

THÈSE

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

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

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique des nouveaux matériaux**

Présentée et Soutenue le : 29 / 05 / 2025

Par :

Yassine EL HADDAD

***Étude du comportement optoélectronique et effet du dopage
dans les boîtes quantiques à base de graphène.***

Devant le JURY :

Rachid AHL LAAMARA	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
Hamid KAIDI	PES	Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation (CRMEF) de Fès-Meknès	Examineur/Rapporteur
Mohamed KHENFOUCH	MCH	Faculté des Sciences Appliquées - Aït Melloul, Université Ibn Zohr de Agadir	Examineur/Rapporteur
El Houssaine El RHALEB	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Mohamed EL-YADRI	PH	École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Rabat, Université Mohammed V de Rabat	Examineur/Rapporteur
Hala OUARRAD	Dr	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invitée
Lalla Btissam DRISSI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directrice de thèse

Année Universitaire : 2024 - 2025

À mes parents et à l'âme de mon cher
grand-père, je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé au sein du Laboratoire de Physique des Hautes Énergies – Modélisation et Simulation (**LPHE-MS**), au département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, avec le concours de l'**Académie Hassan II des Sciences et Techniques** et sous la direction de Madame **Lalla Btissam Drissi**, professeure de l'Enseignement Supérieur (PES) à la Faculté des Sciences de Rabat.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Madame **Lalla Btissam DRISSI**, directrice de cette thèse, pour m'avoir orientée avec rigueur et bienveillance tout au long de mes travaux. Je la remercie vivement pour la confiance qu'elle m'a accordée, l'intérêt qu'elle a portée à mon sujet, ainsi que pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire LPHE-MS. Sa disponibilité, la clarté de ses conseils, son sens de l'écoute et son expertise scientifique ont été d'un soutien inestimable durant toutes les étapes de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur de l'Enseignement Supérieur (PES) à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury et de m'honorer de sa présence lors de cette soutenance. Je le remercie également pour son aide précieuse, sa perspicacité et sa grande rigueur tout au long de l'évaluation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **El Houssaine El RHALEB**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir pris le temps de rapporter mon travail de thèse. Ses observations, ses suggestions et ses remarques constructives ont grandement contribué à l'amélioration de la qualité de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur **Mohamed KHENFOUCH**, Professeur habilité à la Faculté des Sciences Appliquées d'Aït Melloul, Université Ibn Zohr, pour avoir accepté de se déplacer et d'assurer la fonction de rapporteur de ce travail. Ses remarques pertinentes et son implication ont été essentielles pour l'amélioration de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **Hamid KAIDI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur au Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation (CRMEF) de Fès-Meknès, pour avoir accepté de se déplacer et d'assumer la fonction de rapporteur de ce travail. Ses remarques avisées et ses suggestions ont été d'une grande aide pour l'amélioration de ce manuscrit.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Mohamed El-YADRI**, Professeur habilité à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Rabat, Université Mohammed V de Rabat, pour avoir pris le temps de rapporter et d'évaluer mon travail. Ses conseils et ses remarques m'ont été d'une grande aide pour enrichir et améliorer ce manuscrit.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Madame **Hala OUARRAD**, Docteure en Physique de la Faculté des Sciences de Rabat. Sa présence constante à mes côtés et son soutien inébranlable au cours de ces longues années ont été d'une aide précieuse. Elle a été toujours là pour m'écouter, me conseiller et me guider, particulièrement dans les moments les plus difficiles. Je lui suis profondément reconnaissante pour sa bien-

veillance, son encouragement continu et pour les nombreuses ressources bibliographiques qu'elle m'a généreusement partagées.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à mes parents, dont l'amour, le soutien infaillible et les sacrifices ont été une source de motivation constante. Leur encouragement dans les moments les plus difficiles a été un véritable moteur dans l'aboutissement de ce travail. Leur présence et leur soutien ont été essentiels. Je remercie également profondément mes sœurs — Aziza, Fouzia, Halima, Khadija et Wassima — ainsi que ma grand-mère, ainsi que mes oncles Mohamed et Mustafa, pour leur soutien constant, leur patience et leurs encouragements tout au long de cette aventure.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, que ce soit par leur aide, leurs conseils ou leur simple présence.

Merci infiniment ...

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude des boîtes quantiques à base de graphène, en se concentrant sur leurs propriétés optoélectroniques et l'effet du dopage. Nous avons d'abord introduit les outils théoriques nécessaires pour examiner les propriétés optoélectroniques des nanomatériaux, en particulier des boîtes quantiques. Parmi ces outils, nous avons détaillé les approximations de la DFT, l'approximation GW, et l'équation de Bethe-Salpeter. Ensuite, nous avons exploré les propriétés des boîtes quantiques, en particulier celles à base de graphène, en mettant en évidence les facteurs influençant ces propriétés. Les méthodes de fabrication et les applications potentielles de ces nanomatériaux ont également été discutées. Le mécanisme de photoluminescence des boîtes quantiques et les processus photophysiques associés ont été présentés. Enfin, les simulations numériques réalisées ont permis de confirmer que les boîtes quantiques à base de graphène offrent un grand potentiel pour des applications dans des domaines tels que le photovoltaïque et les OLEDs.

Mots-clefs :

Boîtes quantiques, DFT, GW, BSE, GQDs, OLEDs, propriétés optoélectroniques, photovoltaïques

Abstract

This thesis is devoted to the study of graphene-based quantum dots, focusing on their optoelectronic properties and the effect of doping. We first introduced the theoretical tools needed to examine the optoelectronic properties of nanomaterials, in particular quantum dots. Among these tools, we detailed the DFT approximations, the GW approximation, and the Bethe-Salpeter equation. We then explored the properties of quantum dots, in particular those based on graphene, highlighting the factors influencing these properties. Fabrication methods and potential applications of these nanomaterials were also discussed. The photoluminescence mechanism of quantum dots and the associated photophysical processes were presented. Finally, numerical simulations confirmed that graphene-based quantum dots offer great potential for applications in fields such as photovoltaics and OLEDs.

Keywords :

Quantum Dots, DFT, GW, BSE, GQDs, OLEDs, Optoelectronic Properties, photovoltaics..

Liste des abréviations

VDW:	Interaction de Van der Waals
ECP:	Potentiel effectif de cœur
GQDs:	Boîtes quantiques de graphène
EDTA:	Acide éthylène diamine tétraacétique
GW:	Approximation de Green avec fonction d'interaction écrantée (W)
DFT:	Théorie de la fonctionnelle de densité
BSE:	Équation de Bethe-Salpeter
GGA:	Generalized Gradient Approximation
B3LYP:	Fonctionnelle hybride (Becke, Lee, Yang, Parr)
PBE0:	Fonctionnelle hybride PBE avec 25% d'échange exact
VASP:	Vienna Ab initio Simulation Package
NWChem:	Logiciel de chimie computationnelle
ORCA:	Logiciel de chimie quantique
ABINIT:	Logiciel de chimie quantique open-source
CP2K:	Logiciel de simulation moléculaire
MBPT:	Théorie des perturbations à plusieurs corps
OLED:	Diode électroluminescente organique
ADN:	Acide désoxyribonucléique
DSGQDs:	GQDs en forme de diamant
LDA:	Approximation de la densité locale
QMC:	Monte Carlo quantique
LSDA:	Local Spin Density Approximation
GEA:	Approximation d'expansion par gradient
LSDA+U:	Méta-GGA + U
Σ:	Self-énergie
LED:	Diode électroluminescente
TADF:	Luminescence retardée activée thermiquement
BQ:	Boîte quantique
NIR:	Infrarouge proche
MIR:	Moyen infrarouge
MOS:	Metal-Oxide-Semiconductor
DOS:	Densité d'états
PL:	Photoluminescence

ROS: Espèces réactives de l'oxygène
MTT: Test de viabilité cellulaire
LDH: Cytotoxicité cellulaire
ATP: Adénosine triphosphate
GO: Oxyde de graphène
RBCs: Globules rouges (Red Blood Cells)
HOMO: Orbital moléculaire remplie la plus haute
LUMO: Orbital moléculaire vacante la plus basse
HOMO–LUMO: Écart énergétique entre HOMO et LUMO
ZZ: Bords en zigzag
ARM: Bords armchair
RPA: Random Phase Approximation
QP: Correction quasi-particulaire
NUV: Ultraviolet proche
FRET: Transfert d'énergie par résonance de fluorescence
VIH: Virus de l'immunodéficience humaine
DNAs: ADN simple brin
M-GQDs: GQDs greffés avec des groupes amines/amides
 γ -GQDs: GQDs gamma
C-GQDs: GQDs de type C
B-GQDs: GQDs de type B
DHR: Dihydrorhodamine 123 (colorant redox sensible)
DCFDA: Dichlorofluorescéine diacétate
CEO: Cétone époxyde
GNPs: Nanorubans de graphène (Graphene Nanoplatelets)
MAHS: Méthode hydrothermale assistée par micro-ondes
DMF: Diméthylformamide
HBC: Hexa-peri-hexabenzocoronène
OLEDs: Diodes électroluminescentes organiques (pluriel)

Liste des figures

1.1	Représentation schématique des principes de la spectroscopie de photoémission directe et inverse.	35
1.2	Un trou de Coulomb autour d'un électron se manifeste comme une quasi-particule unique. Les interactions entre ces quasi-particules sont influencées par une interaction écrantée W , en contraste avec l'interaction de Coulomb forte ν observée entre les électrons [70].	36
1.3	Lorsqu'un trou de Coulomb se forme autour d'un électron à la position r , il influence le potentiel de Coulomb v de cet électron. Cela conduit à la définition de l'interaction Coulombienne écrantée W , qui combine le potentiel de l'électron libre et celui de son nuage électronique. L'entité formée par l'électron et son nuage est souvent appelée "quasi-particule. [70]	39
1.4	Représentation schématique du pentagone de Hedin [74].	41
2.1	Diagramme des bandes d'énergie : a) conducteur, b) isolant, et c) semi-conducteur. [86]	45
2.2	(a) Illustration d'une transition électronique induite par photon à travers la bande interdite d'un semi-conducteur ; représentation de la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour un semi-conducteur à gap direct ; et (c) pour un semi-conducteur à bande interdite indirecte [75].	50
2.3	(a) Transfert électronique depuis le niveau d'énergie le plus bas de la bande de valence vers la bande de conduction dans un semiconducteur à bande interdite directe, déclenché par l'absorption d'un photon γ . (b) Transferts électroniques dans un semiconducteur à bande interdite indirecte, induits par l'absorption d'un photon γ et absorption ou émission simultanée d'un phonon Γ [75].	51
2.4	Représentation graphique des deux types d'excitons [?].	55
2.5	Représentation schématique des états singulet et triplet [80]	62
2.6	Diagramme de Jablonski partiel illustrant l'absorption, la fluorescence, la phosphorescence et la fluorescence retardée. [23]	63
2.7	Diagrammes de niveaux d'énergie illustrant divers processus photophysiques, basés sur le calcul de Δ_{S-T} entre les énergies des états excités du singulet le plus bas (E_{S1}) et du triplet (E_{T1}). F représente la fluorescence, P la phosphorescence, DF la fluorescence retardée, TADF la fluorescence retardée activée thermiquement, TTA l'annihilation triplet-triplet, et SF la fission singulet. Les transitions et émissions à faible intensité sont indiquées en pointillé. [84].	71
3.1	Formes de points quantiques considérées [112]	74
3.2	Figure : Formes de points quantiques considérées [112]	81

3.3	Figure : Le diagramme illustre les bandes d'énergie d'une boîte quantique semi-conductrice possédant une bande interdite directe E_{g2} , insérée dans une matrice caractérisée par une bande interdite plus étendue E_{g1} . On y distingue plusieurs paramètres importants : la largeur du puits quantique L , les hauteurs des barrières de confinement pour les électrons ΔE_C et pour les trous ΔE_V , ainsi que les niveaux d'énergie de confinement des électrons E_e et des trous E_h , définis par rapport aux bords des bandes respectives. La fréquence ν_0 correspond à la transition optique la plus basse en énergie qui peut être observée dans cette structure. [168]	83
3.4	Figure : Spectre de luminescence d'une structure à boîtes quantiques In-As/GaAs à basse température [169].	84
3.5	Représentation des spectres d'absorption de divers GQDs en fonction de leur taille. [263]	92
3.6	Relation entre la longueur d'onde d'émission (en nm), calculée à l'aide de la méthode TDDFT dans le vide, et le diamètre des GQDs. La ligne pleine illustre un ajustement linéaire pour les GQDs ayant des bords de type zigzag (G1-G6). [264]	93
3.7	(a-f) Spectres d'absorption obtenus aux niveaux GW + RPA (sans prise en compte de l'interaction électron-trou) et GW + BSE (en tenant compte de l'interaction électron-trou). [265]	94
3.8	Configurations de deux GQDs présentant des géométries différentes : (d) une structure rectangulaire et (e) une structure triangulaire. [264]	95
3.9	Structures des GQDs. Les atomes de carbone et d'hydrogène sont représentés en jaune et en cyan, respectivement. Les annotations "AM" ou "ZZ" indiquent le type de bord, tandis que le chiffre associé spécifie le nombre d'anneaux aromatiques présents dans le GQD. Les flèches sur le GQD AM-31 indiquent la direction de polarisation de la lumière incidente. [265]	96
3.10	a) Spectre d'émission des GQDs oxydés (G4) en fonction de la densité des groupes fonctionnels -OH et -COOH. Les images (b) et (c) montrent G4 avec des défauts simples et doubles de vacance, respectivement, illustrant l'impact de ces défauts sur les propriétés optiques des GQDs.	97
3.11	La figure présente les structures atomiques de GQDs dont les bords ont été modifiés par l'ajout de différents groupements chimiques, notamment H, CH ₃ , OH et COOH. Chaque type d'atome est représenté par une couleur spécifique pour faciliter l'interprétation : les atomes de carbone sont figurés en jaune, ceux d'hydrogène en violet et ceux d'oxygène en rouge. Cette codification visuelle permet de localiser clairement les sites de fonctionnalisation sur les contours des nanostructures. [9]	98
3.12	Répartition de la densité de charge électronique aux niveaux HOMO et LUMO des CQDs fonctionnalisés sur les bords. [9]	99
3.13	Spectres d'absorption des CQDs calculés avec les niveaux de théorie BSE-GW et RPA-GW. [9]	99
3.14	(a) Localisation des groupes fonctionnels sur les bords des GQDs et (b) sur la surface des GQDs, indiquée par des cercles rouges. Les atomes d'hydrogène marqués sont substitués par divers groupes fonctionnels, tandis que les atomes de carbone marqués sont liés à ces groupes. (c)-(d) Spectres d'absorption calculés pour les GQDs avec différents types et quantités de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. [267]	101

3.15	Représentation schématique d'une stratégie universelle d'immunosensibilisation basée sur la régulation de l'interaction entre le graphène (Gr) et les points quantiques de graphène (GQDs). [268]	102
3.16	Illustre l'évaluation de la toxicité cellulaire et l'imagerie des cellules avec les GQDs. (a) Présente l'effet des GQDs sur la viabilité des cellules MG-63. Les images (b)-(d) montrent les cellules après lavage sous champ clair, avec des excitations respectivement à 405 nm et 488 nm. [281].	105
3.17	Un mécanisme illustrant la stabilisation et la formation de la structure du motif i par l'intermédiaire des GQDs est proposé. La structure repliée du motif i provient des données du fichier PDB (ID : 1EL2). Les cytosines sont colorées en rose, les thymines en bleu, et les adénosines en rouge. Dans les GQDs, les sphères rouges symbolisent les atomes d'oxygène, tandis que les sphères grises représentent les atomes de carbone. [285]	106
4.1	Présente les différentes formes allotropiques du carbone : (a) Diamant : structure cristalline tétraédrique, extrêmement dure. (b) Graphite : feuillets de carbone hexagonaux, bon conducteur, utilisé comme lubrifiant. (c) Fullerène C_{60} : molécule sphérique composée de 60 atomes de carbone. (d) Nanotube de carbone : cylindre creux de graphène, solide et conducteur. (e) Graphène : plan unique de feuillets hexagonaux, excellent conducteur et résistant. [85]	109
4.2	Illustre un atome de carbone en hybridation sp^2 . Les trois orbitales hybrides sp^2 sont alignées dans le même plan, formant un angle de 120° entre elles. L'orbitale p_z reste perpendiculaire à ce plan [85].	111
4.3	Diagramme d'orbitale moléculaire illustrant la formation de la liaison σ et le recouvrement latéral π dans une liaison sp^2 du carbone [87].	112
4.4	Le réseau direct et réciproque du graphène est illustré ici. Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ définissent le réseau direct. Leur rôle est essentiel pour comprendre les propriétés électroniques et structurales distinctives du graphène [91].	113
4.5	(a) montre la structure de bande du graphène, tandis que (b) illustre un zoom sur les points K ou K', mettant en évidence le comportement de Dirac caractéristique [90].	114
4.6	(a) Représentation cristallographique d'un ruban avec structure "armchair". (b) Représentation cristallographique d'un ruban avec structure "zigzag". Les atomes distincts de la cellule unitaire sont marqués comme A et B. [219]	115
4.7	Schéma d'un nanoruban "armchair" mettant en évidence les deux sous-réseaux A et B. La largeur du ruban est caractérisée par le paramètre N , avec N atomes appartenant aux types A et B dans chaque cellule unitaire. Les frontières du potentiel carré sont positionnées aux indices $j = 0$ et $j = n + 1$. [220]	116
4.8	Représentation de la structure de bande électronique pour un nanoruban de type "armchair" avec des largeurs variées : (a) $N = 6$, (b) $N = 7$, (c) $N = 8$. [220]	117
4.9	Relations de dispersion électronique $E(k)$ pour des nanorubans de type zigzag avec des largeurs distinctes : (a) $N = 4$, (b) $N = 5$, (c) $N = 30$. [91]	118

4.10	Distribution de la densité de charge pour les états de bord d'un feuillet de graphène semi-infini présentant des bords de type zigzag, pour différentes valeurs du vecteur d'onde : (a) $k = \pi$, (b) $k = 8\pi/9$, (c) $k = 7\pi/9$, et (d) $k = 2\pi/3$. La densité de charge est représentée proportionnellement au rayon du cercle. [222]	119
4.11	Transformation des feuilles de graphène en GQDs par oxydation, suivie de fragmentation lors de la réduction. [251]	122
4.12	Représentation schématique de la conversion de l'HBC en GQDs. [258]	124
4.13	Spectres d'absorption des GQDs dopés avec différentes configurations de hétéroatomes : (a) surface plane (type-I), (b) bord avec anneau hexagonal (type-II), (c) anneau pentagonal (type-III). Les atomes de carbone sont remplacés par des hétéroatomes (N/B/P/S). (d) Écart HOMO-LUMO pour les GQDs avec divers dopants et positions. [266]	127
4.14	Structures de GQD dopées avec $X = B, N, P, O$ et hétéroatomes dans trois positions. (a) Position X-EDG1, (b) Position X-EDG2 et (c) Position X-SURF.	129
4.15	Distribution de la densité de charge électronique du HOMO et du LUMO de (a) les DSGQDs purs, et (b-f) les DSGQDs dopés avec $X = B, N, P, O$ ou S [6].	135
4.16	Spectres d'absorption optique des structures pures et dopées par hétéroatomes avec $X = B, N, O, P$ ou S, au niveau GW + BSE [6].	138
4.17	Structures des GQDs étudiées : (a) GQD pur avec géométrie optimisée, et (b, c, d, e, f, g) GQD dopé avec des anneaux de Morpholine, Oxazole et Thiazole [7].	140
4.18	Distribution de la densité de charge des niveaux HOMO et LUMO des GQDs purs et dopés [7].	146
4.19	Spectres d'absorption optique des GQDs purs et dopés calculés avec la méthode GW+BSE [7].	148
4.20	Spectre d'absorption des GQDs employés comme agents sensibilisateurs dans les cellules solaires nanocristallines [296].	152

Liste des tableaux

3.1	Taille latérale, largeur de la bande HOMO-LUMO aux niveaux LDA et GW, énergie de liaison, rayon, et séparation singulet-triplet de l'exciton brillant Ex	95
4.1	Les longueurs des liaisons en Å (C–O, C–B, C–N, C–P et C–S) [6].	131
4.2	Les angles de liaison (en °) des systèmes C–X–C (où X = O, B, N, P et S) [6].	131
4.3	Les valeurs de l'énergie de cohésion E_{coh} des systèmes étudiés (en eV) [6].	131
4.4	Global reactivity descriptors : hardness η , chemical potential μ and electrophilicity ω , as well as gap energy E_g^{GGA} and E_g^{GW} at DFT and GW level, respectively, first bright exciton binding energy E_b^X , optical gap E_{opt}^X , and the singlet–triplet energy splitting $\Delta E_{\text{S-T}}^X$. All the energies are in eV. [6]	133
4.5	Transfert de charge de Bader pour le dopant $X = \text{B, N, P, O ou S}$; (+) indique une perte d'électron et (–) un gain d'électron.	136
4.6	Les longueurs des liaisons en Å (C–O, N–C et S–C) [7].	141
4.7	Les angles de liaison (en °) de C–X–C, où X = O, N ou S [7].	142
4.8	Les valeurs calculées comprennent la dureté chimique (η), le potentiel chimique (μ), l'indice électrophile (ω), les structures, l'énergie cohésive (E_{coh}), l'énergie du plus haut niveau occupé (E_{HOMO}) et l'énergie du plus bas niveau inoccupé (E_{LUMO}). Toutes les énergies sont exprimées en électronvolts (eV) [7].	143
4.9	Les valeurs calculées comprennent : le gap HOMO–LUMO obtenu par GGA-DFT et GW, respectivement E_g^{GGA} et E_g^{GW} ; l'énergie de liaison de l'exciton brillant E_b^X ; le gap optique E_{opt}^X ; la séparation énergétique singulet–triplet $\Delta E_{\text{S-T}}^X$; et le rapport énergétique entre le premier état excité triplet et singlet $\frac{E_{T_1}}{E_{S_1}}$. Toutes les énergies sont exprimées en électronvolts (eV) [7].	145

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	iii
Résumé	vi
Abstract	viii
Liste des abréviations	x
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xvi
Table des matières	xvii
Introduction générale	1
Contributions de la thèse	6
1 Généralités sur les méthodes de simulation numériques des problèmes à plusieurs corps	7
1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger	7
1.1.1 Interaction Coulombienne	7
1.1.2 Équation de Schrödinger	9
1.1.3 Approximation Born-Oppenheimer	10
1.1.4 Approximation Hartree-Fock	11
1.2 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
1.2.1 Principe de la DFT	14
1.2.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	16
1.2.3 Méthode de Kohn-Sham	19
1.2.4 Approximations de la DFT	20
1.3 Théorie des perturbations à N-corps	28
1.3.1 Théorie de la fonction de Green	29
1.3.2 Équation de Dyson	32
1.3.3 Équation de Lippmann-Schwinger	33
1.3.4 Approximation GW	34
1.4 Conclusion	43
2 Effets excitoniques et Mécanisme de Photoluminescence	44
2.1 Propriétés opto-électroniques	44
2.1.1 Propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs	44

2.1.2	Absorption et Émission Optique	46
2.1.3	Influence des excitons sur les propriétés optiques	48
2.2	Effets excitoniques	49
2.2.1	Processus optiques	49
2.2.2	Excitons	53
2.2.3	Équation de Bethe-Salpeter (BSE)	55
2.3	Mécanisme de Photoluminescence	60
2.3.1	État singulet et état triplet	60
2.3.2	Diagramme de Jablonski	62
2.3.3	Énergie du splitting singulet-triplet	65
2.4	Conclusion	71
3	Boîtes Quantiques (BQs)	72
3.1	Généralités sur les BQs	72
3.1.1	Types de BQ	72
3.1.2	Effet de confinement quantique dans les BQs	80
3.1.3	Propriétés des BQs	82
3.2	Les facteurs influençant les BQs	90
3.2.1	Effet de la taille, des défauts et de la forme	90
3.2.2	Configuration des bords	94
3.2.3	Effet de la fonctionnalisation chimique	95
3.3	Domaine d'applications des BQs	102
3.3.1	Biodétection	102
3.3.2	Bioimagerie	103
3.3.3	GQD, ADN et Oligonucléotides	104
3.4	Conclusion	107
4	Boîtes quantiques de graphène (GQDs)	108
4.1	Du graphène aux GQDs	108
4.1.1	Réseau hexagonal de graphène	108
4.1.2	Dérivées du graphène	114
4.1.3	Synthèse des GQDs	120
4.2	Première contribution : Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots	124
4.2.1	Effet des hétéroatomes dans les GQDs	124
4.2.2	Études structurelles et stabilité énergétique	128
4.2.3	Comportement optoélectronique	132
4.3	Deuxième contribution : Underlying mechanism of hetero ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications	139
4.3.1	GQDs dopés par hétérocycle	139
4.3.2	Réponse électronique et comportement optique	144
4.3.3	Domaines d'applications	149
4.4	Conclusion	152
	Conclusion Générale	154
	Bibliographie	156
	Annexes	173

Annexe I : Contribution I	174
Annexe II : Contribution II	186

Introduction générale

Le graphène, un matériau bidimensionnel constitué d'une seule couche d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal, a captivé l'intérêt depuis sa découverte en 2004 grâce à ses propriétés exceptionnelles [1]. Ces propriétés incluent une conductivité thermique élevée [2], une mobilité des porteurs de charge atteignant $200\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$ [3], une conductivité électrique remarquable, une grande résistance mécanique [4] et une transparence optique [5]. Ces caractéristiques en font un candidat idéal pour des applications variées, telles que les dispositifs optoélectroniques, l'électronique avancée, et les matériaux composites [6–9]. Cependant, des défis subsistent pour une utilisation optimale du graphène [6–8]. La production en grande quantité reste un obstacle majeur. Malgré les avancées dans les méthodes de fabrication du graphène, certaines techniques comme la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'exfoliation mécanique demeurent coûteuses ou inadaptées à une production de masse [10–12]. La CVD, bien qu'efficace pour obtenir de grandes surfaces, reste difficile à adapter à l'échelle industrielle, tandis que l'exfoliation produit des échantillons de dimensions limitées. Par ailleurs, l'absence de bande interdite dans le graphène entrave son intégration dans des dispositifs électroniques, et sa faible absorption optique limite ses performances dans les technologies optoélectroniques [8, 13, 14]. Des défauts structuraux et la présence d'impuretés peuvent également détériorer ses propriétés intrinsèques [15].

Pour dépasser ces contraintes, la recherche s'oriente vers des procédés de synthèse plus accessibles et plus efficaces. L'amélioration des méthodes CVD, le développement de traitements chimiques plus performants, ainsi que l'optimisation des procédés d'exfoliation et de transfert figurent parmi les axes explorés [16, 17]. En parallèle, des approches comme la fonctionnalisation de surface par des groupes chimiques (COOH , OH , CH_3) ou le dopage par hétéroatomes (N, B, S) sont mises en œuvre pour moduler les propriétés du graphène [15, 18]. Enfin, des techniques telles que le dépôt en couches minces ou l'impression sont étudiées pour favoriser son intégration dans des dispositifs complexes [19, 20]. Les dérivés du graphène sont également considérés comme des solutions particulièrement prometteuses pour surmonter les limitations du graphène et le rendre adaptable à une large gamme d'applications potentielles. Les nanorubans de graphène [21], les oxydes de graphène [22] et le graphane [23] possèdent des propriétés distinctes et offrent une variété d'applications.

Les nanorubans de graphène sont des bandes étroites de graphène, souvent de quelques nanomètres de largeur [21]. Leur confinement spatial et les effets de leurs bords influencent leurs propriétés électroniques, permettant des variations dans la bande interdite, essentielles pour des applications en nanoélectronique. Ils sont utilisés pour créer des transistors à l'échelle nanométrique avec des performances optimisées. En optique, leur taille et leur structure sont modulables pour des dispositifs comme les capteurs et les détecteurs de lumière. Les caractéristiques des bords, qu'ils soient zigzag ou armchair, jouent également un rôle dans leurs propriétés électroniques et leur réactivité chimique.

Les oxydes de graphène [22], dérivés du graphène par un processus d'oxydation, présentent des propriétés chimiques distinctes. Leur grande surface spécifique et leur capacité à interagir avec les ions les rendent particulièrement efficaces pour les applications de stockage

d'énergie. Ces caractéristiques les rendent très utiles dans les supercondensateurs et les batteries, où ils améliorent la performance et la capacité de stockage. Ainsi, les oxydes de graphène sont essentiels pour des technologies nécessitant une haute capacité énergétique [23].

Le graphane [23] est un matériau dérivé du graphène, dans lequel chaque atome de carbone est lié à un atome d'hydrogène, formant une structure saturée. Cette modification induit une bande interdite dans le spectre électronique du graphane, contrairement au graphène. Cette bande interdite confère au graphane des propriétés semiconductrices, le rendant particulièrement intéressant pour des applications dans les dispositifs électroniques. Grâce à ces caractéristiques uniques, le graphane présente un potentiel notable pour divers domaines de la technologie avancée, notamment dans la fabrication de composants électroniques et de matériaux semi-conducteurs [23].

Après avoir exploré les propriétés du graphène et de ses dérivés, nous nous tournons maintenant vers les boîtes quantiques de graphène (GQDs), des structures nanométriques issues du graphène. Les GQDs sont des nanoparticules de graphène avec des dimensions typiquement inférieures à 20 nanomètres [6–9]. Cette réduction à une échelle nanométrique induit des effets quantiques notables, notamment un confinement des électrons dans toutes les dimensions, ce qui modifie leurs propriétés électroniques et optiques [6–9, 24]. Optiquement, les GQDs affichent une photoluminescence intense et des caractéristiques de fluorescence qui peuvent être ajustées en fonction de leur taille et de leur structure [9, 25]. Sur le plan électronique, leurs propriétés peuvent être modulées par divers paramètres, offrant une grande flexibilité pour les applications [6–9, 26]. Thermiquement, les GQDs présentent une bonne conductivité thermique [27, 28]. Les effets quantiques créent des niveaux d'énergie distincts, ouvrant des perspectives intéressantes en optoélectronique et en détection [29]. Comparés aux points quantiques semi-conducteurs, les GQDs sont souvent non toxiques et plus stables, ce qui les rend adaptés à une variété d'applications avec un risque réduit de toxicité et de problèmes de stabilité.

Les techniques de synthèse des GQDs se divisent en deux grandes catégories : les méthodes descendantes (top-down) et ascendantes (bottom-up). Les approches top-down fragmentent des matériaux plus grands comme le charbon, le graphène, le graphite, les nanotubes de carbone et l'oxyde de graphène en particules plus petites. Les techniques utilisées comprennent le traitement hydrothermal/solvothermal, l'oxydation chimique, l'exfoliation électrochimique, l'irradiation par micro-ondes, l'oxydation par plasma et l'ultrasonication.

Bien que ces méthodes soient efficaces pour réduire la taille des matériaux, elles manquent de sélectivité, entraînant des variations dans la taille et la forme des GQDs, ce qui peut influencer leurs propriétés et applications [30, 31]. En revanche, les approches bottom-up synthétisent les GQDs à partir de molécules plus petites, offrant un contrôle plus précis de leur taille et morphologie. Cette méthode est avantageuse en raison de la disponibilité des matières premières et de son faible coût. Les matières premières incluent des ressources naturelles telles que le lait naturel, l'extrait de feuille de neem et la poudre de café, ainsi que des composés organiques comme le glucose, le fructose et l'acide citrique. Des produits synthétiques comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) sont également utilisés. L'irradiation hydrothermale et par micro-ondes est couramment employée pour garantir une production précise et reproductible des GQDs [23, 32].

Pour analyser le comportement des GQDs et les adapter à des applications spécifiques, il est crucial d'examiner leurs propriétés structurales, optoélectroniques et photoluminescentes. Cela nécessite l'emploi de méthodes théoriques et computationnelles basées sur

la mécanique quantique, telles que les approches *ab initio*. Ces techniques fournissent des outils avancés pour étudier en détail la structure et les caractéristiques des systèmes moléculaires et matériels. Parmi ces méthodes, la fonctionnelle de densité (DFT) est particulièrement prisée pour sa capacité à offrir une description détaillée de l'état fondamental des systèmes en se fondant sur la densité électronique, permettant ainsi d'identifier les configurations énergétiques les plus stables.

Toutefois, étant principalement axée sur l'état fondamental, la DFT ne prend pas en compte directement les propriétés des états excités. Cela peut conduire à une sous-estimation des caractéristiques telles que les énergies d'excitation et les transitions optiques, ce qui peut nécessiter l'utilisation d'approches complémentaires pour obtenir une vue plus complète des états excités. Pour surmonter les limitations de la DFT et améliorer la précision des résultats, il est essentiel d'intégrer les propriétés des états excités. Dans ce contexte, l'approximation GW se révèle être une méthode efficace, car elle prend en compte les effets de corrélation électronique et permet d'explorer les caractéristiques des états excités, qui ne sont pas entièrement couvertes par la DFT. L'approche GW combine la fonction de Green (G) avec l'approximation de l'interaction coulombienne écrantée (W) pour ajuster les énergies des états électroniques. Cette méthode corrige les limites de la DFT en fournissant une description plus précise des états excités et des énergies de bande [6–9, 33, 34].

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'excitation impliquant électrons et trous, une approche théorique connue sous le nom d'équation de Bethe-Salpeter (BSE) a été proposée en 1951. Cette méthode s'est imposée comme un outil puissant pour étudier les propriétés optiques des matériaux, notamment en ce qui concerne la formation des excitons. Contrairement à la DFT, qui décrit essentiellement l'état fondamental, la BSE prend en compte les interactions corrélées entre les porteurs de charge excités, ce qui permet d'accéder à une description plus fidèle des réponses optoélectroniques. Son application aux GQDs permet d'examiner avec précision les spectres d'absorption et les niveaux d'énergie associés aux excitations. En couplant les résultats issus de la DFT avec ceux obtenus via la BSE, on parvient à une modélisation plus complète des propriétés électroniques et optiques de ces nanostructures [35–37].

Cette thèse se concentre sur l'étude approfondie des propriétés remarquables des GQDs dopés avec des éléments tels que l'azote, le bore, le soufre, l'oxygène et le phosphore. En utilisant des simulations numériques basées sur des méthodes *ab initio*, ce travail explore en détail les caractéristiques structurales, chimiques, optoélectroniques et photoluminescentes de ces GQDs. Les résultats obtenus sont comparés à d'autres recherches théoriques et expérimentales, dans l'objectif de mettre en évidence les applications potentielles de ces matériaux, notamment dans les systèmes photovoltaïques, les panneaux solaires et les OLEDs. Cette thèse est organisée en quatre chapitres, chacun traitant d'aspects spécifiques des GQDs et de leurs propriétés.

Le premier chapitre se concentre sur l'examen des techniques *ab initio* qui sont employées pour analyser les caractéristiques physiques des substances. Il traite des difficultés liées à la résolution de l'équation de Schrödinger dans un système composé de plusieurs particules, ainsi que des méthodes qui peuvent simplifier ce problème, telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, ces techniques présentent des inconvénients, surtout en ce qui concerne la représentation des interactions entre les électrons. C'est pour cela que nous appliquons la méthode de la DFT et l'approximation GW, qui affinent la représentation des interactions électroniques et des excitations, ce qui permet d'améliorer la précision des résultats pour les propriétés électroniques des

matériaux.

Le deuxième chapitre se penche sur les propriétés optiques des nanomatériaux, en se concentrant sur les effets des excitons et les mécanismes de photoluminescence. Nous étudions la manière dont ces matériaux réagissent à la lumière par des actions d'absorption et d'émission, et nous examinons comment les excitons affectent les caractéristiques optiques des matériaux. Ce chapitre explique aussi l'utilisation plus détaillée de l'équation de BSE, qui permet d'analyser les états excités et les quasiparticules, offrant une meilleure compréhension des mécanismes de relaxation, tant radiatifs que non radiatifs, dans les processus de photoluminescence.

Le chapitre 3 se focalise sur l'étude des boîtes quantiques (BQs), en introduisant leurs caractéristiques essentielles, leurs diverses formes et leur composition chimique. L'effet du confinement quantique, crucial pour modifier les propriétés électroniques des BQs, est détaillé, avec une explication de son impact sur la largeur de bande interdite et la dynamique des excitons. Ce chapitre examine également les propriétés des BQs sous plusieurs aspects, notamment leur comportement optique, thermique et physico-chimique, en soulignant l'importance des facteurs tels que la taille, la forme, les défauts et la fonctionnalisation chimique sur leurs performances. Enfin, une attention particulière est portée sur les applications potentielles des BQs dans des domaines comme la biodétection, la bioimagerie et les interactions moléculaires avec l'ADN, avec un accent sur leur utilisation dans des applications biotechnologiques et médicales.

Le chapitre 4 se concentre sur l'analyse des GQDs, en présentant leur développement à partir du graphène classique tout en soulignant leurs caractéristiques distinctives. Nous examinons les différentes approches pour synthétiser les GQDs, qui se divisent en méthodes descendantes et ascendantes, ainsi que les éléments qui affectent leurs propriétés, tels que la taille, la forme, les imperfections, le dopage et la fonctionnalisation chimique. Pour finir, ce chapitre aborde les diverses applications possibles des GQDs dans plusieurs domaines, y compris la bioimagerie, les technologies de l'énergie et l'optoélectronique, tout en examinant leur toxicité, un facteur essentiel pour leur utilisation dans les secteurs biotechnologiques et médicaux.

La première contribution explore les propriétés optoélectroniques et photoluminescentes des boîtes quantiques de graphène en forme de diamant (DSGQDs) dans le but de les rendre adaptés aux cellules solaires et aux dispositifs photovoltaïques. À l'aide de la DFT et d'études sur les effets de nombreux corps, nous analysons comment le dopage avec les hétéroatomes N, B, O, P et S influence les DSGQDs. Ce dopage est examiné dans trois positions spécifiques : le bord en zigzag, le coin en fauteuil et la surface, pour identifier les configurations les plus prometteuses et appropriées.

La deuxième contribution explore en profondeur les propriétés électroniques et optiques des boîtes quantiques de graphène dopés avec des anneaux hétéroatomiques. Elle utilise une approche combinant la théorie fonctionnelle de la densité et les méthodes de perturbation à plusieurs corps pour examiner un nouveau mécanisme de dopage. Ce mécanisme se concentre sur l'effet de différents types et positions des anneaux dopants, notamment les anneaux morpholine, oxazole et thiazole.

Liste de contributions et communications

Au cours de ces années de recherche et de travail intensif, nous avons produit trois contributions sur la simulation des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence des GQDs. Deux de ces contributions ont été publiées, tandis qu'une est encore en cours de soumission. De plus, nous avons participé à plusieurs activités scientifiques nationales et

internationales, à travers des communications orales et des présentations par posters. La liste des contributions et communications est présentée ci-dessous.

Contributions de la thèse

- ✎ Y. El Haddad, H. Ouarrad, and L. B. Drissi. "Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots." *RSC Advances* **14**(18), 12639–12649 (2024).
- ✎ Y. El Haddad, H. Ouarrad, and L. B. Drissi. "Underlying mechanism of hetero-ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications." *Optical and Quantum Electronics* **56**(6), 966 (2024).

Communications et posters

- ✎ **Présentation orale** : Aperçu du comportement optoélectronique des GQDs en forme de diamant dopés par des hétéroatomes, aux Doctoriales 2024, du 1^{er} au 7 juillet 2024 à la Faculté des sciences de Rabat.
- ✎ **Poster** : Mécanisme sous-jacent du dopage hétérocyclique des GQDs pour les applications OLED, photovoltaïques et nanomédicales, au workshop international intitulé « Intelligence artificielle et matériaux avancés pour l'énergie verte et l'environnement durable », tenu les mardi 11 et mercredi 12 juin 2024 à Rabat.
- ✎ **Poster** : Les cellules solaires à points quantiques, lors des JNDJC-2023, organisées par le Collège des sciences physiques et chimiques de l'Académie Hassan II des sciences et techniques, en collaboration avec le Centre national pour la recherche scientifique et technique, la Faculté des sciences de Rabat, et en partenariat avec le Réseau national des jeunes chercheurs en sciences (point focal FSR-UM5), les 21 et 22 juillet 2023 à la Faculté des sciences de Rabat.
- ✎ **Présentation orale** : Effet du dopage sur les propriétés électroniques et optiques des boîtes quantiques à base de graphène, lors des Doctorat Days du Centre for Doctoral Studies in Science and Technology, du 15 au 20 mai 2023.
- ✎ **Poster** : Propriétés électroniques et optiques accordables des points quantiques de graphène, lors des JNDJC-2022, organisées par le Collège des sciences physiques et chimiques de l'Académie Hassan II des sciences et techniques, en collaboration avec la Faculté des sciences de Rabat, et en partenariat avec le Réseau national des jeunes chercheurs en sciences (point focal FSR-UM5), du 24 au 26 novembre 2022 à la Faculté des sciences de Rabat.

Chapitre 1

Généralités sur les méthodes de simulation numériques des problèmes à plusieurs corps

L'équation de Schrödinger est un élément fondamental de la mécanique quantique, car elle régit le comportement des systèmes quantiques en fonction du temps. Elle peut être appliquée à l'étude des particules subatomiques, des atomes, des molécules et de systèmes plus complexes. Cependant, sa résolution précise pour les propriétés électroniques reste très difficile en raison de la complexité des interactions entre les électrons et du vaste espace de configuration. Pour résoudre ce problème, diverses approches théoriques et numériques ont été développées pour modéliser les corrélations électroniques avec une plus grande précision. Parmi celles-ci, les méthodes *ab initio* se distinguent par le fait qu'elles s'appuient uniquement sur les lois fondamentales de la physique quantique, sans utiliser de paramètres empiriques.

La théorie de la DFT est largement utilisée comme méthode *ab initio* pour décrire les propriétés de l'état fondamental sur la base de la densité électronique. Malgré son succès, la DFT a des limites connues, notamment la sous-estimation fréquente des largeurs de bandes interdites dans les semi-conducteurs et les isolants. Cette lacune est principalement due aux approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Cette limitation a conduit au développement de méthodes plus sophistiquées, telles que la théorie des perturbations à corps multiples, afin d'améliorer la précision des prédictions de la structure électronique. Dans ce chapitre, nous décrivons les principes théoriques de la DFT et ses principales approximations, notamment l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et les fonctionnelles hybrides.

Nous explorons également l'approximation GW, une approche raffinée dérivée de la théorie des perturbations à corps multiples et basée sur les équations d'Hedin. Cette méthode introduit des corrections cruciales pour les interactions électroniques à courte portée, améliorant ainsi la précision des propriétés électroniques calculées. Contrairement aux fonctionnelles DFT conventionnelles, l'approximation GW ajuste les niveaux d'énergie électroniques en incorporant des effets de corrélation plus détaillés, fournissant ainsi une représentation plus précise de la structure électronique des matériaux étudiés.

1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

1.1.1 Interaction Coulombienne

L'interaction de Coulomb représente l'une des forces fondamentales de la physique quantique et joue un rôle central dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour les

systèmes atomiques et moléculaires. Elle rend compte de la force électrostatique agissant entre les particules chargées, telles que les électrons et les noyaux.

La force électrostatique agissant entre deux charges ponctuelles est régie par la loi de Coulomb, dont l'expression s'écrit comme suit : [38]

$$F = \frac{k_e \cdot |q_1 \cdot q_2|}{r^2} \quad (1.1)$$

où

- F est la force d'interaction entre les deux particules,
- k est la constante de Coulomb ($8.9875517923 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$ dans le vide),
- q_1 et q_2 sont les charges des deux particules (en coulombs),
- r est la distance entre les deux charges (en mètres).

Dans le cas des électrons, qui sont tous deux chargés négativement, les charges q_1 et q_2 sont égales à la charge de l'électron ($-e$), où e est la charge élémentaire. Ainsi, la formule pour l'interaction coulombienne entre deux électrons devient :

$$F = \frac{k \cdot e^2}{r^2} \quad (1.2)$$

Cette expression quantifie la force d'interaction électrostatique entre deux électrons en fonction de leur distance r .

La force d'interaction coulombienne entre un électron et un noyau atomique peut être exprimée mathématiquement à l'aide de la loi de Coulomb :

$$F = \frac{k \cdot |q_e \cdot q_{\text{noyau}}|}{r^2} \quad (1.3)$$

où :

- F est la force d'interaction entre l'électron et le noyau,
- k est la constante de Coulomb ($8.9875517923 \times 10^9 \text{ N m}^2/\text{C}^2$ dans le vide),
- q_e est la charge de l'électron,
- q_{noyau} est la charge du noyau,
- r est la distance entre l'électron et le noyau.

Dans cette formule, q_e est négatif (la charge de l'électron est négative), tandis que q_{noyau} est positif (la charge du noyau est positive). La force est attractive car l'électron est attiré vers le noyau en raison de leurs charges opposées. La distance r est la distance séparant l'électron du noyau.

L'interaction coulombienne entre deux noyaux est principalement due à la répulsion électrostatique entre les charges positives des protons présents dans les noyaux. La force coulombienne F agissant entre deux noyaux est donnée par la loi de Coulomb, formulée comme suit :

$$F = \frac{k \cdot Z_1 \cdot Z_2}{r^2} \quad (1.4)$$

Où :

- F est la force d'interaction entre les deux noyaux,
- k est la constante de Coulomb ($8.9875517923 \times 10^9 \text{ N m}^2/\text{C}^2$ dans le vide),
- Z_1 et Z_2 sont les nombres atomiques des noyaux, correspondant au nombre de protons dans chaque noyau,
- r est la distance séparant les deux noyaux.

1.1.2 Équation de Schrödinger

L'étude des propriétés physiques des matériaux, notamment leurs propriétés électroniques, revêt une importance cruciale dans de nombreux domaines, allant de la conception de nouveaux matériaux à l'optimisation des dispositifs électroniques et à la compréhension des processus physiques fondamentaux. Dans un système donné, tel qu'un atome, une molécule ou un solide, l'interaction entre les électrons et les noyaux peut être décrite par la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. [2]

L'équation de Schrödinger à plusieurs corps exprime l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système, prenant en compte les interactions entre toutes les particules du système. Pour un système à N électrons et M noyaux, cette équation peut être écrite comme suit [2] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.5)$$

où

- $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien.
- Ψ est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie, notamment :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.6)$$

où $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ sont les énergies cinétiques des noyaux et des électrons respectivement alors que $\hat{V}_{NN}$ et $\hat{V}_{ee}$ sont leurs énergies potentielles de répulsion et $\hat{V}_{Ne}$ est l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux.

Dans des systèmes atomiques ou moléculaires, l'opérateur Hamiltonien total peut être considéré comme la somme de deux parties principales : l'Hamiltonien électronique et l'Hamiltonien du noyau :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_{\text{elec}} \quad (1.7)$$

avec

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (1.8)$$

et

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (1.9)$$

L'énergie totale E du système est décomposée en deux contributions distinctes, une contribution due à la répulsion entre les noyaux, notée E_N , et une contribution due à l'énergie des électrons, notée E_{elec} :

$$E = E_N + E_{\text{elec}} \quad (1.10)$$

La fonction d'onde Ψ du système contient toute l'information du système.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_\alpha}) \quad (1.11)$$

où

- $\vec{r}_i, i = 1, \dots, N_e$ représente les coordonnées des électrons.
- N_e est le nombre d'électrons.
- $\vec{R}_i, i = 1, \dots, N_\alpha$ sont les coordonnées des noyaux.
- N_α est le nombre d'atomes dans le système.

L'obtention d'une solution exacte à l'équation de Schrödinger pour les systèmes à particules multiples est généralement très difficile, voire irréalisable, même pour des cas relativement simples. Même dans les scénarios de base, tels qu'un électron unique lié à un noyau, les calculs impliqués peuvent être exigeants et nécessiter une puissance de calcul substantielle.

Dans le but de rendre les calculs exploitables, on privilégie souvent des méthodes basées sur des approximations et des simplifications du modèle initial. Ces approches consistent à alléger la complexité globale en écartant certains phénomènes secondaires, en substituant les interactions par des valeurs moyennées ou encore en recourant à des formulations mathématiques simplifiées, ce qui facilite grandement la résolution numérique.

1.1.3 Approximation Born-Oppenheimer

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer ont introduit une approximation fondamentale qui porte désormais leur nom. Cette méthode consiste à séparer les variables dans l'équation de Schrödinger pour simplifier l'étude des systèmes atomiques et moléculaires. Le principe clé repose sur la distinction entre les noyaux, beaucoup plus lourds et donc plus lents, et les électrons, qui s'adaptent quasi instantanément à la position des noyaux. Cette hypothèse autorise la décomposition de l'équation de Schrödinger en deux parties interconnectées : une décrivant le mouvement électronique, l'autre celui des noyaux.

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose que la fonction d'onde totale Ψ peut être séparée en une partie électronique Ψ_{elec} et une partie nucléaire Ψ_{nuc} , de telle sorte que :

$$\Psi = \Psi_{\text{elec}} \times \Psi_{\text{nuc}} \quad (1.12)$$

Cela conduit à la séparation de l'opérateur Hamiltonien total H en deux parties : l'opérateur Hamiltonien électronique H_{elec} et l'opérateur Hamiltonien nucléaire H_{nuc} , de sorte que :

$$H\Psi = (H_{\text{elec}} + H_{\text{nuc}})(\Psi_{\text{elec}} \times \Psi_{\text{nuc}}) \quad (1.13)$$

Ensuite, en appliquant l'opérateur Hamiltonien électronique H_{elec} à la partie électronique de la fonction d'onde et l'opérateur Hamiltonien nucléaire H_{nuc} à la partie nucléaire de la fonction d'onde, on obtient :

$$H_{\text{elec}}\Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\Psi_{\text{elec}} \quad (1.14)$$

et

$$H_{\text{nuc}}\Psi_{\text{nuc}} = E_{\text{nuc}}\Psi_{\text{nuc}} \quad (1.15)$$

Où E_{elec} est l'énergie électronique et E_{nuc} est l'énergie nucléaire. Et puisque les noyaux sont considérés comme fixes, leur énergie cinétique est négligeable car leur mouvement est

supposé être beaucoup plus lent que celui des électrons. De plus, leur énergie potentielle est traitée comme une constante, car elle dépend principalement de la position des noyaux, qui est considérée comme fixe. Donc l'Hamiltonien électronique H_e peut être défini comme suivants :

$$H_e = T_e + V_{\text{en}} + V_{\text{ee}} \quad (1.16)$$

Avec :

- T_e est l'opérateur cinétique des électrons, défini par :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (1.17)$$

où N est le nombre d'électrons, $\hbar$ est la constante de Planck réduite, m_e est la masse de l'électron, et ∇_i^2 est l'opérateur laplacien appliqué à la coordonnée de l'électron i .

- V_{en} est l'énergie potentielle électron-noyau, représentant l'interaction des électrons avec les noyaux fixes :

$$V_{\text{en}} = - \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (1.18)$$

où Z_{α} est la charge du α -ème noyau, $\mathbf{r}_i$ est la position de l'électron i , et $\mathbf{R}_{\alpha}$ est la position du α -ème noyau.

- V_{ee} est l'énergie potentielle électron-électron, représentant l'interaction entre les électrons :

$$V_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.19)$$

où e est la charge de l'électron, et $\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$ sont les positions respectives des électrons i et j .

L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger en traitant séparément les mouvements des électrons et des noyaux. Cependant, cette méthode reste insuffisante face à la complexité engendrée par les interactions entre un grand nombre d'électrons. De plus, elle montre ses limites dans certains phénomènes, notamment lors des collisions, où les mouvements des noyaux et des électrons sont fortement interdépendants. Pour analyser précisément ces systèmes complexes, il est donc souvent indispensable d'utiliser des techniques plus avancées et des modèles approximatifs complémentaires.

1.1.4 Approximation Hartree-Fock

En 1927, Douglas Hartree mit au point une technique destinée à alléger la complexité liée à la résolution de l'équation de Schrödinger dans les systèmes à plusieurs électrons [40]. Cette stratégie, aujourd'hui connue sous le nom d'approximation de Hartree, repose sur

l'idée de modéliser la fonction d'onde complète Ψ_e d'un système composé de N électrons comme un simple produit de fonctions d'onde individuelles, chacune associée à un électron distinct. Ainsi, les interactions électroniques sont traitées de manière moyenne, ce qui permet une simplification notable du problème initial.

La fonction d'onde électronique totale (Ψ_e) est approximée comme un produit de fonctions d'onde à un électron (ψ_i) :

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \psi_1(\mathbf{r}_1) \times \psi_2(\mathbf{r}_2) \times \dots \times \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (1.20)$$

Chaque fonction d'onde à un électron ψ_i dépend uniquement des coordonnées spatiales ($\mathbf{r}_i$) de l'électron i correspondant.

En 1930, Vladimir Fock a remis en question l'approche de Hartree en soulignant qu'elle ne tenait pas compte d'un aspect fondamental de la mécanique quantique : le principe d'exclusion de Pauli [41], énoncé en 1925. Ce principe stipule qu'il est impossible pour deux électrons d'un même système quantique de se trouver dans un état identique.

Pour que cette règle soit respectée, la fonction d'onde décrivant un ensemble d'électrons doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules. En d'autres termes, si deux électrons sont permutés, la fonction d'onde associée doit changer de signe. Cette exigence s'écrit sous forme mathématique comme suit :

Soit $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ la fonction d'onde totale d'un système à N électrons, où $\mathbf{r}_i$ représente les coordonnées spatiales de l'électron i . Pour tout $i = j$.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.21)$$

Cela signifie que si on échange les coordonnées spatiales de deux électrons quelconques ($\mathbf{r}_i$ et $\mathbf{r}_j$), la fonction d'onde totale doit changer de signe.

La fonction mathématique la plus utilisée qui respecte les règles précédentes est le déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

Dans cette expression, $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ représente la fonction d'onde mono-électronique pour l'électron i , qui dépend à la fois des coordonnées spatiales $\mathbf{r}$ et du spin σ de l'électron.

Le facteur de normalisation $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ vient du fait qu'il y a $N!$ termes dans le déterminant, correspondant à toutes les permutations possibles de N états électroniques.

L'énergie variationnelle approximative associée à la fonction d'onde de Hartree-Fock peut être exprimée comme suit :

$$E_{\text{HF}} = \langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{H}_e | \Phi_{\text{SD}} \rangle \quad (1.23)$$

où Φ_{SD} représente la fonction d'onde de Slater surdéterminante, qui est la forme générale des fonctions d'onde utilisées dans la théorie de Hartree-Fock. L'hamiltonien électronique $\hat{H}_e$ peut être exprimé en notation simplifiée comme :

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{j>i} \hat{v}(i, j) + V_{nn} \quad (1.24)$$

où $\hat{h}(i)$ représente l'opérateur hamiltonien monoélectronique pour l'électron i , $\hat{v}(i, j)$ représente l'opérateur d'interaction électron-électron entre les électrons i et j , avec :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.25)$$

et :

$$\hat{v}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.26)$$

Et Vnn est une constante pour l'ensemble fixe de coordonnées nucléaires, elle sera ignorée dans le reste de calcul. L'énergie de Hartree-Fock (E_{HF}) peut être définie mathématiquement comme suit

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^N \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^N (\langle \phi_i \phi_j | \hat{v} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{v} | \phi_i \phi_j \rangle) \quad (1.27)$$

Avec $H_i = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle$ définit l'opérateur monoélectronique de Fock associé à l'électron i . Cet opérateur représente l'énergie totale d'un électron dans un champ moyen, y compris son énergie cinétique et son interaction avec le noyau et les autres électrons, telle qu'approchée dans la méthode de Hartree-Fock.

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \text{ et } K_{ij} = \left\langle \phi_j \phi_i \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \quad (1.28)$$

Sont les intégrales de coulomb et d'échange entre les orbitales moléculaires ϕ_i et ϕ_j . J_{ij} représente l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre les électrons dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , tandis que K_{ij} représente l'énergie potentielle d'échange entre ces électrons. L'expression de l'énergie totale approximative dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock est maintenant exprimée comme suit :

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.29)$$

L'utilisation du principe variationnel dans le contexte de la méthode de Hartree-Fock implique de minimiser l'énergie de Hartree-Fock sous contrainte que les orbitales ϕ_i restent orthonormées. Cela signifie que l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} doit être minimisée par rapport à un ensemble de fonctions d'onde $\Phi_{\text{SD} \rightarrow \text{N}}$ tout en maintenant la contrainte d'orthonormalité des orbitales.

$$E_{\text{HF}} = \min_{\Phi_{\text{SD} \rightarrow \text{N}}} E[\Phi_{\text{SD}}] \quad (1.30)$$

Exactement, l'introduction des multiplicateurs de Lagrange λ_i dans les équations résultantes, connues sous le nom d'équations de Hartree-Fock, est cruciale pour déterminer les meilleures orbitales de spin pour lesquelles l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} atteint sa valeur minimale.

Les équations de Hartree-Fock peuvent être écrites comme :

$$\hat{F}\phi_i = \lambda_i \phi_i \quad (1.31)$$

Où :

$\hat{F}$ est l'opérateur de Fock, qui est une somme de l'opérateur hamiltonien monoélectronique et d'un terme d'échange-corrélation peut être exprimé comme suit :

$$\hat{F} = H_i + \sum_j (J_j - K_j) \quad (1.32)$$

λ_i est un multiplicateur de Lagrange associé à l'orbital ϕ_i et ϕ_i représente les fonctions d'onde des électrons.

La méthode Hartree-Fock est largement utilisée pour simplifier le traitement des équations de Schrödinger dans des systèmes électroniques complexes, tels que les atomes, les molécules, les solides ou les nanostructures. Elle repose sur la transformation du problème à plusieurs corps en une série d'équations à particule unique, où chaque électron évolue dans un champ moyen généré par les autres. Cette approche facilite les calculs tout en offrant une bonne précision dans de nombreux cas. Cependant, elle ne prend pas en compte les corrélations électroniques au-delà de cette approximation moyenne, ce qui limite son exactitude. Pour intégrer ces effets de manière plus complète, il est nécessaire d'employer des méthodes plus sophistiquées, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou les techniques issues de la théorie des perturbations à plusieurs corps.

1.2 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une méthode incontournable pour l'analyse des systèmes électroniques complexes, prenant en compte les interactions électroniques dans leur état fondamental. Son principe fondamental consiste à exprimer toutes les propriétés électroniques d'un système multiélectronique à travers la densité électronique $n(\mathbf{r})$, délaissant ainsi l'usage de la fonction d'onde Ψ . Cette substitution permet de réduire drastiquement la complexité du problème, en remplaçant les $3N$ variables de la fonction d'onde par une fonction définie dans l'espace physique tridimensionnel. [23].

1.2.1 Principe de la DFT

La DFT comprend deux parties principales :

1. La théorie de Hohenberg-Kohn, qui permet de représenter la solution de l'équation de Schrödinger d'un système à N particules dans son état fondamental par un système d'une seule particule déterminée à l'aide de la densité électronique $n(\vec{r})$. Cette équation inclut le potentiel de Hartree ainsi que le potentiel d'échange-corrélation.
2. Les approximations pour le potentiel d'échange-corrélation, dont les plus courantes sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). L'approximation LDA traite le potentiel effectif en un point en fonction de la densité électronique, tandis que l'approximation GGA inclut également les dérivées de la densité électronique.

La DFT a été largement utilisée avec succès dans le calcul des énergies de liaison, des paramètres du réseau des métaux, ainsi que dans l'étude des atomes, des molécules, des semi-conducteurs, des isolants et des surfaces. De plus, elle a été employée pour explorer les propriétés magnétiques de divers matériaux.

1.2.1.1 Densité électronique

En mécanique quantique, le principe d'incertitude formulé par Heisenberg stipule qu'il n'est pas possible de connaître en même temps, avec une précision absolue, la position et la quantité de mouvement d'une particule subatomique comme l'électron. Par conséquent, il n'est pas possible de déterminer la position exacte d'un électron à un moment précis. Plutôt que de décrire une trajectoire précise, la théorie quantique adopte un cadre probabiliste, dans lequel la probabilité de trouver un électron dans une région particulière de l'espace est évaluée. Cette probabilité est décrite par la fonction de densité électronique $n(\vec{r})$, qui dépend des coordonnées spatiales $\vec{r}$. La densité électronique est généralement exprimée sous la forme intégrale suivante :

$$n(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1.33)$$

Cette intégrale est effectuée sur toutes les variables de position $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$ des électrons dans l'espace, où $|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2$ représente le module au carré de la fonction d'onde du système à N électrons.

L'intégration de la densité électronique sur l'ensemble de l'espace permet d'obtenir le nombre total N d'électrons présents dans le système. Une propriété essentielle de cette densité réside dans le fait qu'elle tend vers zéro à l'infini, traduisant ainsi une probabilité nulle de localiser un électron à une distance infinie de la région considérée :

$$\begin{cases} n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad (1.34)$$

La densité électronique, $n(\vec{r})$, est une fonction qui décrit la probabilité de trouver un électron à une position donnée dans l'espace. Contrairement à la fonction d'onde Ψ , elle est mesurable expérimentalement, souvent à travers des techniques de diffraction des rayons X. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn établissent que la densité électronique contient toutes les informations nécessaires pour décrire complètement un système quantique, ce qui a conduit au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En résumé, la densité électronique constitue un élément clé dans l'étude des systèmes quantiques complexes. Elle offre une représentation précise de la répartition spatiale des électrons et contribue de manière significative à l'analyse de leurs propriétés physiques et chimiques. [23]

1.2.1.2 Théorie de Thomas-Fermi

En 1927, un modèle novateur a été présenté par Thomas et Fermi dans le cadre de la physique quantique [42]. Ce modèle, connu aujourd'hui sous le nom de modèle Thomas-Fermi, propose une estimation de l'énergie d'un système en se fondant uniquement sur la densité des électrons. Toutefois, cette méthode ne prend pas en considération certaines interactions importantes entre électrons, notamment les effets d'échange et de corrélation, qui sont indispensables pour une description précise des systèmes électroniques. Malgré ces insuffisances, ce modèle a eu un rôle clé en ouvrant la voie à des développements théoriques plus avancés. L'expression de l'énergie dans ce modèle s'écrit comme suit : [43].

$$E_{\text{TF}}[n] = T_{\text{TF}}[n] + E_{\text{ne}}[n] + E_{\text{ee}}[n] \quad (1.35)$$

où :

- $T_{\text{TF}}[n]$ est le terme cinétique de Thomas-Fermi, qui représente l'énergie cinétique des électrons dans le système,
- $E_{\text{ne}}[n]$ est le terme d'énergie d'interaction électron-noyau, qui représente l'interaction des électrons avec le noyau atomique,
- $E_{\text{ee}}[n]$ est le terme d'énergie d'interaction électron-électron, qui représente l'interaction entre les électrons eux-mêmes.

Avec [44]

$$T_{\text{TF}}[n] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int n^{5/3}(\vec{r}) d^3r \quad (1.36)$$

$$E_{\text{ne}}[n] = \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1,A}} n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.37)$$

$$E_{\text{ee}}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.38)$$

Dirac a enrichi le modèle de Thomas-Fermi en introduisant un terme d'échange pour le gaz d'électrons homogène. Ce terme, noté K_{D} , est ajouté pour tenir compte de l'effet d'échange entre les électrons, un phénomène crucial dans les systèmes quantiques [43].

$$K_{\text{D}} = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (1.39)$$

L'équation issue du modèle de Thomas-Fermi-Dirac est obtenue en intégrant un terme supplémentaire tenant compte des effets d'échange, qui vient corriger l'énergie initialement décrite par le modèle de Thomas-Fermi. Malgré cette amélioration, cette approche reste partielle, car elle ne prend toujours pas en considération les interactions de corrélation entre les électrons. Or, ces interactions sont essentielles pour reproduire fidèlement le comportement quantique d'un système électronique. L'absence de ce facteur réduit la portée du modèle et limite sa capacité à représenter de manière précise la structure électronique des matériaux.

1.2.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'article historique de Hohenberg et Kohn publié en 1964 a établi deux théorèmes fondamentaux qui sont aujourd'hui les piliers théoriques de la DFT [45]. Cette théorie est devenue l'un des outils les plus puissants en physique quantique pour calculer les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires. Voici un aperçu de ces deux théorèmes :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn, introduit dans leur article fondateur de 1964, est démontré à l'aide d'une preuve qui peut être décrite comme suit : [45]

1. **Hypothèses initiales** : On considère deux potentiels externes V_{ext} et V'_{ext} qui diffèrent de plus qu'une constante. Cette différence est nécessaire car l'ajout d'une constante au potentiel externe n'affecte pas la densité électronique.
2. **Même densité électronique** : Malgré leurs différences, ces potentiels externes conduisent à la même densité électronique $\vec{r}$ associée aux états fondamentaux non dégénérés du système à N particules.

3. **Différence des Hamiltoniens :** Les deux potentiels externes appartiennent à deux Hamiltoniens H et H' qui ne diffèrent que par le potentiel externe lui-même. Les autres termes, tels que les termes cinétiques et les interactions électron-électron, restent les mêmes pour les deux systèmes.
4. **Non-dégénérescence des états fondamentaux :** En considérant des états fondamentaux non dégénérés, la densité électronique associée est déterminée de manière unique, ce qui implique l'unicité du potentiel externe.
Les Hamiltoniens H et H' associés à ces potentiels externes sont :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (1.40)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \quad (1.41)$$

Où $\hat{T}$ est l'opérateur cinétique, $\hat{V}_{ee}$ est l'opérateur d'interaction électron-électron. Les deux Hamiltoniens, $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ appartiennent à deux fonctions d'onde différentes, Ψ et Ψ' , respectivement, avec des énergies correspondantes E_0 et E'_0 qui sont différentes, c'est-à-dire $E_0 \neq E'_0$. Cependant, nous supposons que ces deux fonctions d'onde conduisent à la même densité électronique, ce qui est possible car il existe différentes façons de construire une densité électronique à partir d'une fonction d'onde. Cette supposition est exprimée de manière schématique comme suit :

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow n(\vec{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext} \quad (1.42)$$

Les fonctions d'onde Ψ et Ψ' sont différentes. De plus, Ψ' peut être considérée comme la fonction d'onde d'essai associée à l'Hamiltonien $\hat{H}$

En utilisant le principe variationnel, nous pouvons écrire :

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.43)$$

Puisque les deux opérateurs Hamiltoniens ne diffèrent que par le potentiel externe, nous pouvons simplifier l'expression précédente comme suit :

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (1.44)$$

En utilisant la propriété de linéarité de l'opérateur, nous pouvons réduire cette expression à :

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (1.45)$$

Puis, comme la densité électronique est donnée par $n(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$, l'expression devient :

$$E_0 < E'_0 + \int n(\vec{r}) (V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.46)$$

"En substituant les quantités portant un prime " ' " par celles qui n'en ont pas, et en appliquant les étapes des équations (1.44,1.45) et (1.46), nous arrivons à l'équation suivante." [23]

$$E'_0 < E_0 - \int n(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \quad (1.47)$$

En additionnant les équations (1.46,1.47) on obtient une contradiction,

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 \quad \text{ou} \quad 0 < 0 \quad (1.48)$$

Il existe une relation étroite entre la densité électronique $n(\vec{r})$ d'un système et son potentiel externe (V_{ext}). Cette relation implique qu'un seul potentiel externe peut produire une densité électronique donnée, ce qui signifie que la densité électronique spécifie de manière unique le potentiel externe pour un état donné. Par conséquent, l'énergie totale du système à son état fondamental ($E[n]$) peut être exprimée comme une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\vec{r})$. Cette fonctionnelle est habituellement décomposée en trois termes principaux : l'énergie cinétique des électrons ($T[n]$), l'énergie d'interaction électron-électron ($E_{\text{ee}}[n]$), et l'énergie d'interaction électron-noyau ($E_{\text{ne}}[n]$), ainsi on peut écrire :

$$E[n] = T[n] + E_{\text{ee}}[n] + E_{\text{ne}}[n] \quad (1.49)$$

- $T[n]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, représentant l'énergie cinétique des électrons.
- $E_{\text{ee}}[n]$ est la fonctionnelle désignant l'interaction électron-électron.
- $E_{\text{ne}}[n]$ est la fonctionnelle désignant l'interaction électron-noyau.

L'énergie 1.49 peut être exprimée sous forme d'une somme de deux parties : la première partie notée $F_{\text{HK}}[n]$, représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Elle regroupe les termes indépendants du système et donnée par :

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{ee}}[n] \quad (1.50)$$

Les expressions explicites de $T[n]$ et $E_{\text{ee}}[n]$ sont inconnues. La deuxième partie $E_{\text{ne}}[n]$ représente l'interaction entre les électrons et les noyaux, et est donnée par :

$$E_{\text{ne}}[n] = \int n(\vec{r}) V_{\text{ne}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.51)$$

En résumé, l'équation 1.49 peut être réécrite comme suit :

$$E[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int n(\vec{r}) V_{\text{ne}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.52)$$

Dans un système quantique comportant plusieurs électrons, il est concevable de déterminer l'ensemble des caractéristiques physiques du système à partir de sa densité électronique à l'état fondamental. Toutefois, pour que cette approche soit valide, il faut s'assurer que la densité considérée représente bien celle du véritable état fondamental. Le second théorème de Hohenberg-Kohn répond à cette exigence en démontrant qu'il existe une correspondance exclusive entre chaque densité électronique admissible et un potentiel externe particulier, dans le cadre d'un système d'électrons soumis à des interactions. [23]. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn offre une solution à la détermination de l'état fondamental d'un système électronique. Il stipule que la fonctionnelle universelle de l'énergie $E[n]$, définie en termes de densité électronique, atteint sa valeur minimale globale pour l'état fondamental exact du système. Autrement dit, la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[n]$,

qui fournit l'énergie de l'état fondamental, atteint son minimum si et seulement si la densité électronique correspond à la véritable densité de l'état fondamental n_0 . En d'autres termes, le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn établit que la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[n]$ fournit l'énergie la plus basse lorsque la densité électronique représente fidèlement l'état fondamental du système. [45]

Ce théorème revient fondamentalement au principe variationnel appliqué aux énergies fonctionnelles de densité. En d'autres termes, il énonce que l'énergie de l'état fondamental E_0 est inférieure ou égale à toute énergie associée à une densité électronique d'essai $\tilde{n}$, exprimée comme suit :

$$E_0 \leq E[\tilde{n}] = T[\tilde{n}] + E_{\text{ee}}[\tilde{n}] + E_{\text{ne}}[\tilde{n}] \quad (1.53)$$

Cela signifie que pour toute densité d'essai $\tilde{n}$ qui satisfait aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} \tilde{n}(\vec{r}) \geq 0 \\ \int \tilde{n}(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad (1.54)$$

où $\tilde{n}(\vec{r}) \geq 0$ assure que la densité est toujours positive, et $\int \tilde{n}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ garantit que la densité intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total d'électrons N dans le système. L'énergie obtenue à partir de la fonctionnelle donnée par l'équation (1.35) représente une limite supérieure à l'énergie de l'état fondamental E_0 . Ainsi, E_0 est obtenu si et seulement si la densité exacte de l'état fondamental est insérée dans cette fonctionnelle. [23]

Il est rappelé que toute densité d'essai $\tilde{n}$ définit son propre hamiltonien $\hat{H}_{\tilde{n}}$ et donc sa propre fonction d'onde $\hat{\Psi}_{\tilde{n}}$. Cette fonction d'onde peut être considérée comme la fonction d'onde d'essai pour l'hamiltonien généré à partir du vrai potentiel externe V_{ext} . Ainsi, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\tilde{n}} | \hat{H} | \Psi_{\tilde{n}} \rangle &= T[\tilde{n}] + E_{\text{ee}}[\tilde{n}] + \int n(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} \\ &= E[\tilde{n}] \geq E_0 [n_0] \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (1.55)$$

Ceci est le résultat souhaité, indiquant que l'énergie obtenue à partir de la densité d'essai $\tilde{n}$ est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental E_0 lorsque la densité exacte n_0 est utilisée.

En résumé, 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 obtenue via la fonctionnelle donnée par l'équation (1.52). Deuxièmement, cette fonctionnelle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental, c'est-à-dire pour $\tilde{n}(r) \equiv n(r)$.

1.2.3 Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont développé une méthode pratique pour calculer de manière approchée la densité de l'état fondamental d'un système électronique. Leur idée était de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent de particules indépendantes, de telle sorte que dans l'état fondamental, ces deux systèmes aient la même densité électronique [46]. Ainsi, le système initial est remplacé par un système

fictif de particules indépendantes immergées dans un potentiel moyen. Kohn et Sham ont proposé la partition suivante de l'énergie totale $E(\rho)$:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.56)$$

Dans cette formulation, $T(\rho)$ représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un système de particules, définie comme :

$$T(\rho) = \sum_{i=1}^N f_i \int \Phi_i(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.57)$$

où f_i sont les occupations des orbitales, $\Phi_i(\vec{r})$ sont les orbitales moléculaires, et N est le nombre total d'électrons dans le système.

D'autre part, $E_H(\rho)$ représente l'énergie électrostatique entre les électrons ($e - e$), entre les électrons et les noyaux ($e - N$), et entre les noyaux $N - N$, et elle est définie comme :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.58)$$

La capacité d'une fonctionnelle à décrire précisément la densité électronique d'un système repose essentiellement sur la qualité de sa composante échange-corrélation. Cette composante est responsable de la prise en compte des effets complexes liés aux échanges d'électrons ainsi qu'aux corrélations dynamiques entre eux, deux phénomènes clés qui influencent fortement le comportement électronique.

Pour une densité de charge donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.59)$$

Dans cette expression, $\{\Phi_i(r)\}$ représente un ensemble de n orbitales électroniques orthogonales et occupées. Pour évaluer la fonctionnelle d'échange-corrélation, différentes approximations sont utilisées. Parmi les techniques les plus courantes, on compte l'approximation locale de la densité (LDA), développée dans les années 1980, ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui a vu le jour dans les années 1990.

L'approche LDA repose sur le principe selon lequel l'énergie d'échange-corrélation peut être estimée uniquement à partir de la densité électronique locale en chaque point de l'espace. Cette méthode, à la fois simple et efficace, présente toutefois des limites dans la prise en compte des effets non locaux.

En revanche, l'approximation GGA prend en compte les variations du gradient de la densité électronique dans l'espace, ce qui permet une meilleure description des interactions électroniques. Elle offre donc une amélioration par rapport à l'approche LDA, bien qu'elle soit généralement plus complexe sur le plan computationnel.

1.2.4 Approximations de la DFT

1.2.4.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Dans l'idéal, la résolution des équations de Kohn-Sham avec le potentiel d'échange-corrélation exact décrirait un système fictif de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Ce système présenterait une densité électronique identique à celle

correspondant à l'état fondamental réel. Cependant, ce potentiel précis n'est pas encore déterminé, ce qui conduit à devoir recourir à des approximations pour le modéliser.

1.2.4.1.1 Les approximations de types LDA

L'approximation locale de la densité, communément appelée LDA, représente une méthode élémentaire pour estimer l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche considère que la densité électronique en un point donné peut être assimilée à celle d'un gaz d'électrons homogène, uniformément réparti. Ce concept a été initialement proposé par Kohn et Sham lors de l'élaboration de la DFT.

Dans l'approximation LDA, l'énergie d'échange-corrélation $E_{\text{LDA}}^{\text{xc}}$ pour une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est donnée par l'intégrale suivante [47] :

$$E_{\text{LDA}}^{\text{xc}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (1.60)$$

où $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron pour une densité électronique donnée ρ .

Dans l'expression du potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{LDA}}^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$, $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. en utilisant cette énergie (ρ), le potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{LDA}}^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ peut être écrit comme suit :

$$\begin{aligned} V_{\text{LDA}}^{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] &= \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \\ &= \varepsilon_{\text{xc}}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{xc}}(\rho)}{\partial \rho} \end{aligned} \quad (1.61)$$

- $\delta E_{\text{xc}}(\rho)/\delta \rho$ est le potentiel d'échange-corrélation.
- (ρ) est l'énergie d'échange-corrélation par particule.
- $\partial(\rho)/\partial \rho$ est la dérivée partielle de $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ par rapport à ρ .

Pour une utilisation pratique de l'approximation LDA dans les calculs, il est souvent utile de séparer $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ en deux parties, l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$. Le potentiel d'échange est donné par la fonction de Dirac de Slater :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (1.62)$$

Le potentiel de corrélation, en revanche, est plus complexe à déterminer, mais il peut être modélisé à partir de calculs de type Monte-Carlo Quantique (QMC) [48]. Ces calculs fournissent une estimation précise des propriétés électroniques des systèmes complexes en prenant en compte les effets de corrélation électronique de manière plus réaliste.

1.2.4.1.2 Introduction du terme de spin (LSDA)

L'introduction du terme de spin dans l'approximation LDA conduit à ce qu'on appelle l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation), qui est une extension de l'approximation LDA pour tenir compte des effets de spin des électrons, où S désigne le spin électronique. Cela implique de considérer deux populations $n \uparrow$ et $n \downarrow$ dans la matrice de densité, représentant respectivement les densités électroniques associées aux spins "up"

et "down". Dans cette approche, le potentiel d'échange-corrélation dépend du spin (α) et est noté ϵ_{xc}^α , où α désigne l'orientation " $\uparrow$ " ou " $\downarrow$ ". Ainsi, le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme ϵ_{xc} est maintenant une fonction des deux spins : $[n_\uparrow, n_\downarrow]$. Il existe plusieurs schémas de paramétrisation pour cette énergie, déterminés selon le contexte spécifique. [23]
Ainsi, on définit l'approximation de la LSDA pour l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{\text{LSDA}}^{xc}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{\text{hom}}^{xc}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (1.63)$$

Dans cette expression :

$n(\vec{r})$ représente la densité électronique totale à la position $\vec{r}$ et $\epsilon_{\text{hom}}^{xc}$ est l'énergie d'échange-corrélation homogène qui dépend des densités électroniques pour les spins "up" et "down". L'équation d'onde pour les deux canaux de spins est généralement exprimée comme suit :
Pour le spin " $\uparrow$ " :

$$-\nabla^2 + v_\uparrow^{\text{eff}}(\vec{r}) - \epsilon_\uparrow^i \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.64)$$

Et pour le spin " $\downarrow$ " :

$$-\nabla^2 + v_\downarrow^{\text{eff}}(\vec{r}) - \epsilon_\downarrow^i \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.65)$$

Avec :

∇^2 est l'opérateur laplacien, qui représente le laplacien de la fonction d'onde, $v_\uparrow^{\text{eff}}(\vec{r})$ et $v_\downarrow^{\text{eff}}(\vec{r})$ sont les potentiels effectifs pour les spins " $\uparrow$ " et " $\downarrow$ " respectivement, $\epsilon_\uparrow^i$ et $\epsilon_\downarrow^i$ sont les énergies propres pour les spins " $\uparrow$ " et " $\downarrow$ " respectivement et $\psi_i(r)$ représente la fonction d'onde pour l'état i .

Dans les équations (1.64) et (1.65), le potentiel effectif pour les spins " $\uparrow$ " et " $\downarrow$ " ne montre pas de dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ et d'interaction électrostatique. Seule la contribution "échange-corrélation" présente une dépendance en spin. Ainsi, on peut les écrire comme suit :

$$v_\uparrow^{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \delta E_{\text{xc}}(\uparrow, \downarrow, \delta n_\uparrow(\vec{r})) \quad (1.66)$$

$$v_\downarrow^{\text{eff}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \delta E_{\text{xc}}(\uparrow, \downarrow, \delta n_\downarrow(\vec{r})) \quad (1.67)$$

Avec :

- $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ représente le potentiel extérieur, qui peut être dû aux interactions avec des noyaux ou d'autres charges externes au système.
- $\delta E_{\text{xc}}(\uparrow, \downarrow, \delta n_\uparrow(\vec{r}))$ et $\delta E_{\text{xc}}(\uparrow, \downarrow, \delta n_\downarrow(\vec{r}))$ sont les contributions d'échange corrélacion pour les spins " $\uparrow$ " et " $\downarrow$ ", respectivement, qui dépendent des variations locales des densités électroniques $\delta n_\uparrow(\vec{r})$ et $\delta n_\downarrow(\vec{r})$ associées à ces spins.

Les équations (1.68) et (1.69) expriment respectivement le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m dans le cadre de la LSDA :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (1.68)$$

et

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (1.69)$$

Ces équations montrent clairement que le moment magnétique est non nul lorsque les densités d'électrons " $\uparrow$ " et " $\downarrow$ " sont différentes ($n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$). Cela signifie que la polarisation des spins, ou la différence entre les densités électroniques des spins " $\uparrow$ " et " $\downarrow$ ", conduit à un moment magnétique net.

La LSDA est particulièrement importante pour décrire les systèmes soumis à un champ magnétique externe. L'ajout d'un terme de couplage au champ magnétique B , de la forme $\Sigma(\mathbf{r}i) \cdot \epsilon i$ à l'hamiltonien, permet d'étudier des phénomènes tels que la susceptibilité magnétique. Même en l'absence de champ magnétique externe, la description des systèmes dans le cadre de la LSDA est plus complète

car elle tient compte du fait que les électrons de spins différents ont un degré de liberté supplémentaire dans la distribution spatiale, comme dans les méthodes de type "Unrestricted Hartree-Fock".

Si une différence non nulle entre $n(\uparrow)$ et $n(\downarrow)$ est observée, cela peut conduire à la description de phénomènes liés à l'apparition spontanée de moment magnétique, tels que le moment spin seul ("spinonly"), ou des effets tels que le champ hyperfin induit par le terme de contact de Fermi [23].

1.2.4.1.3 Améliorations sur l'approximation locale

1.2.4.1.3.1 Les approximations de types GGA

L'approximation d'expansion par gradient (GEA) a été développée pour pallier les limitations de l'approximation LDA dans le cas des systèmes fortement inhomogènes. L'idée principale derrière la GEA, initiée par Kohn et Sham, était d'améliorer la description des systèmes inhomogènes en prenant en compte le gradient de densité électronique, ce qui fournit une meilleure représentation de l'inhomogénéité de la distribution électronique [49].

Dans la GEA, on utilise l'approximation LDA comme point de départ car elle fonctionne bien pour les systèmes où la densité électronique varie lentement. Ensuite, on améliore cette approximation en tenant compte du gradient de densité. Une approche pour obtenir la GEA est de partir du gaz uniforme d'électrons, d'introduire un potentiel externe $n(\vec{r})$ faible et variant lentement, puis d'augmenter l'énergie d'échange-corrélation en fonction des gradients de densité.

Au second ordre dans cette approche, on obtient une fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation de la forme suivante :

$$E_{xc}^{GEA}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int C_{xc} (n(\vec{r})n(\vec{r})^{4/3}) \left(\frac{\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})^{4/3}} \right) d\vec{r} \quad (1.70)$$

Avec :

C_{xc} est la somme des coefficients d'échange (C_x) et de corrélation $C_c(n)$ de l'expansion par gradient du second ordre.

L'échec de l'approximation d'expansion par gradient (GEA) dans certains cas a conduit au développement d'approximations de gradient généralisées (GGA), initiées dans les années 1980. Les approximations de gradient généralisées visent à améliorer la description de

l'énergie d'échange corrélation en prenant en compte à la fois la densité électronique et son gradient.

La forme générique d'une approximation de gradient généralisée (GGA) pour l'énergie d'échange corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.71)$$

Effectivement, les approximations de gradient généralisées (GGA) sont des approximations semilocales dans le sens où la fonctionnelle f utilise non seulement la valeur locale de la densité $n(\vec{r})$, mais aussi son gradient $\nabla(\vec{r})$. Cela permet aux GGA de capturer certains effets non locaux, notamment dans les régions où les gradients de densité sont importants. Bien que pour plus de simplicité nous ne considérons ici que la forme indépendante du spin, en pratique, les fonctionnelles GGA sont plus généralement formulées en termes de la densité de spin ($n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$) et de

leurs gradients ($\nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}$). Cela permet de prendre en compte les effets de polarisation de spin dans les systèmes magnétiques.

En pratique, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc}^{GGA} est généralement divisée en contributions E_x^{GGA} et de corrélation E_c^{GGA} ce qui permet de séparer les effets d'échange et de corrélation dans les calculs.

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (1.72)$$

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations de gradient généralisées (GGA) sont des méthodes utilisées pour décrire l'énergie d'échange-corrélation dans les systèmes électroniques. Contrairement à l'approximation locale de la densité (LDA), les GGA prennent en compte non seulement la densité électronique locale, mais aussi son gradient. Cette approche semilocale permet de mieux capturer les effets non locaux dans les systèmes fortement inhomogènes [23].

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, telles que B88 pour l'échange, LYP pour la corrélation, PW91 et PBE pour l'échange-corrélation. Ces fonctionnelles sont conçues pour mieux décrire les interactions électroniques dans une variété de systèmes, allant des molécules aux solides. Chaque fonctionnelle GGA a ses propres avantages et limitations, et le choix approprié dépend souvent du système étudié et des propriétés spécifiques que l'on cherche à décrire.

1.2.4.1.3.2 Approximation LSDA +U

La méthode LSDA+U est une tentative pour améliorer les résultats des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en ajoutant un terme de correction qui tient compte des interactions électroniques fortes dans les matériaux avec des électrons fortement corrélés, comme les oxydes de métaux de transition [23].

Dans cette approche, les électrons d sont considérés comme plutôt localisés, ce qui les différencie des électrons plus itinérants des métaux simples. Ce comportement électronique localisé conduit à des corrélations électroniques significatives qui ne sont pas bien capturées par la DFT standard.

Pour corriger cela, un terme supplémentaire au potentiel LSDA est introduit pour chacune des cinq orbitales d. Ce terme est ajusté en utilisant un paramètre appelé l'interaction de Coulomb U. En modifiant ce paramètre, on peut ajuster la force des interactions électro-

niques et ainsi améliorer la prédiction des propriétés du matériau, comme la largeur de bande interdite (gap).

1.2.4.1.4 Fonctionnelle méta-GGA

La fonctionnelle méta-GGA, abréviation de "méta-generalized gradient approximation", est une extension des fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation) utilisées en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les propriétés électroniques et structurales des matériaux. [23]

La densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham, souvent représentée par τ , est un terme clé introduit dans les fonctionnelles meta-GGA (mGGA) pour améliorer la précision des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle représente la contribution de l'énergie cinétique des électrons à l'énergie totale du système. Dans l'équation que vous avez fournie :

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \psi_i|^2 \quad (1.73)$$

τ représente la densité d'énergie cinétique, où $|\nabla \psi_i|$ est le gradient de l'onde orbitale ψ_i pour les orbitales occupées. Ce terme mesure la "localisation" ou "étendue" des orbitales électroniques.

En outre, le terme d'échange mGGA (E^{mGGA_x}) est amélioré en tenant compte de cette densité d'énergie cinétique, ainsi que de la dépendance du gradient de la densité, déjà incluse dans les fonctionnelles GGA. La fonctionnelle d'échange mGGA est généralement exprimée sous la forme intégrale suivante [23] :

$$E_x^{mGGA} = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \int f(n, \nabla n, \tau) n \bar{4}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.74)$$

Où :

- $f(n, \nabla n, \tau)$ est une fonctionnelle dépendant de la densité électronique n , de son gradient ∇n , et de la densité d'énergie cinétique τ des orbitales Kohn-Sham,
- $n(\vec{r})$ est la densité électronique,
- $\vec{r}$ représente les coordonnées spatiales,
- L'intégrale est prise sur tout l'espace.

La dépendance du terme d'échange au laplacien de la densité améliore considérablement la précision des fonctionnelles d'échange-correlation meta-GGA (mGGA). Cependant, l'incorporation de la densité d'énergie cinétique pose des difficultés d'implémentation dans les schémas auto-cohérents pour le potentiel d'échange-corrélation, ce qui rallonge la procédure SCF et augmente la consommation de temps. Malgré ces défis, la précision chimique des fonctionnelles mGGA reste à améliorer, notamment en ce qui concerne l'échange. Cela soulève la question de savoir pourquoi utiliser une fonctionnelle d'échange approchée alors que nous pouvons calculer l'échange de manière exacte.

1.2.4.1.5 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides représentent une catégorie d'approximation en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) visant à améliorer la modélisation des interactions électroniques. Elles reposent sur une combinaison d'une portion d'échange exact issu de

la théorie de Hartree-Fock avec l'énergie d'échange-corrélation obtenue à partir d'autres méthodes, qu'il s'agisse de calculs *ab initio* ou d'approches empiriques. Cette stratégie permet de corriger l'erreur d'auto-interaction et d'intégrer plus efficacement les effets de corrélation non locaux, souvent sous-estimés dans les approximations classiques LDA et GGA. La fonctionnelle d'échange exact est formulée à partir des orbitales de Kohn-Sham, ce qui en fait une fonctionnelle dite implicite en densité.

L'introduction des fonctionnelles hybrides dans le cadre de la DFT, initiée par Axel Becke en 1993, a conduit à une amélioration notable des prédictions concernant diverses propriétés moléculaires, telles que les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison et les fréquences vibratoires. En incorporant l'échange Hartree-Fock — également désigné comme échange exact — ces fonctionnelles offrent une description plus fidèle des interactions électroniques, expliquant leur adoption massive dans la modélisation de systèmes chimiques et de matériaux.

1.2.4.1.5.1 B3LYP

B3LYP, l'une des versions les plus couramment utilisées en chimie quantique, est une fonctionnelle hybride définie par Becke, avec trois paramètres pour mélanger l'échange exact de Hartree-Fock et la fonction de corrélation de Lee-Yang-Parr. Ses paramètres sont déterminés semi-empiriquement par ajustement aux énergies de formation standard de molécules. Sa fonctionnelle d'échange-corrélation est définie par [50]

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{\text{LDA}}^X + a_0 (E_{\text{HF}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + a_x (E_{\text{GGA}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + E_{\text{LDA}}^C + a_c (E_{\text{GGA}}^C - E_{\text{LDA}}^C) \quad (1.75)$$

où :

- E_{B3LYP}^{XC} est l'énergie d'échange-corrélation B3LYP,
- E_{LDA}^X est l'énergie d'échange de la densité locale (LDA),
- E_{HF}^X est l'énergie d'échange de Hartree-Fock (HF),
- E_{GGA}^X est une approximation de l'énergie d'échange de la densité généralisée (GGA)
- E_{LDA}^C est l'énergie de corrélation de la densité locale (LDA),
- E_{GGA}^C est une approximation de l'énergie de corrélation de la densité généralisée (GGA),
- a_0, a_x et a_c sont des coefficients semi-empiriques déterminés empiriquement.

La fonctionnelle B3LYP combine l'échange LDA, l'échange Hartree-Fock, les contributions GGA pour l'échange, l'énergie d'échange LDA et les contributions GGA pour la corrélation. Elle fournit des résultats remarquablement précis pour une variété de systèmes, y compris les propriétés magnétiques des composés moléculaires de métaux de transition et de ligands. Cependant, malgré ses succès, B3LYP ne résout pas tous les problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT. Des recherches sont en cours pour améliorer l'efficacité de l'échange exact, avec des développements tels que les fonctionnelles hybrides dites "parameter-free", comme PBE0, qui fixe le pourcentage d'échange HF à 25% sur des bases théoriques.

1.2.4.1.5.2 PBE0

La fonctionnelle hybride PBE0 combine l'énergie d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) avec l'énergie d'échange Hartree-Fock (HF) dans un rapport prédéfini de (3.1) Elle

est définie par l'expression suivante [23]

$$E_{\text{PBE0}}^{XC} = \frac{1}{4}E_{\text{HF}}^X + \frac{3}{4}E_{\text{PBE}}^X + E_{\text{PBE}}^C \quad (1.76)$$

Où :

- E_{HF}^X est l'énergie d'échange exacte Hartree-Fock,
- E_{PBE}^X représente la contribution d'échange de la fonctionnelle PBE,
- E_{PBE}^C est la contribution de corrélation de la fonctionnelle PBE.

Cette expression combine de manière pondérée les contributions d'échange d'Hartree-Fock et de PBE, ainsi que la corrélation PBE, afin d'améliorer la description des propriétés électroniques dans les calculs de chimie quantique.

1.2.4.1.5.3 Meta-hybride GGA

Les fonctionnelles GGA méta-hybrides représentent une classe avancée d'approximations d'échange-corrélation qui sont de plus en plus utilisées dans les simulations de chimie quantique. Bien qu'elles soient conceptuellement liées aux fonctionnelles hybrides, elles sont construites sur des cadres méta-GGA plutôt que sur des modèles GGA traditionnels. Cette conception leur permet d'incorporer non seulement une fraction de l'échange Hartree-Fock exact, mais aussi des ingrédients plus détaillés tels que la densité électronique, son gradient et la densité d'énergie cinétique locale. Ces termes supplémentaires contribuent à une représentation plus raffinée et plus précise des propriétés électroniques. [23]

Bien que les fonctionnelles hybrides et méta-hybrides donnent souvent des résultats d'une précision comparable, ces dernières exigent généralement des ressources de calcul plus importantes. Cela est principalement dû à la nature plus sophistiquée de leurs expressions mathématiques sous-jacentes et des intégrales associées. Néanmoins, leur précision accrue dans la capture des interactions électroniques en fait des outils précieux pour l'étude théorique des systèmes moléculaires complexes et des matériaux avancés.

1.2.4.2 Implémentations numérique de la DFT et logiciels associés

L'implémentation numérique de la DFT (Density Functional Theory) est cruciale pour effectuer des calculs précis et efficaces en chimie quantique. Voici quelques-uns des logiciels les plus couramment utilisés pour la DFT, chacun offrant des fonctionnalités et des approches différentes [1, 5, 52–63]

- a - Gaussian : Gaussian est l'un des logiciels de chimie computationnelle les plus populaires. Il propose une large gamme de méthodes DFT, ainsi que d'autres méthodes quantiques, avec une interface utilisateur conviviale.
- b - VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) : VASP est largement utilisé pour les calculs de structure électronique et de dynamique moléculaire. Il offre des fonctionnalités avancées pour la DFT, y compris la possibilité d'effectuer des calculs de bande, des calculs de forces, etc.
- c - Quantum ESPRESSO : Ce logiciel libre offre un ensemble d'outils pour étudier la structure électronique des matériaux. Sa conception vise particulièrement les systèmes solides, notamment les cristaux, permettant des simulations précises à l'échelle atomique.

- d - NWChem : Conçu pour la chimie computationnelle avancée, ce programme intègre diverses méthodes théoriques, incluant la théorie de la fonctionnelle de la densité, et est capable de gérer des calculs complexes sur des molécules et matériaux volumineux.
- e - ORCA : Ce logiciel de chimie quantique propose une large palette d'options pour analyser les propriétés électroniques, combinant une interface intuitive avec des algorithmes performants, ce qui en fait un outil privilégié pour la modélisation moléculaire et matériaux.
- f - ABINIT : ABINIT est un programme open-source dédié à la chimie quantique, spécialisé dans l'analyse des propriétés électroniques des matériaux via la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est particulièrement conçu pour offrir des performances efficaces lors de la simulation de systèmes volumineux composés de nombreux atomes.
- g - CP2K : Conçu pour modéliser le comportement atomique et moléculaire, CP2K prend en charge plusieurs méthodes de simulation, y compris la DFT. Il se distingue par ses performances dans les études de dynamique moléculaire et les analyses de structure atomique.

Ces logiciels offrent une gamme variée d'options pour les calculs basés sur la DFT, avec différentes fonctionnalités, performances et convivialité. Le choix du logiciel dépend souvent des besoins spécifiques de recherche et des préférences de l'utilisateur en termes de convivialité et de fonctionnalités.

1.3 Théorie des perturbations à N-corps

Les excitations électroniques jouent un rôle crucial dans la compréhension des spectres mesurés dans diverses expériences, notamment en spectroscopie optique et en spectroscopie photoélectronique. Ces excitations représentent les transitions des électrons entre différents états énergétiques dans un système, telles que les transitions entre les niveaux d'énergie fondamentale et les états excités. Cependant, le calcul des états excités à partir de premiers principes est plus complexe que celui des états fondamentaux, et cela nécessite souvent des méthodes plus sophistiquées. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est largement utilisée pour calculer les états fondamentaux des systèmes électroniques. Cependant, elle n'est pas aussi efficace pour calculer avec précision les états excités. La théorie des perturbations à plusieurs corps, basée sur un ensemble d'équations de la fonction de Green, est une approche théorique puissante pour décrire les excitations électroniques. Cette théorie prend en compte les interactions entre les électrons et fournit une description précise des états excités. Deux ingrédients clés de cette théorie sont la self-énergie Sigma de l'électron et l'interaction électron-trou. La méthode GW développée par Hedin permet de raffiner les calculs des interactions électroniques dans les matériaux. Elle utilise comme point de départ une approximation issue de la théorie fonctionnelle de la densité, puis procède par des itérations successives pour intégrer de façon plus précise les effets complexes liés aux corrélations électroniques. Ce mécanisme combine ainsi une base simple avec un traitement amélioré des phénomènes électroniques. Les calculs de GW des premiers principes pour les systèmes réels ont en effet été réalisés avec succès depuis les années 1980, et ils sont devenus une méthode standard pour étudier les propriétés électroniques des matériaux, des molécules et des nanostructures. Ces calculs permettent de

prédire avec précision les spectres d'absorption, les bandes d'énergie et d'autres propriétés électroniques importantes des systèmes complexes. [64]

1.3.1 Théorie de la fonction de Green

1.3.1.1 Fonctions de Green dépendantes du temps

L'Hamiltonien pour un système contenant un électron soumis à l'influence d'un potentiel $V(\vec{r})$ est décrit par [64]

$$H = H_{\text{free}} + V(\vec{r}) \quad (1.77)$$

Ici, H_{free} représente l'opérateur Hamiltonien libre, et $V(\vec{r})$ est le potentiel dépendant de la position $\vec{r}$.

L'évolution temporelle de la fonction d'onde électronique $\psi(t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = H\psi(t) \quad (1.78)$$

La solution formelle de l'équation de Schrödinger dépendante du temps peut s'écrire à l'aide de l'exponentielle de l'opérateur Hamiltonien comme suit :

$$\psi(t) = e^{-iHt}\psi(0) \quad (1.79)$$

Ici, $\psi(0)$ représente la fonction d'onde initiale, souvent choisie sous forme d'un paquet d'ondes en tant que condition initiale.

La fonction de Green dépendante du temps, associée à l'équation de Schrödinger, est définie comme :

$$\frac{\partial}{\partial t} - H G_{R,A}(t) = \delta(t) \quad (1.80)$$

Les fonctions de Green retardée et avancée, $G_R(t)$ et $G_A(t)$, représentent respectivement la réponse du système à une perturbation à des temps ultérieurs et antérieurs. Les conditions aux limites pour ces fonctions sont définies comme suit :

$$G_R(t) = 0 \quad \text{pour} \quad t < 0 \quad (1.81)$$

$$G_A(t) = 0 \quad \text{pour} \quad t > 0 \quad (1.82)$$

Leur solution formelle est donnée par :

$$G_R(t) = \begin{cases} -ie^{-iHt} & \text{pour} \quad t > 0 \\ 0 & \text{pour} \quad t < 0 \end{cases} \quad (1.83)$$

$$G_A(t) = \begin{cases} -ie^{-iHt} & \text{pour} \quad t < 0 \\ 0 & \text{pour} \quad t > 0 \end{cases} \quad (1.84)$$

La fonction $G_R(t)$ est utilisée pour la propagation de la fonction d'onde dans le temps vers l'avant, tandis que $G_A(t)$ est utilisée pour la propagation de la fonction d'onde dans le temps vers l'arrière. Cela se formalise comme :

$$\begin{aligned}\psi(t) &= iG_R(t - t_0) \psi(t_0) \quad \text{pour } t_0 < t \\ \psi(t) &= -iG_A(t - t_0) \psi(t_0) \quad \text{pour } t < t_0\end{aligned}\tag{1.85}$$

Ces équations décrivent comment la fonction d'onde évolue dans le temps à partir d'une condition initiale (t_0) en utilisant les fonctions de Green retardée et avancée.

Nous allons désigner la fonction de Green retardée simplement $G(t)$, sans utiliser l'indice R .

1.3.1.2 Fonctions de Green dépendantes de l'énergie

La transformée de Fourier de la fonction de Green temporelle $G(t)$ est définie comme suit :

$$G(E) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i(E+i\epsilon)t} dt\tag{1.86}$$

où ϵ est une petite quantité positive utilisée pour définir la partie imaginaire de l'énergie. La solution formelle de la fonction de Green en fonction de l'énergie est donnée par :

$$G(E) = (E + i\epsilon - H)^{-1}\tag{1.87}$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système. L'inverse $(E + i\epsilon - H)^{-1}$ est défini comme l'opérateur qui, lorsqu'il agit sur une fonction $f(E)$, donne la fonction $g(E)$ telle que $(E + i\epsilon - H)g(E) = f(E)$.

En utilisant l'ensemble des fonctions propres $|\psi\rangle$ de l'opérateur hamiltonien H avec les valeurs propres ϵ_i , on peut exprimer la fonction de Green $G(E)$ comme une somme sur tous les états propres :

$$G(E) = \sum_i \frac{|\psi_i\rangle \langle \psi_i|}{E - \epsilon_i + i\epsilon}\tag{1.88}$$

Cette expression montre comment la fonction de Green peut être écrite en termes des états propres de l'hamiltonien.

En passant à l'espace réel, on obtient l'expression de la fonction de Green en fonction des fonctions propres $\psi_i(\vec{r})$ dans l'espace réel :

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_i \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}') \frac{1}{E - \epsilon_i + i\epsilon}\tag{1.89}$$

Cela montre comment la fonction de Green est représentée dans l'espace réel en termes des fonctions propres spatiales.

La densité spectrale est donnée par :

$$n(\vec{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(\vec{r}, \vec{r}, E)\tag{1.90}$$

Cette quantité est utilisée pour caractériser la densité d'états à une certaine énergie dans le système.

L'identité de Dirac, est une formule utile pour calculer des intégrales singulières en physique théorique. Elle s'écrit généralement comme suit :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\epsilon} dx = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0} dx \pm i\pi f(x_0) \quad (1.91)$$

Où P représente la partie principale de l'intégrale de Cauchy. Cette identité permet de calculer des intégrales dites "principales" où le dénominateur contient une singularité, en ajoutant une petite quantité ϵ pour régulariser la singularité.

La partie principale de l'intégrale est obtenue en calculant l'intégrale sans la partie singulière, tandis que le terme (x_0) est obtenu en évaluant la fonction (x) au point singulier x_0 .

À partir de l'équation (1.90), la densité d'états à l'énergie E est donnée par :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G(\vec{r}, \vec{r}, E) d^3r = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G(E) \quad (1.92)$$

où $G(\vec{r}, \vec{r}, E)$ est la fonction de Green dépendant de la position et de l'énergie, et Tr représente la trace sur les degrés de liberté spatiaux.

La densité de charge en un point $\vec{r}$ est obtenue en intégrant la densité d'états sur toutes les énergies jusqu'au niveau de Fermi E_F :

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \int G(\vec{r}, \vec{r}, E) dE d^3r \quad (1.93)$$

En utilisant la définition de l'opérateur de position $r_b^\wedge = |r_i\rangle\langle r_0|$, l'équation peut être exprimée comme :

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}(\hat{r}_b G_b(E)) dE \quad (1.94)$$

où $G_b(E)$ est la transformée de Fourier de $G(r, r, E)$ par rapport à la position.

En général, toute grandeur physique, représentée par un opérateur $A^\wedge$, peut être calculée à partir la relation.

$$\langle \hat{A} \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}(\hat{A} G_b(E)) dE \quad (1.95)$$

où $\langle \hat{A} \rangle$ est la valeur moyenne de l'opérateur physique $\hat{A}$, E_F est le niveau de Fermi, $G_b(E)$ est la transformée de Fourier spatiale de la fonction de Green $G(\vec{r}, \vec{r}, E)$, et Tr est la trace sur les degrés de liberté spatiaux.

En effet, la fonction de Green contient des informations sur les états propres du système et sur la manière dont il réagit à des perturbations externes. En calculant la fonction de Green, on peut obtenir des informations sur les propriétés physiques du système, telles que les densités d'états, les courants, les susceptibilités, etc.

Ainsi, en principe, une fois que la fonction de Green est connue, toutes les propriétés

physiques du système peuvent être calculées à partir d'elle. Cela montre l'importance de la fonction de Green dans la compréhension et la caractérisation des systèmes quantiques.

1.3.2 Équation de Dyson

L'équation de Dyson est un élément clé de la théorie des fonctions de Green, utilisée pour relier la fonction de Green exacte d'un système perturbé à celle du système non perturbé. Cette équation est obtenue en considérant un hamiltonien divisé en deux parties,

$$H = H_0 + V \quad (1.96)$$

où H_0 est l'hamiltonien du système non perturbé et V représente le potentiel de perturbation. L'opérateur de Green associé aux hamiltoniens H et H_0 est défini comme suit [66]

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad , \quad G_0(E) = (E - H_0)^{-1} \quad (1.97)$$

E est l'énergie.

L'équation de Dyson relie la fonction de Green exacte $G(E)$ à la fonction de Green non perturbée $G_0(E)$ par l'expression suivante :

$$G(E) = G_0(E) + G(E)V G_0(E) \quad (1.98)$$

$$= G_0(E) + G_0(E)V G(E) \quad (1.99)$$

$$= G_0(E) + G_0(E)T(E)G_0(E) \quad (1.100)$$

Dans l'équation (1.100), la matrice T est définie par l'équation .

$$T(E) = V + V G_0(E)T(E) \quad (1.101)$$

Cette matrice T relie la fonction de Green perturbée $G(E)$ à la fonction de Green non perturbée $G_0(E)$, ce qui permet de déterminer la fonction de Green exacte en présence de la perturbation V .

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

$$\left[\hat{h}_0(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}[n](\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.102)$$

où :

- $\hat{h}_0(\mathbf{r})$ est l'opérateur de l'énergie cinétique pour un électron,
- $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel coulombien classique dû à l'interaction avec les autres électrons et les noyaux atomiques (appelé potentiel de Hartree),
- $[n](\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-correlation, qui est une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$,
- $\psi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde de l'électron i dépendant des coordonnées spatiales $\mathbf{r}$,

— ϵ_i est l'énergie de l'électron i .

Cette équation est résolue de manière itérative dans le cadre de la DFT de Kohn-Sham, où les fonctions d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ et les potentiels $V_H(\mathbf{r})$ et $V_{XC}[n](\mathbf{r})$ sont successivement ajustés pour atteindre la convergence.

Pour les quasiparticules, une équation analogue à celle du système de particules de Kohn-Sham [1.102](#) sera établie :

$$\left[\hat{h}_0(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \Sigma_{XC}(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_i/\hbar) \psi_i(\vec{r}') = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.103)$$

Cette équation décrit les quasiparticules dans un système électronique, telles que les quasi-électrons ou les trous, en tenant compte de l'interaction électron-électron. La partie gauche représente l'hamiltonien de la quasiparticule, qui inclut l'opérateur de l'énergie cinétique sans interaction $\hat{h}_0(\mathbf{r})$, le potentiel de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ et l'effet de l'interaction électron-électron décrit par l'opérateur de self-énergie $\Sigma_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i/\hbar)$. L'intégrale sur $\mathbf{r}'$ représente cet effet d'interaction. L'énergie ϵ_i de la quasiparticule est l'énergie propre de cette particule.

L'équation de Dyson établit une relation entre les fonctions de Green du système interagissant G et non interagissant G_0 en présence de l'opérateur self-énergie Σ . Cette équation est essentielle pour comprendre les propriétés des quasiparticules dans un matériau, car elle relie les propriétés des électrons non interagissants avec celles des électrons interagissants.

Équation de Dyson :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'''; \omega) G_0(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{r}''' \quad (1.104)$$

L'équation de Dyson peut être exprimée de manière compacte à l'aide d'une série géométrique. En utilisant cette série, on peut écrire :

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + \dots \quad (1.105)$$

Cette série est appelée série de Dyson, et elle résume de manière concise la relation entre la fonction de Green du système interagissant G et celle du système non interagissant G_0 , en présence de l'opérateur de self-énergie Σ . Chaque terme de la série représente un ordre d'interaction différent entre les électrons du système, où G_0 correspond aux électrons non interagissants et Σ tient compte des effets d'interaction.

1.3.3 Équation de Lippmann-Schwinger

L'équation de Schrödinger pour un système perturbé et son lien avec les fonctions d'onde non perturbées. L'équation pour le système perturbé est écrite [\[67, 68\]](#) :

$$(E - H) \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle = V \left| \psi_i^{(1)} \right\rangle \quad (1.106)$$

Cette équation décrit le comportement des fonctions d'onde perturbées $\left| \psi_i^{(1)} \right\rangle$ pour un

système dont l'Hamiltonien est H et qui est perturbé par un potentiel V à l'énergie E . La fonction d'onde perturbée $|\psi_i^{(1)}\rangle$ peut être écrite en termes de la fonction d'onde non perturbée $|\psi_i^{(0)}\rangle$ comme suit :

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + G(E)V|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.107)$$

Cette relation exprime la fonction d'onde perturbée $|\psi_i^{(1)}\rangle$ en termes de la fonction d'onde non perturbée $|\psi_i^{(0)}\rangle$, en utilisant l'opérateur de Green $G(E)$. En termes de la matrice T , l'équation de Lippmann-Schwinger s'écrit :

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + G_0(E)T(E)|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.108)$$

Cette équation relie les fonctions propres du système perturbé aux fonctions propres du système non perturbé, où $G_0(E)$ est l'opérateur de Green du système non perturbé et $T(E)$ est la matrice de diffusion à l'énergie E . En utilisant la relation suivante :

$$V|\psi_i^{(1)}\rangle = (V + VG_0(E)T(E))|\psi_i^{(0)}\rangle = T(E)|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.109)$$

Cette relation montre comment le potentiel V agit sur la fonction d'onde perturbée $|\psi_i^{(1)}\rangle$. En résumé, l'équation de Lippmann-Schwinger relie les fonctions propres du système perturbé à celles du système non perturbé en utilisant l'opérateur de Green et la matrice de diffusion. Elle est utilisée pour étudier le problème de diffusion dans le formalisme des fonctions d'onde.

1.3.4 Approximation GW

En 1965, Lars Hedin a développé l'approximation GW, une méthode visant à calculer la self-énergie des systèmes électroniques [34]. Cette approche s'appuie sur deux éléments essentiels : la fonction de Green G , représentant la propagation des électrons, et l'interaction coulombienne écrantée W , qui modélise l'effet d'écranage au sein du matériau [69]. Contrairement à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est principalement utilisée pour étudier l'état fondamental, l'approximation GW permet de modéliser les propriétés excitées des systèmes. Elle introduit notamment une discontinuité dans le potentiel d'échange-corrélation, ce qui améliore la précision des calculs des énergies des quasiparticules et des écarts de bande.

1.3.4.1 Concept de quasiparticule

En spectroscopie de photoémission directe, un photon d'énergie $\hbar\omega$ est dirigé vers un matériau. Lorsqu'il interagit avec un électron du matériau, il peut l'arracher, créant ainsi un trou dans le réseau cristallin. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est mesurée, et l'énergie de liaison de cet électron est calculée comme la différence entre son énergie cinétique et l'énergie du photon incident, soit $\epsilon_i = E_{\text{kin}} - \hbar\omega$. Cette formule est basée sur l'hypothèse que les électrons sont indépendants les uns des autres [70].

Dans ces deux techniques, le nombre de particules varie. La différence d'énergie mesurée $E_{\text{kin}} - \hbar\omega$ correspond à :

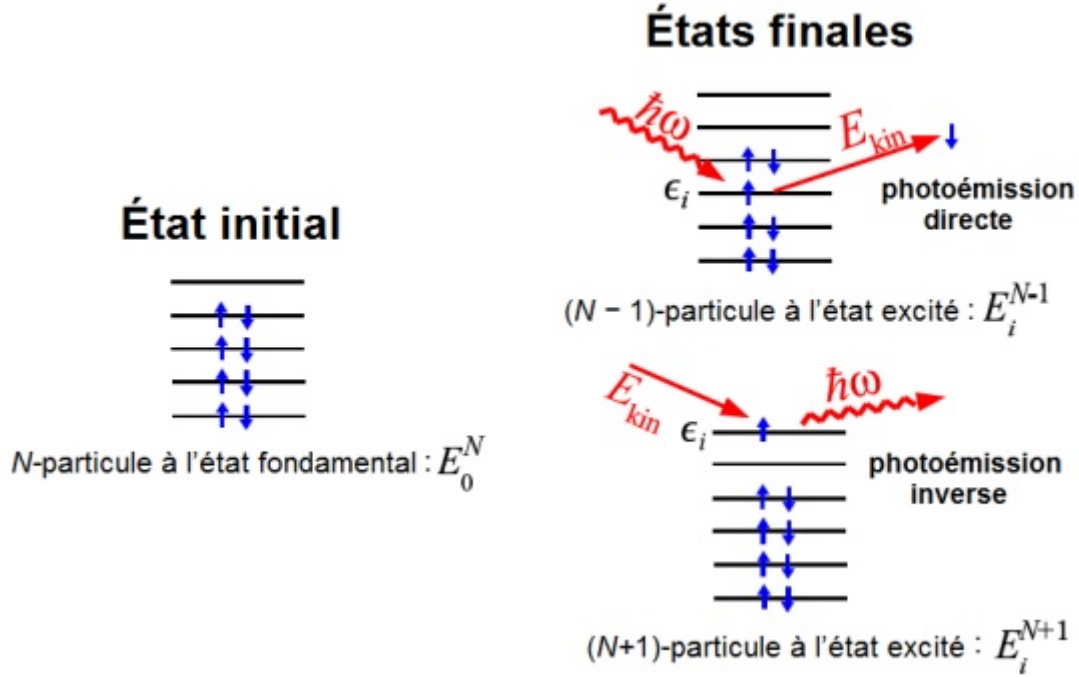


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des principes de la spectroscopie de photoémission directe et inverse.

$E_N^0 - E_{N-1}^i$ pour la photoémission directe, et $E_{N+1}^0 - E_N^i$ pour la photoémission inverse.

[70] Cependant, en réalité, les électrons dans un matériau sont soumis à des interactions électron-électron et électron-ion, principalement via l'interaction de Coulomb. Ces interactions font que l'éjection d'un électron n'est pas un processus indépendant, mais plutôt un problème à plusieurs corps. Pour tenir compte de ces interactions, l'énergie de liaison ϵ_i est généralement considérée comme la différence d'énergie entre l'état fondamental du système avec N électrons (E_0^N) et l'état excité du système avec $N - 1$ électrons (E_i^{N-1}), restant après l'éjection de l'électron.

Dans le cas de la spectroscopie de photoémission inverse, des électrons sont injectés dans le système, augmentant ainsi le nombre total d'électrons de N à $N + 1$. L'énergie du photon émis lors de ce processus est mesurée, et cette énergie est comparée à la différence d'énergie entre l'état fondamental du système avec $N + 1$ électrons (E_0^{N+1}) et l'état excité du système avec N électrons (E_i^N), avant l'injection de l'électron [70].

En résumé, la spectroscopie de photoémission directe et inverse permet d'étudier les propriétés électroniques des matériaux en mesurant les énergies des électrons éjectés ou injectés. Ces techniques fournissent des informations précieuses sur les propriétés électroniques des matériaux et sont essentielles pour comprendre leur comportement à l'échelle quantique.

À la différence des particules de Kohn-Sham, les quasi-particules ne peuvent pas être traitées comme des entités indépendantes. Le comportement d'un électron dans un système à plusieurs corps est fortement influencé par la présence et les mouvements des autres électrons [70]. Lorsqu'un électron est introduit dans le système, la répulsion électrostatique entraîne une redistribution locale de la densité électronique, formant une zone appauvrie en charges négatives, souvent désignée par le terme *trou de Coulomb*, comme représenté

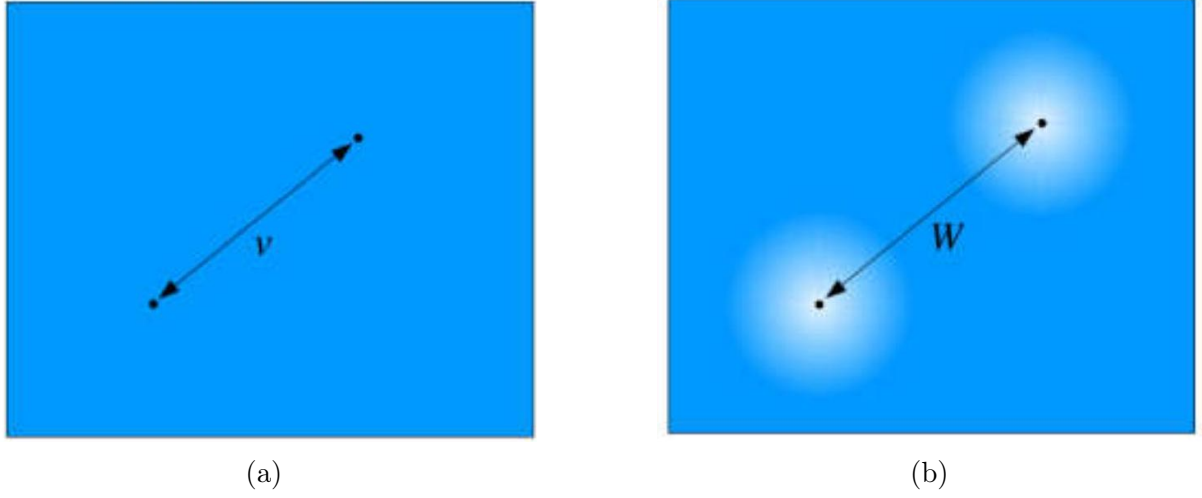


FIGURE 1.2 – Un trou de Coulomb autour d’un électron se manifeste comme une quasi-particule unique. Les interactions entre ces quasi-particules sont influencées par une interaction écrantée W , en contraste avec l’interaction de Coulomb forte ν observée entre les électrons [70].

dans la figure 1.2. De manière symétrique, le retrait d’un électron provoque la disparition de cette perturbation du milieu électronique.

Lors des expériences de photoémission, qu’elles soient directes ou inverses, l’ajout ou le retrait d’un électron dans un système à plusieurs corps provoque la formation d’une excitation. Celle-ci se compose de la particule introduite (ou du trou laissé par son départ) et de la perturbation qu’elle induit dans son environnement électronique. Cette combinaison forme une entité stable appelée *quasi-particule*, dans laquelle un nuage de charge opposée accompagne le mouvement de l’électron. Ce nuage atténue efficacement la charge nette perçue par le système, ce qui diminue l’intensité des interactions électrostatiques, rendant celles entre quasi-particules bien moins fortes que celles entre électrons libres.

Pour modéliser ces phénomènes d’ajout ou de suppression d’électrons, un cadre théorique reliant les états électroniques à N particules à ceux contenant $N \pm 1$ est requis. C’est dans ce contexte qu’intervient la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT), qui utilise la fonction de Green comme outil central. Cette fonction permet de déterminer à la fois les niveaux d’excitation ϵ_i et la durée de vie des quasi-particules [70].

En résumé, les quasi-particules sont des excitations collectives résultant de l’interaction d’un électron ou d’un trou avec son environnement électronique modifié. Elles sont essentielles pour la compréhension des propriétés électroniques des matériaux et sont rigoureusement décrites à l’aide de la MBPT et de la fonction de Green.

1.3.4.2 Opérateur de self-énergie

L’équation de Kohn-Sham suivante [71] :

$$\left[\hat{h}_0(r) + V^H(r) + V^{XC}[n](r) \right] \phi_n(r) \stackrel{DFT}{=} \varepsilon_n \phi_n(r) \quad (1.110)$$

Cette équation décrit comment les fonctions d’onde $\phi_n(r)$ et les énergies C_n des particules de Kohn-Sham sont obtenues en résolvant l’équation de Schrödinger pour un système fictif d’électrons non-interagissants, mais soumis à un potentiel effectif

$$V_{\text{eff}}(r) = V^H(r) + V^{XC}[n](r)$$

qui inclut le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation. Pour les quasi-particules, l'équation précédente devient :

$$\left[\hat{h}_0(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) \right] \phi_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma^{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n) \phi_n(\mathbf{r}') = \varepsilon_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.111)$$

- $h_0(r)$ est l'hamiltonien du système électronique sans interaction. Il décrit l'énergie cinétique des électrons et leur interaction avec un potentiel extérieur, mais sans tenir compte des interactions électron-électron.
- $V^H(r)$ est le potentiel de Hartree, qui représente l'interaction électrostatique moyenne entre les électrons dans le système.
- $\phi_n(r)$ est la fonction d'onde correspondant à l'état n du système, qui décrit la distribution spatiale de la probabilité de trouver un électron dans un état donné.
- $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_n)$ est l'opérateur self-énergie d'échange-corrélation, qui dépend des positions $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$, ainsi que de l'énergie ε_n . Cet opérateur prend en compte les effets quantiques d'échange et de corrélation entre les électrons.

Cette équation décrit comment les quasi-particules interagissent dans un système quantique, en prenant en compte les effets d'échange et de corrélation entre les électrons via l'opérateur self-énergie Σ^{XC} . La partie réelle de ε_n représente l'énergie de la quasi-particule, tandis que la partie imaginaire représente l'inverse de sa durée de vie.

La relation qui relie les fonctions de Green du système interagissant (G) et non interagissant (G_0) avec l'opérateur self-énergie Σ est donnée comme suit [70]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'''; \omega) G_0(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d^3r'' d^3r''' \quad (1.112)$$

La théorie des fonctions de Green est en effet un outil puissant pour décrire l'état fondamental et les excitations d'un système quantique. Elle est souvent utilisée pour corriger les résultats obtenus en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui peut parfois sous-estimer les interactions électroniques. L'équation de Dyson (1.112) est un élément clé de la théorie des fonctions de Green. Elle décrit comment la fonction de Green G d'un système interagissant peut être obtenue à partir de la fonction de Green non-interagissante G_0 et de l'opérateur self-énergie Σ :

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + \dots \quad (1.113)$$

Les différents termes de la série géométrique $G_0^{\Sigma G_0}$, $G_0 \Sigma G \Sigma G_0$, $\dots$ décrivent les processus de diffusion simples, doubles, triples, etc., des électrons dans le système. Chaque terme de la série correspond à un ordre différent de la théorie de la diffusion, où les électrons interagissent avec les autres électrons à travers l'opérateur de self-énergie Σ . La self-énergie Σ agit comme un terme de connexion entre le système non interagissant (représenté par G_0) et le système interagissant (représenté par G). Elle capture les effets des interactions électroniques sur les propriétés du système. En résolvant l'équation de Dyson $G = G_0 + G \Sigma G$, on peut obtenir la fonction de Green du système interagissant G , à partir de laquelle les énergies quasi-particulaires (QP) et les fonctions d'onde du système peuvent être calculées.

L'approximation GW, proposée par Hedin, est une méthode pratique couramment utilisée pour calculer l'opérateur de self-énergie Σ [72]. Cette approximation permet de simplifier le calcul de Σ en exprimant la self-énergie comme suit [70, 71, 73]

$$\Sigma_{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega e^{-i0^+ \omega} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E - \omega) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \quad (1.114)$$

L'expression exprimant la self-énergie calculée dans l'approximation GW montre que cette self-énergie peut être vue comme le produit de la fonction de Green G et du potentiel dynamique écranté W . Cette expression permet de séparer l'opérateur Σ_{GW} en deux termes distincts, notés Σ_x et Σ_c , représentant respectivement les parties d'échange et de corrélation de la self-énergie. En effet, on peut écrire Σ_{GW} comme la somme de deux contributions :

$$\Sigma_{GW} = \Sigma_x + \Sigma_c$$

La partie d'échange Σ_x est donnée par [70, 73].

$$\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega e^{i\omega 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \sum_{nk}^{\text{acc}} \frac{\psi_{nk}(\mathbf{r}) \psi_{nk}^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.115)$$

Dans cette expression, $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ est le potentiel d'échange, qui dépend de la séparation entre les positions $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Cette partie d'échange est souvent associée à l'effet d'échange de spin et d'autres phénomènes quantiques.

La partie de corrélation Σ_c est définie par :

$$\Sigma_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\omega 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega - \omega') [W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') - v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (1.116)$$

Dans cette expression, le potentiel dynamiquement écranté $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega')$ est lié au potentiel d'interaction particule-particule de type Coulombien :

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.117)$$

à travers l'inverse de la fonction diélectrique. Le potentiel d'interaction particule-particule de type Coulombien $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est donné par la formule classique pour l'interaction coulombienne entre deux charges, où e est la charge élémentaire et ϵ_0 est la permittivité du vide. Le potentiel dynamiquement écranté $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est exprimé comme suit : [70]

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3r'' = v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3r'' \quad (1.118)$$

où $n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est la densité d'induction, qui prend en compte les effets d'écran dus aux interactions électroniques dans le matériau. L'intégrale sur $\mathbf{r}''$ représente la contribution des électrons induits à l'écran du potentiel d'interaction v .

L'interaction écrantée $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega')$ est le potentiel effectif au point $\mathbf{r}'$ induit par une quasiparticule en $\mathbf{r}$. Plus précisément, lorsque la charge d'un électron est située en $\mathbf{r}$, elle repousse les autres électrons dans son voisinage, ce qui donne lieu à la formation d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou peut être considéré comme une charge positive effective $n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega)$ qui écranthe le potentiel de Coulomb au point $\mathbf{r}'$. Voir la figure (1.3) [70].

De manière analogue, une charge négative effective écranthe le potentiel de Coulomb d'un

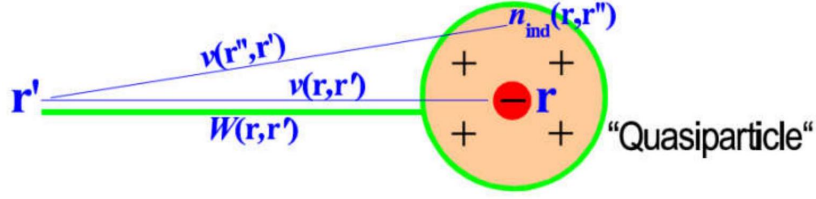


FIGURE 1.3 – Lorsqu’un trou de Coulomb se forme autour d’un électron à la position r , il influence le potentiel de Coulomb v de cet électron. Cela conduit à la définition de l’interaction Coulombienne écrantée W , qui combine le potentiel de l’électron libre et celui de son nuage électronique. L’entité formée par l’électron et son nuage est souvent appelée "quasi-particule". [70]

trou. Ainsi, $W(r, r'; \omega)$ représente le potentiel effectif ressenti au point r' en présence d’une quasi-particule en r , tenant compte des interactions électroniques qui modifient localement le potentiel de Coulomb. Cette approche permet de décrire de manière plus réaliste les interactions entre les électrons dans un matériau, en prenant en compte les effets d’écran et de corrélation.

1.3.4.3 Équations de Hedin

Les équations de Hedin décrivent de manière exacte le calcul de la self-énergie Σ en fonction de la fonction de Green G et du potentiel écranté W [34]. Elles sont définies par un ensemble d’équations couplées qui prennent en compte les interactions électroniques dans un matériau.

Le potentiel Coulombien écranté :

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \iint v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2) d(3) d(4) \quad (1.119)$$

Cette équation décrit comment le potentiel Coulombien $W(1, 2)$ entre deux points 1 et 2 est affecté par les interactions électroniques dans un matériau.

- $v(1, 2)$ est le potentiel d’interaction non écranté entre les points 1 et 2.
- L’intégrale sur 3 et 4 représente une sommation sur toutes les positions de l’espace, considérant l’effet de tous les autres électrons du matériau.
- $P(3, 4)$ est la fonction de réponse, décrivant comment le système réagit à une perturbation extérieure en 3 due à une perturbation en 4. Elle traduit l’effet collectif des électrons sur le potentiel écranté.
- $W(4, 2)$ est le potentiel écranté entre les points 4 et 2, représentant l’effet combiné des interactions électroniques entre ces points.

L’équation de Dyson :

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \iint G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2) d(3) d(4) \quad (1.120)$$

Cette équation exprime la fonction de Green totale $G(1, 2)$ entre deux points 1 et 2 comme la somme de la fonction de Green non perturbée $G_0(1, 2)$ et d’un terme intégral représentant l’effet des interactions électroniques dans le matériau, telles que décrites par la self-énergie Σ .

- $G(1, 2)$ est la fonction de Green totale entre les points 1 et 2.
- $G_0(1, 2)$ est la fonction de Green non perturbée, qui ne prend pas en compte les interactions entre les particules.
- $\Sigma(3, 4)$ est la self-énergie entre les points 3 et 4, représentant l'effet des interactions entre les particules sur les propriétés des quasi-particules.
- L'intégrale sur 3 et 4 représente une sommation sur toutes les positions de l'espace, permettant de considérer l'effet de tous les autres états du système sur la fonction de Green.

La self-énergie :

$$\Sigma(1, 2) = i \int W(1^+, 3) G(1, 4) \Gamma(4, 2; 3) d(34) \quad (1.121)$$

Cette équation exprime la self-énergie $\Sigma(1, 2)$ entre deux points 1 et 2 comme une intégrale sur l'espace des positions de la convolution entre le potentiel dynamique écranté W , la fonction de Green totale G , et la fonction vertex Γ .

- $\Sigma(1, 2)$ est la self-énergie entre les points 1 et 2.
- $W(1^+, 3)$ est le potentiel dynamique écranté entre les points 1^+ et 3.
- $G(1, 4)$ est la fonction de Green totale entre les points 1 et 4.
- $\Gamma(4, 2; 3)$ est la fonction vertex, décrivant les interactions à trois corps entre les particules.

La fonction de vertex :

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) - \iiint \frac{\delta\Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(5, 6) \Gamma(6, 7; 3) G(7, 4) d(4567) \quad (1.122)$$

Cette équation exprime la fonction de vertex $\Gamma(1, 2; 3)$ entre trois points 1, 2 et 3 comme une somme de termes. Le premier terme est le produit des fonctions delta de Kronecker $\delta(1, 2)$ et $\delta(1, 3)$, qui donne une contribution lorsque les trois points sont identiques. Le deuxième terme représente les interactions à trois corps entre les particules, où $\delta\Sigma(1, 2)$ est la variation infinitésimale de la self-énergie Σ par rapport à la fonction de Green G , et $\delta G(4, 5)$ est la variation infinitésimale de la fonction de Green par rapport à elle-même.

La polarisation :

$$P(1, 2) = -i \iint G(1, 3) \Gamma(3, 4; 2) G(4, 1) d(34) \quad (1.123)$$

Cette équation exprime la polarisation $P(1, 2)$ entre deux points 1 et 2 comme une intégrale sur l'espace des positions de la convolution entre la fonction de Green totale G et la fonction vertex Γ .

Pour simplifier :

- $1 = (x_1, t_1)$ et $1^+ = (x_1, t_1 + \epsilon)$: Ces notations indiquent les coordonnées spatiales x_1 et temporelles t_1 d'un point, ainsi que les mêmes coordonnées avec un léger décalage de temps ϵ . Par exemple, 1^+ représente le même point dans l'espace mais à un instant légèrement plus tardif $t_1 + \epsilon$.

- $d1 = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int dx_1$: C'est une notation simplifiée pour indiquer une intégration sur toutes les coordonnées spatiales et temporelles x_1 et t_1 . Elle est souvent utilisée pour indiquer une intégration sur tout l'espace et tout le temps.
- $v(1, 2) = v(x_1, x_2) \delta(t_1 - t_2)$: Cette équation définit le potentiel v entre les points 1 et 2 comme dépendant uniquement des coordonnées spatiales x_1 et x_2 , et étant nul sauf lorsque les temps t_1 et t_2 sont égaux, c'est-à-dire $\delta(t_1 - t_2)$.

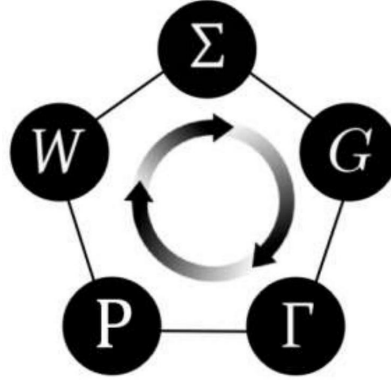


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du pentagone de Hedin [74].

Les équations de Hedin présentent une difficulté en raison de la dérivée fonctionnelle, ce qui rend leur résolution auto-cohérente complexe. L'approximation GW simplifie cette résolution en négligeant les corrections de vertex plus élevées, permettant ainsi d'obtenir des résultats calculables tout en simplifiant le processus de calcul.

1.3.4.4 Approximation GW

L'approximation GW est une méthode utilisée pour calculer la self-énergie Σ . Elle est nommée ainsi en raison des opérateurs G (fonction de Green) et W (potentiel de Coulomb écranté) qu'elle utilise. Cette méthode est souvent utilisée car elle offre un bon compromis entre précision et complexité de calcul, produisant des résultats plus précis que les approches de champ moyen comme la DFT (Density Functional Theory).

Dans les calculs de self-énergie, il est possible de prendre en compte des interactions complexes entre les particules, appelées "effets de vertex". Cependant, ces effets de vertex d'ordre supérieur compliquent énormément les calculs. Pour simplifier, l'approximation GW néglige ces effets de vertex d'ordre supérieur, ce qui signifie que seuls les termes de premier ordre dans le développement en perturbations sont retenus.

La fonction de vertex Γ décrit comment une particule interagit avec d'autres particules dans un système à N-corps. Dans l'approximation GW, la fonction de vertex est simplifiée en prenant son expression la plus simple :

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) \quad (1.124)$$

où δ est la fonction delta de Dirac.

- $\delta(1, 2)$ signifie que l'interaction n'a lieu que lorsque les deux premières variables sont égales.
- $\delta(1, 3)$ signifie que l'interaction n'a lieu que lorsque la première et la troisième variable sont égales.

Dans l'approximation GW, la polarisation $P(1, 2)$ est simplifiée et s'exprime comme :

$$P(1, 2) = -iG_0(1, 2)G_0(2, 1) \quad (1.125)$$

où G_0 est la fonction de Green des électrons non perturbés. Cette simplification reflète la manière dont les fluctuations de densité des particules se propagent dans le système sans interactions complexes.

L'opérateur de self-énergie $\Sigma(1, 2)$ devient alors :

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1^+, 2) \quad (1.126)$$

où G est la fonction de Green totale incluant les interactions, W est le potentiel de Coulomb écranté, et 1^+ introduit une légère avance temporelle pour garantir la causalité. Le potentiel de Coulomb écranté $W(1, 2)$ est donné par l'équation :

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2) d(3) d(4) \quad (1.127)$$

où $V(1, 2)$ est le potentiel de Coulomb non écranté. Cette équation montre comment les interactions entre électrons sont modifiées par la polarisation du milieu, représentée par $P(3, 4)$.

L'équation de Dyson pour la fonction de Green $G(1, 2)$ s'écrit comme :

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2) d(3) d(4) \quad (1.128)$$

Cette équation relie la fonction de Green totale G à la fonction de Green non perturbée G_0 et à la self-énergie Σ .

Pour les systèmes où les fonctions de Kohn-Sham $\varphi_i^{KS}(r)$ sont proches des fonctions d'ondes des quasi-particules $\psi_i(r)$, c'est-à-dire lorsque $\varphi_i^{KS}(r) = \psi_i(r)$, cela suggère que la correction due à la self-énergie $\Sigma(\epsilon_i^{KS}) - V_{xc}\delta(r - r')$ est négligeable. Cette observation justifie l'utilisation de la théorie de perturbation au premier ordre pour obtenir des énergies approximatives des quasi-particules.

Pour évaluer les énergies des quasi-particules, la théorie de perturbation au premier ordre est utilisée :

$$\Sigma(r, r'; \epsilon_i) \approx \Sigma(r, r'; \epsilon_i^{KS}) + (\epsilon_i - \epsilon_i^{KS}) \frac{\partial \Sigma(r, r'; \epsilon_i^{KS})}{\partial \omega} \quad (1.129)$$

L'énergie de la quasi-particule est donnée par :

$$\epsilon_i \approx \epsilon_i^{KS} + Z_i \langle \varphi_i^{KS} | \Sigma(\epsilon_i^{KS}) - V_{xc} | \varphi_i^{KS} \rangle \quad (1.130)$$

où Z_i est le facteur de renormalisation de la quasi-particule, défini comme :

$$Z_i = \left(1 - \left\langle \varphi_i^{KS} \left| \frac{\partial \Sigma(\epsilon_i^{KS})}{\partial \omega} \right| \varphi_i^{KS} \right\rangle \right)^{-1} \quad (1.131)$$

Ces expressions montrent comment la théorie de perturbation au premier ordre est utilisée pour estimer les énergies des quasi-particules, en prenant en compte les effets de la self-énergie et du potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}). Le facteur de renormalisation Z_i corrige l'énergie de Kohn-Sham ϵ_i^{KS} pour tenir compte des interactions dynamiques des électrons dans le matériau.

1.4 Conclusion

Ce chapitre discute des techniques *ab initio* qui servent à analyser les caractéristiques physiques des matériaux. Dans un premier temps, nous avons abordé les difficultés rencontrées lors de la résolution de l'équation de Schrödinger pour plusieurs particules, qui représente le comportement des électrons dans un système quantique. Pour rendre ce problème plus simple, nous avons introduit l'approximation de BornOppenheimer, qui sépare les mouvements des électrons de ceux des noyaux, ainsi que l'approximation de HartreeFock, qui considère les électrons comme indépendants à travers un champ moyen. Néanmoins, cette dernière méthode ne prend pas en compte les corrélations entre électrons, ce qui affecte son exactitude dans la modélisation des interactions électroniques.

Pour surmonter ces limitations, nous avons analysé la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou DFT. Cette méthode repose sur les théorèmes de HohenbergKohn, qui indiquent que la densité électronique comporte toutes les informations nécessaires pour définir l'état fondamental d'un système quantique. La méthode de KohnSham reformule ensuite le problème quantique d'origine sous forme d'un groupe d'équations à un électron, ce qui diminue la complexité des calculs tout en conservant une bonne précision. Cependant, l'efficacité de la DFT dépend de l'approximation choisie pour la fonctionnelle d'échangecorrélation, ce qui explique l'utilisation de diverses approches comme LDA, GGA et les fonctionnelles hybrides.

Pour finir, nous avons examiné l'approximation GW, qui fait partie de la théorie des perturbations multiparticules et qui repose sur les équations de Hedin. À la différence de la DFT, qui a tendance à sousestimer les différences énergétiques, cette méthode permet de mieux décrire les interactions électroniques en y intégrant des corrections dynamiques. Elle se révèle donc très utile pour affiner la précision des prévisions concernant les propriétés électroniques des matériaux.

Chapitre 2

Effets excitoniques et Mécanisme de Photoluminescence

2.1 Propriétés opto-électroniques

2.1.1 Propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs présentent une particularité fondamentale : leurs électrons ne peuvent pas circuler librement tant qu'ils restent confinés dans des états d'énergie inférieurs. En effet, une séparation énergétique — appelée bande interdite — existe entre les niveaux occupés (bande de valence) et les niveaux accessibles à la conduction (bande de conduction). Cette séparation, variable selon le matériau, se situe souvent entre 0,5 et 4 électronvolts. Lorsque la température augmente, certains électrons acquièrent assez d'énergie thermique pour franchir cette barrière et accéder à des états conducteurs. Ce transfert d'électrons donne naissance à deux types de porteurs de charge : d'une part, l'électron libéré qui rejoint la bande de conduction et devient mobile, et d'autre part, une vacance laissée dans la bande de valence. Cette vacance, appelée « trou », agit comme une entité porteuse de charge positive. La mobilité conjointe de ces deux porteurs — électrons et trous — permet la circulation du courant électrique au sein du semi-conducteur.

La conduction électrique dans les semi-conducteurs résulte ainsi du mouvement conjoint des électrons, circulant dans la bande de conduction, et des trous, se déplaçant dans la bande de valence en sens opposé. Ce double mécanisme confère aux semi-conducteurs une conductivité intermédiaire entre celle des isolants, dont la bande interdite est trop large, et celle des conducteurs, dépourvus de *gap* significatif. Cette propriété les rend essentiels dans de nombreuses applications électroniques.

L'activité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température. À mesure que celle-ci augmente, les électrons reçoivent une quantité d'énergie suffisante pour quitter leur état lié dans la bande de valence et rejoindre des niveaux d'énergie plus élevés dans la bande de conduction. Ce gain d'énergie thermique accroît alors la densité de porteurs libres, favorisant le transport du courant. Cette sensibilité thermique distingue les semi-conducteurs des isolants, qui possèdent un intervalle énergétique trop large pour permettre ce type d'excitation thermique. Ainsi, à température ambiante, le silicium — avec un *gap* modéré de 1,11 eV — peut conduire l'électricité, contrairement au diamant, dont la bande interdite avoisine 5,5 eV, le rendant pratiquement non conducteur dans les mêmes conditions [86].

Lorsqu'un photon transmet suffisamment d'énergie à un électron, celui-ci peut être promu de sa bande d'origine vers un niveau énergétique supérieur, appelé bande de conduction. Ce transfert crée un vide dans la bande de valence, connu sous le nom de *trou*, qui se comporte comme une charge positive mobile. L'électron excité et le trou résultant peuvent

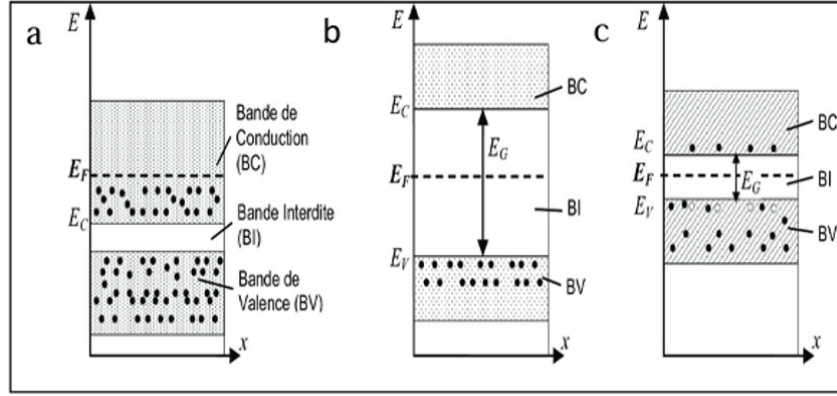


FIGURE 2.1 – Diagramme des bandes d'énergie : a) conducteur, b) isolant, et c) semi-conducteur. [86]

s'associer par attraction électrostatique, formant une quasi-particule neutre appelée *exciton*. L'énergie minimale requise pour que ce phénomène se produise est caractéristique du matériau et désignée sous le terme de bande interdite.

On parle de semi-conducteur **intrinsèque** lorsque le matériau est pur, sans impuretés. Par contre, l'ajout contrôlé d'éléments étrangers modifie les propriétés électriques du matériau, donnant naissance à un semi-conducteur **extrinsèque** [85].

2.1.1.1 Notion de gap direct et indirect

La différence entre un *gap* direct et un *gap* indirect réside dans la position des extrêmes des bandes d'énergie dans l'espace des vecteurs d'onde (*k*-espace). Dans les semi-conducteurs à *gap* direct, les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction se trouvent au même emplacement dans l'espace des impulsions (*k*-espace). Cela permet aux électrons de passer d'une bande à l'autre sans modifier leur quantité de mouvement, rendant ainsi les transitions électroniques par absorption ou émission de photons particulièrement efficaces. En revanche, dans un semi-conducteur à *gap* indirect, ces points sont décalés, rendant le processus plus complexe et nécessitant l'aide d'un phonon pour conserver l'impulsion. Cette caractéristique rend les matériaux à *gap* direct, tels que le GaAs ou certaines boîtes quantiques de graphène, particulièrement efficaces pour des dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes, les lasers et les cellules solaires, où la conversion entre énergie électrique et lumineuse doit être optimale. Dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les sommets de la bande de valence et les creux de la bande de conduction ne sont pas alignés dans l'espace des moments, ce qui demande l'aide de phonons pour équilibrer cette différence de moment. Cela réduit l'efficacité des transitions électroniques par photon. Des matériaux comme le silicium (Si) et le germanium (Ge), qui possèdent une bande interdite indirecte, sont moins efficaces pour produire de la lumière. Cependant, ils sont souvent utilisés dans les transistors et autres appareils électroniques, où la conduction électrique est cruciale, même si cela nuit à la conversion de la lumière, laquelle demeure moins efficace à cause des interactions avec les phonons.

Lorsqu'un semi-conducteur reçoit un rayonnement de fréquence ν , un électron peut être stimulé et passer de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. Ce mécanisme s'effectue conformément aux principes fondamentaux qui imposent que l'énergie totale et la quantité de mouvement soient conservées lors de la

transition. La quantité de mouvement d'un photon, qui est liée à sa fréquence ν , peut être décrite par l'équation suivante :

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (2.1)$$

Cela conduit à la relation :

$$\Delta p = \hbar \Delta k \quad (2.2)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur à *gap* indirect, la variation de la quantité de mouvement Δp est beaucoup plus faible que le changement de vecteur d'onde ($\hbar \Delta k$). Dans ce cas, un photon seul ne peut pas transmettre l'impulsion nécessaire pour qu'un électron effectue la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Ainsi, la recombinaison des porteurs de charge dans ces matériaux dépend de l'intervention des phonons du réseau cristallin, dont l'énergie typique se situe généralement entre 0,01 et 0,03 eV. C'est pour cette raison que les semi-conducteurs à *gap* indirect sont moins efficaces en ce qui concerne l'émission et l'absorption de lumière.

Dans un semi-conducteur à *gap* direct, la transition électronique entre la bande de valence et celle de conduction s'effectue sans variation du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi, l'énergie apportée par un photon est suffisante pour permettre ce saut énergétique, garantissant que la conservation du moment cinétique est respectée de manière intrinsèque, sans qu'un transfert supplémentaire soit nécessaire.

$$\Delta p = \hbar \Delta k = 0 \quad (2.3)$$

La longueur d'onde λ du photon absorbé dans un semi-conducteur à *gap* direct est liée à l'énergie du *gap* E_g par la relation :

$$\lambda \text{ (}\mu\text{m)} \leq \frac{1,24}{E_g \text{ (eV)}} \quad (2.4)$$

2.1.2 Absorption et Émission Optique

L'interaction entre la lumière et les matériaux semi-conducteurs repose principalement sur deux phénomènes complémentaires : d'une part, les photons peuvent être absorbés, ce qui provoque l'élévation des électrons vers des niveaux d'énergie supérieurs ; d'autre part, ces électrons peuvent revenir à des états énergétiques plus bas, en émettant un photon, ce qui se traduit par une émission lumineuse. La nature et l'efficacité de ces processus sont étroitement liées aux propriétés spécifiques du semi-conducteur, notamment à la masse effective des porteurs de charge, qui joue un rôle fondamental dans le comportement électronique et optique du matériau.

2.1.2.1 Absorption optique et rôle de la masse effective

Lorsque la lumière entre en contact avec un semi-conducteur, elle peut transmettre son énergie à un électron, le faisant passer dans la bande de conduction. L'efficacité de ce mécanisme d'absorption dépend très fortement de la structure électronique du matériau, en particulier de la manière dont les états électroniques sont répartis et de leur densité.

La masse effective des électrons et des trous est essentielle dans ce processus de transition. Si la masse effective est plus grande, cela peut conduire à une augmentation de la densité d'états, facilitant ainsi l'absorption. Cependant, une masse effective trop importante peut réduire le mouvement des porteurs, ce qui limite la transition électronique. Dans les matériaux ayant un *gap* indirect, cette absorption exige souvent une interaction avec un phonon pour ajuster la différence de moment, ce qui diminue l'efficacité. Par ailleurs, la température joue un rôle dans l'absorption optique en modifiant la répartition des porteurs et l'énergie des excitons, ce qui impacte le spectre optique du matériau dans son ensemble [90].

2.1.2.2 Excitons et influence sur l'absorption

Lorsqu'un photon interagit avec un semi-conducteur, il peut transférer suffisamment d'énergie pour déplacer un électron de son état initial vers une zone d'énergie plus élevée, générant ainsi un vide — appelé trou — à l'endroit qu'il occupait. Ces deux entités opposées peuvent s'influencer mutuellement et former un état quantique stable, désigné sous le terme d'*exciton*. Le maintien de cette structure dépend fortement de la manière dont les porteurs de charge interagissent avec le réseau cristallin, ce qui est lié à leur masse effective. Si cette dernière est faible, la cohésion entre l'électron et le trou est fragile, facilitant leur séparation. En revanche, une masse plus importante intensifie l'attraction entre les deux, ce qui déplace la réponse optique du matériau vers des niveaux d'énergie plus élevés. Cette dépendance est particulièrement utile pour ajuster les performances spectrales dans les dispositifs exploitant la lumière, tels que les capteurs, les diodes ou les cellules solaires [86, 90].

2.1.2.3 Émission lumineuse et effet de la masse effective

Une fois excités, les électrons peuvent revenir à des états d'énergie plus bas. Cette transition peut s'accompagner de l'émission d'un photon, un phénomène connu sous le nom de recombinaison radiative. Ce processus joue un rôle fondamental dans le fonctionnement de dispositifs tels que les LED et les lasers à semi-conducteurs. Lorsque les porteurs de charge possèdent une faible masse effective, leur mobilité est accrue, ce qui favorise leur recombinaison et améliore ainsi le rendement lumineux. À l'inverse, une masse effective plus importante réduit leur mobilité, augmentant la probabilité de recombinaisons non radiatives. Dans ce cas, l'énergie libérée est dissipée sous forme de chaleur plutôt que de lumière, ce qui nuit à l'efficacité optique, notamment dans les applications où un haut rendement lumineux est recherché [91].

2.1.2.4 Lien avec les Graphene Quantum Dots (GQDs)

Les points quantiques de graphène (GQDs) sont des structures nanométriques en graphène dont les caractéristiques optiques sont grandement affectées par le confinement quantique et la forme précise de leurs bords. À la différence des semi-conducteurs traditionnels, où la masse effective est essentielle aux mécanismes d'absorption et d'émission, les GQDs sont principalement régis par la quantification des niveaux d'énergie et par la configuration de leurs bords, qui peuvent avoir une structure en zigzag ou en fauteuil. L'absorption optique des GQDs est fortement liée à leur taille : lorsque leur dimension se réduit, la différence entre leurs niveaux d'énergie augmente, ce qui provoque un déplacement vers les hautes énergies (*blueshift*). De plus, des défauts dans leur structure ou des

groupes fonctionnels à leur surface peuvent modifier leur réponse optique, ce qui ouvre la voie à plusieurs applications novatrices.

Concernant l'émission de lumière, les GQDs montrent une photoluminescence qui peut varier selon leur environnement chimique et les changements de surface qu'ils subissent. Cette caractéristique les rend particulièrement attractifs pour un grand nombre d'applications, comme la bioimagerie, la détection optique et les dispositifs optoélectroniques avancés. Ainsi, même si les GQDs ne suivent pas les règles traditionnelles des semi-conducteurs en lien avec la masse effective, ils représentent une option prometteuse pour créer de nouveaux matériaux avec des performances optoélectroniques avancées [92, 93].

2.1.3 Influence des excitons sur les propriétés optiques

Dans un semi-conducteur massif, l'énergie excitonique est définie par :

$$E_{exc} = E_g - E_b \quad (2.5)$$

où E_g correspond au *gap* électronique et E_b à l'énergie de liaison de l'exciton. Cette dernière est influencée par l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, et peut être approximée par :

$$E_b = \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2} \times \frac{1}{2} \quad (2.6)$$

avec μ la masse réduite de l'exciton et ϵ_r la constante diélectrique relative du matériau. Dans les systèmes nanostructurés soumis à un confinement quantique, tels que les boîtes quantiques (QDs) ou les points quantiques dérivés du graphène (GQDs), la réduction des dimensions spatiales modifie profondément les caractéristiques des états excitoniques. Cette réduction impose une quantification stricte des niveaux d'énergie accessibles aux porteurs de charge, augmentant ainsi l'énergie nécessaire à leur excitation. Dans ce cadre, l'énergie excitonique peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$E_{exc} = E_g + E_{conf} - E_b \quad (2.7)$$

L'énergie de confinement quantique peut être approximée par :

$$E_{conf} \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.8)$$

où R désigne le rayon du quantum dot, tandis que m_e^* et m_h^* correspondent respectivement aux masses effectives de l'électron et du trou. Une réduction de la taille du QD entraîne une augmentation significative du *gap* effectif, influençant ainsi la réponse optique du matériau.

En ce qui concerne les GQDs, la faible occurrence de défauts dans la superposition des couches de graphène accentue l'interaction entre l'électron et le trou. L'énergie de liaison excitonique peut être déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$E_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (2.9)$$

Cette équation met en évidence que E_b est inversement proportionnelle au rayon du quantum dot. Pour un GQD de quelques nanomètres, E_b atteint plusieurs centaines de meV (200–500 meV), ce qui est un ordre de grandeur comparable à celui des semi-conducteurs massifs [94, 95].

En bref, lorsque les excitons d'un gros semi-conducteur se déplacent vers des structures confinées comme les GQDs, le *gap* excitonique augmente à cause du confinement quantique. De plus, l'énergie de liaison se renforce parce que l'écrantage diélectrique diminue. Grâce à ces traits, les GQDs sont des matériaux intéressants pour diverses utilisations, surtout en optoélectronique, en bioimagerie et dans les panneaux solaires, où il est crucial de gérer les excitons pour améliorer le fonctionnement des systèmes.

2.2 Effets excitoniques

2.2.1 Processus optiques

Lorsqu'un semi-conducteur est exposé à un rayonnement lumineux, les électrons situés dans la bande de valence peuvent capter l'énergie des photons et être élevés à un état énergétique supérieur dans la bande de conduction. Ce phénomène, appelé transition entre bandes, implique que l'énergie fournie par la lumière corresponde exactement à l'écart énergétique entre ces deux niveaux, conformément au principe de conservation de l'énergie. Cette loi stipule que l'énergie finale E_f de l'électron dans la bande de conduction est égale à son énergie initiale E_i dans la bande de valence plus l'énergie $h\nu$ du photon absorbé [75] :

$$E_f = E_i + h\nu \quad (2.8)$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence du photon.

Lorsque l'on examine un matériau semi-conducteur ou isolant, ses propriétés électroniques sont caractérisées par la présence de bandes d'énergie spécifiques : la bande de valence, où les électrons sont normalement présents, et la bande de conduction, qui est vide à l'état fondamental. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite d'énergie E_g , où E_g représente l'énergie minimale nécessaire pour que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans une transition optique directe, comme illustrée dans la figure 2.2, l'énergie du photon incident $h\nu$ correspond exactement à E_g , permettant ainsi à un électron de la bande de valence d'absorber le photon et de passer à la bande de conduction. Cela se produit lorsque les impulsions de l'électron dans la bande de valence et du photon incident sont égales, ce qui satisfait la conservation de l'impulsion.

La densité conjointe des états D_{vc} est une grandeur physique importante qui caractérise la probabilité qu'une telle transition électronique se produise. Elle est définie comme suit [75] :

Pour des photons dont l'énergie $h\nu$ est inférieure à E_g , $D_{vc}(h\nu) = 0$, ce qui signifie que les transitions électroniques directes ne peuvent pas se produire car l'énergie du photon n'est pas suffisante pour exciter un électron dans la bande de conduction.

Pour des photons dont l'énergie $h\nu$ est supérieure à E_g , la densité $D_{vc}(h\nu)$ est donnée par l'expression :

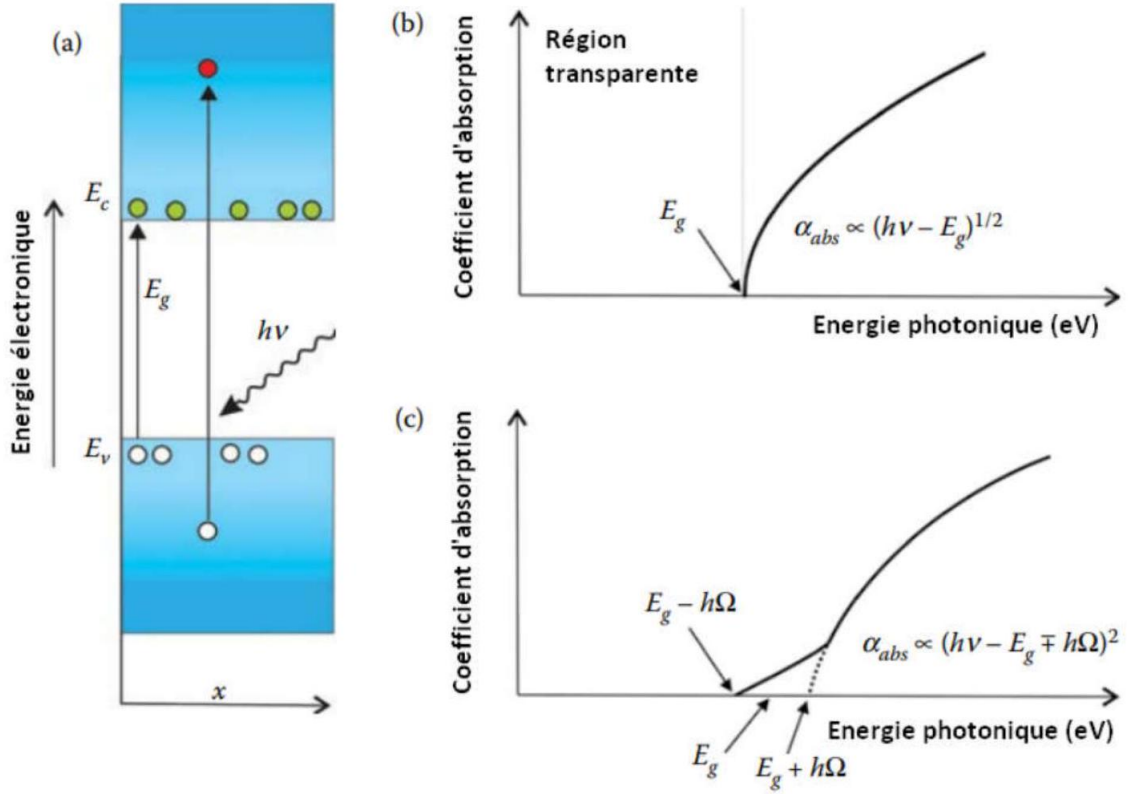


FIGURE 2.2 – (a) Illustration d’une transition électronique induite par photon à travers la bande interdite d’un semi-conducteur ; représentation de la variation du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie des photons pour un semi-conducteur à gap direct ; et (c) pour un semi-conducteur à bande interdite indirecte [75].

$$D_{vc}(h\nu)d(h\nu) = \left(\frac{(2m_{eh}^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \right) (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (2.9)$$

Cette formule prend en compte la masse réduite m_{eh}^* des électrons et des trous dans le matériau, calculée comme

$$m_{eh}^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*},$$

où m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives des électrons et des trous.

La masse réduite m_{eh}^* est essentielle car elle influence la densité des états électroniques disponibles pour la transition. Elle est déterminante dans la physique des semi-conducteurs, affectant notamment la dynamique des porteurs de charge et les propriétés optiques du matériau.

Lorsqu’un semi-conducteur est exposé à la lumière, seuls les photons dont l’énergie est suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c’est-à-dire ceux dont l’énergie $h\nu$ est supérieure à l’énergie de la bande interdite E_g , sont absorbés. Les photons d’énergie inférieure à E_g ne peuvent pas induire cette transition électronique.

À des énergies supérieures à E_g , la densité conjointe d’états $D_{vc}(h\nu)$ augmente significativement. Cette augmentation signifie qu’il y a plus d’états disponibles dans la bande de conduction pour recevoir les électrons excités de la bande de valence. Ainsi, les électrons

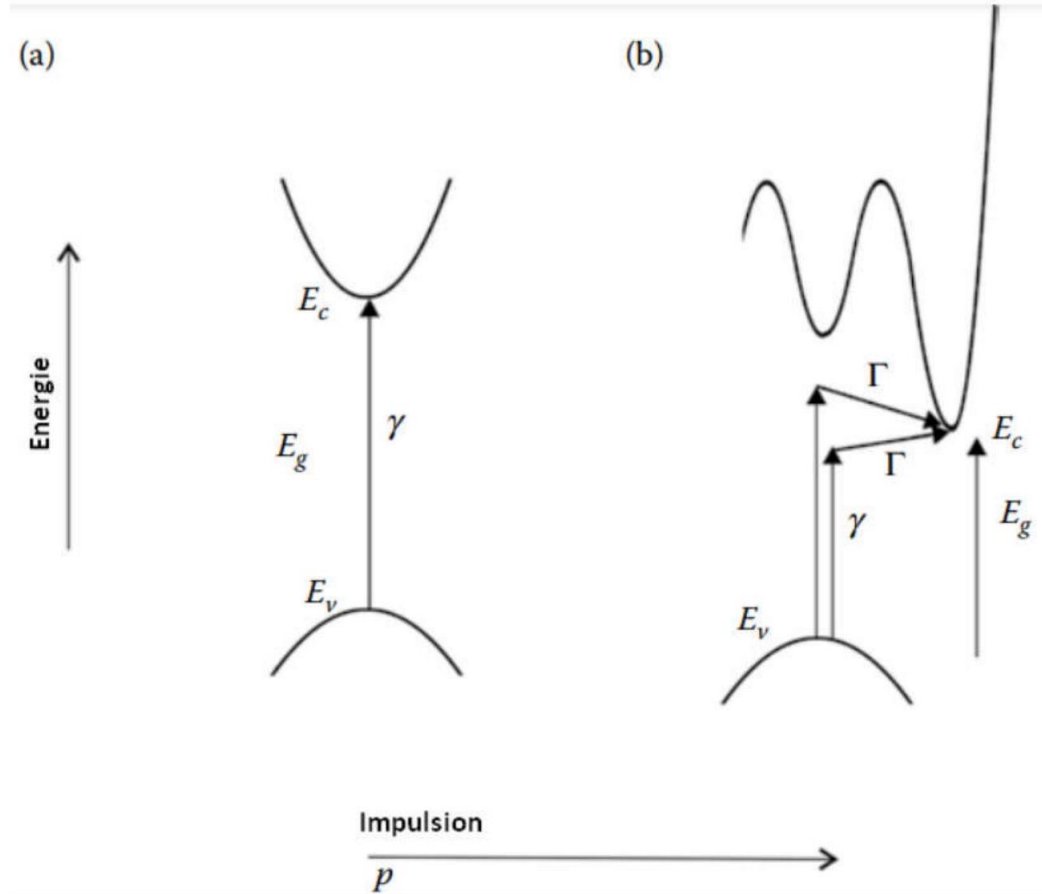


FIGURE 2.3 – (a) Transfert électronique depuis le niveau d'énergie le plus bas de la bande de valence vers la bande de conduction dans un semiconducteur à bande interdite directe, déclenché par l'absorption d'un photon γ . (b) Transferts électroniques dans un semiconducteur à bande interdite indirecte, induits par l'absorption d'un photon γ et absorption ou émission simultanée d'un phonon Γ [75].

qui sont photoexcités par ces photons à haute énergie entrent dans un état électronique appelé « électron chaud ». Un électron chaud est caractérisé par une énergie cinétique élevée, mais il s'agit d'un état de très courte durée, typiquement d'environ 1 picoseconde ($1 \text{ ps} = 10^{-12}$ secondes). Durant cette brève période, l'électron perd rapidement son énergie cinétique en interagissant avec les phonons du réseau cristallin du semi-conducteur. Ces collisions avec les phonons entraînent un processus de relaxation énergétique, ramenant l'électron vers des niveaux d'énergie plus bas dans la bande de conduction.

Le type de liaison dans un semi-conducteur joue un rôle crucial dans la détermination de ses propriétés optiques. Dans les solides ioniques, tels que les composés à base de halogénures, la bande de valence est principalement constituée des orbitales p des anions, tandis que la bande de conduction est formée par les orbitales s des cations. Cette configuration est caractéristique des liaisons ioniques, où les électrons dans la bande de valence sont étroitement liés aux atomes anioniques, tandis que les électrons de la bande de conduction sont moins liés et peuvent se déplacer plus facilement sous l'influence d'un champ électrique externe.

En revanche, dans les semi-conducteurs covalents comme le silicium, la bande de valence et la bande de conduction proviennent des orbitales hybrides sp^3 , résultant de la combinaison

des orbitales s et p des atomes. Cette hybridation permet une conductivité électrique tout en maintenant une certaine rigidité cristalline, affectant ainsi directement les transitions électroniques optiques et le coefficient d'absorption du matériau.

Le coefficient d'absorption optique α d'un matériau est intimement lié au processus de transition électronique quantique lorsque le matériau absorbe un photon de fréquence ν . Ce coefficient est quantifié par le taux de transition $W_{i \rightarrow f}$ entre l'état quantique initial i et l'état quantique final f , exprimé par la règle d'or de Fermi [75] :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 D_{vc}(h\nu) \quad (2.10)$$

où $\hbar$ représente la constante de Planck réduite, $|M|$ est le module du moment dipolaire électrique associé à la transition électronique, et $D_{vc}(h\nu)$ désigne la densité conjointe des états, qui quantifie la probabilité qu'un état de la bande de valence soit occupé par un électron et qu'un état correspondant de la bande de conduction soit libre.

Cette expression montre que la vitesse à laquelle une transition électronique peut se produire, et donc l'efficacité de l'absorption optique, dépend directement du produit du module du moment dipolaire et de la densité des états à la fréquence du photon incident. Ainsi, elle reflète comment les propriétés microscopiques du matériau, telles que la structure de bande électronique et la symétrie cristalline, influencent son comportement optique global.

De plus, la possibilité d'une transition électronique par absorption de photon dépend également des règles de sélection dictées par la symétrie cristalline. Ces règles déterminent quelles transitions électroniques sont permises et quelles sont interdites en fonction de la symétrie du réseau cristallin.

Selon $W_{i \rightarrow f}$, le taux d'absorption optique α est proportionnel à la densité conjointe des états D_{vc} . Cette densité D_{vc} représente la probabilité qu'un état de la bande de valence soit occupé par un électron et qu'un état de la bande de conduction soit libre pour une transition à une fréquence photonique ν spécifique.

En conséquence, la dépendance spectrale du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ est donnée par :

$$\alpha(h\nu) \propto \sqrt{h\nu - E} \quad (2.11)$$

Cette relation montre que le coefficient d'absorption optique varie avec la racine carrée de la différence entre l'énergie du photon incident $h\nu$ et l'énergie de transition E entre les états électroniques impliqués. Ainsi, la structure de bande du matériau, incluant l'énergie du gap E_g , détermine cette dépendance spectrale, influençant directement la capacité du matériau à absorber la lumière à différentes énergies photoniques.

Dans les semi-conducteurs où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne partagent pas la même impulsion cristalline, les transitions directes excitées par un seul photon sont généralement interdites. Cela est dû au fait que le photon possède un moment linéaire très faible, insuffisant pour satisfaire la conservation de l'impulsion nécessaire à une transition directe entre ces deux états électroniques distincts.

Cependant, une alternative existe sous forme de transition indirecte, qui peut être facilitée par l'interaction avec des phonons. Les phonons, qui sont des quantifications des vibrations du réseau cristallin, peuvent compenser la différence d'impulsion entre l'électron

dans l'état initial et l'état final. Ce processus est illustré dans la figure 2.3.

La dépendance spectrale du coefficient d'absorption optique $\alpha(h\nu)$ dans le cas des transitions indirectes est décrite par l'équation :

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E \pm h\Omega)^2 \quad (2.12)$$

Ici, E_g représente la bande interdite du matériau et $h\Omega$ est l'énergie des phonons impliqués. Les signes $\pm$ dans l'équation dépendent de la nature de l'interaction phononique (absorption ou émission). La figure 2.3 illustre cette dépendance spectrale, montrant comment le coefficient d'absorption varie avec l'énergie photonique $h\nu$.

En raison de la participation simultanée d'un photon et d'un phonon dans le mécanisme d'absorption, les semi-conducteurs à bande interdite indirecte présentent généralement un coefficient d'absorption plus faible que ceux à bande directe. Cette différence s'explique par la probabilité réduite des transitions indirectes, qui nécessitent une conservation simultanée de l'énergie et de l'impulsion, contrairement aux transitions directes, où seul le photon est impliqué.

En règle générale, dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, l'absorption de photons est significative uniquement lorsque l'énergie de ces photons dépasse la valeur du gap énergétique, appelée E_g . Les photons dont l'énergie est inférieure à ce seuil ne sont pas absorbés par le matériau. Par contre, lorsque l'énergie dépasse E_g , l'efficacité d'absorption croît progressivement, ce qui favorise une meilleure interaction optique avec le matériau.

En pratique, le profil d'absorption optique des semi-conducteurs peut être modifié par plusieurs effets physiques. Par exemple, dans les matériaux à transition indirecte, l'interaction avec les phonons permet des transitions électroniques même lorsque l'énergie du photon est inférieure à celle du gap nominal. Dans ce cas, les phonons interviennent pour compenser la différence d'impulsion entre les états initiaux et finaux, donnant lieu à des bandes d'absorption secondaires situées en dessous de l'énergie de la bande interdite. Ainsi, même dans un matériau présentant un gap direct, des transitions indirectes peuvent se manifester et contribuer à l'absorption, influençant la réponse optique globale. Ce comportement met en évidence la complexité des mécanismes d'interaction lumière-matière, qui ne peuvent être réduits à une simple correspondance entre l'énergie du photon et celle du gap électronique [75].

2.2.2 Excitons

Lorsqu'un matériau semi-conducteur est soumis à une excitation énergétique suffisante, un déséquilibre peut apparaître dans la répartition des électrons : un électron peut quitter son état initial pour accéder à un niveau d'énergie supérieur, créant ainsi une lacune dans sa position d'origine. L'absence d'un électron dans la bande de valence est modélisée comme une charge positive, appelée trou. L'électron et le trou, désormais libres dans des bandes distinctes, peuvent interagir par attraction électrostatique. Cette interaction donne naissance à une entité couplée, appelée exciton, qui peut être considérée comme une quasi-particule. À température nulle, tous les états de la bande de valence sont occupés, et aucune excitation spontanée n'a lieu sans apport extérieur [155].

L'attraction électrostatique entre cet électron et ce trou, décrite par le potentiel :

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r} \quad (2.13)$$

(où ε est la constante diélectrique du matériau et r la distance interparticulaire), conduit à la formation d'un état lié : l'exciton. Ce dernier possède un spin entier, ce qui le classe parmi les quasi-bosons. Dans les excitations proches du gap, l'énergie d'interaction devient significative, stabilisant l'exciton. Ce système, analogue à un atome d'hydrogène miniature, est modélisé par deux particules de masses effectives distinctes — l'électron (m_e) et le trou (m_h) — interagissant dans un potentiel attractif. Ce modèle permet de déterminer les niveaux d'énergie de l'exciton dans les semi-conducteurs massifs, et met en évidence son rôle central dans les phénomènes d'absorption et d'émission optique.

Dans un semi-conducteur massif, l'énergie liée à l'état excité de l'exciton peut être décrite par une expression analogue à celle de l'atome d'hydrogène, mais adaptée au contexte des matériaux solides. Cette énergie, notée $E(n)$, est donnée par :

$$E(n) = -\frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2}, \quad (2.14)$$

où μ représente la masse réduite du système électron-trou, ε la constante diélectrique statique du matériau, et n le nombre quantique principal. Cette formulation met en évidence l'effet de l'environnement cristallin sur les interactions coulombiennes.

L'équivalent de l'énergie de Rydberg pour un exciton, notée R_x , s'écrit alors :

$$R_x = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2}, \quad (2.15)$$

où a_B désigne le rayon de Bohr de l'exciton. Pour comparaison, ce rayon vaut 0,53 nm pour un atome d'hydrogène.

On distingue généralement deux grandes classes d'excitons selon leur extension spatiale : les excitons de Frenkel [156], très localisés, apparaissent lorsque l'électron et le trou sont confinés dans la même cellule cristalline, impliquant une forte énergie de liaison ; et les excitons de Wannier-Mott [157], plus délocalisés, s'étendent sur plusieurs mailles du réseau cristallin. Ces derniers sont les plus couramment observés dans les semi-conducteurs en raison de leurs constantes diélectriques élevées, qui réduisent l'interaction coulombienne et permettent un rayon de Bohr plus large. Par exemple, dans le GaAs, le rayon typique de l'exciton atteint environ 11,6 nm, avec une énergie de liaison de l'ordre de 4,8 meV.

Dans un semi-conducteur de grande taille, les différentes contributions qui composent l'énergie totale d'un exciton sont prises en compte : l'énergie cinétique due au déplacement du centre de masse, l'énergie du gap électronique, et l'énergie de liaison interne entre l'électron et le trou. Celle-ci s'exprime de la manière suivante :

$$E(n, \vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2M} |\vec{k}|^2 + E_g - \frac{R_x}{n^2}, \quad (2.16)$$

où $\vec{k}$ représente le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton, $M = m_e + m_h$ est la masse totale de l'exciton (somme des masses effectives de l'électron et du trou), E_g le gap du matériau, et R_x l'énergie de liaison coulombienne, dépendant du nombre quantique principal n .



FIGURE 2.4 – Représentation graphique des deux types d'excitons [?].

Dans les puits quantiques, la bande interdite conventionnelle est remplacée par des niveaux d'énergie discrets, résultant de la limitation spatiale imposée aux porteurs de charge. Cette restriction réduit la distance entre l'électron et le trou, ce qui accentue leur interaction coulombienne et augmente la force de liaison de l'exciton. Ainsi, l'énergie d'excitation mesurée dans ces nanostructures correspond à une combinaison des effets du confinement quantique et du renforcement des interactions attractives entre ces particules chargées [?]. Dans le cas des boîtes quantiques, où la taille est souvent inférieure ou comparable au rayon de Bohr de l'exciton, le confinement spatial est tellement fort qu'il devient le facteur principal déterminant les états électroniques. Par conséquent, l'interaction coulombienne joue un rôle moins prépondérant dans ces systèmes. Bien que l'on continue à utiliser le terme « exciton », il faut noter que la liaison entre électron et trou est beaucoup moins marquée [?].

L'énergie totale de la paire électron-trou s'exprime alors comme suit :

$$E_X = E_e + E_h - \Delta_X, \quad (2.17)$$

où E_e et E_h représentent les énergies respectives de l'électron et du trou confinés, et Δ_X désigne la correction liée à l'interaction coulombienne directe. Cette dernière est définie par l'expression intégrale :

$$\Delta_X = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi_X^*(\vec{r}_e = \vec{r}_1, \vec{r}_h = \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_X(\vec{r}_e = \vec{r}_1, \vec{r}_h = \vec{r}_2), \quad (2.18)$$

où Ψ_X est la fonction d'onde corrélée de la paire électron-trou, et $\vec{r}_e$, $\vec{r}_h$ désignent les positions de l'électron et du trou, respectivement. Cette contribution corrige l'énergie de transition interbande, en tenant compte de l'interaction attractive résiduelle dans un environnement fortement confiné [?].

2.2.3 Équation de Bethe-Salpeter (BSE)

Lorsqu'on aborde le calcul des excitations à une particule, comme les énergies d'addition et de suppression d'un seul électron mesurées en photoémission, il est nécessaire de dépasser l'approche de la DFT. À cet égard, l'approximation GW de Hedin s'est avérée être un outil précieux. Les variables clés dans cette approche incluent les fonctions de Green à une particule $G(1, 2)$ et l'interaction écrantée de Coulomb $W(12)$. La fonction de

Green à une particule, $G(1, 2)$, peut être vue comme une matrice de densité dynamique à un corps qui contient plus d'informations que la simple densité électronique, mais bien moins que la fonction d'onde à plusieurs corps. Pour obtenir $G(1, 2)$, il est nécessaire de résoudre les équations de Hedin. En plus des grandeurs déjà accessibles via la densité électronique, les fonctions de Green à une particule fournissent également un accès crucial au spectre d'excitation à une seule particule (la structure de bande) et à la fonction spectrale [36, 37].

La fonction de Green à une particule dans l'état fondamental $|N, 0\rangle$ est définie comme suit :

$$G_1(12) = -i \langle N, 0 | T (\psi(1)\psi^+(2)) | N, 0 \rangle \quad (2.19)$$

Cette expression montre comment $G(12)$ capture les corrélations entre les électrons dans l'état fondamental $|N, 0\rangle$, où $\psi(1)$ et $\psi^\dagger(2)$ représentent les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons.

D'autre part, les expériences d'absorption optique concernent les excitations à charge neutre, impliquant les quasi-électrons et les quasi-trous qui interagissent et sont créés simultanément dans le système. Pour traiter ces interactions complexes, il est nécessaire d'utiliser une fonction de Green à deux particules, $G_2(1, 2; 3, 4)$, qui décrit la propagation simultanée de ces deux quasi-particules. Cette fonction est définie comme suit :

$$G_2(12; 1'2') = -i \langle N, 0 | T (\psi(1)\psi(2)\psi^+(2')\psi^+(1')) | N, 0 \rangle \quad (2.20)$$

Ici, $G_2(12; 1'2')$ capture les corrélations entre les électrons et les trous dans l'état fondamental $|N, 0\rangle$, où $\psi(1)$ et $\psi(2)$ sont les opérateurs de création d'électrons et $\psi^\dagger(2')$ et $\psi^\dagger(1')$ sont les opérateurs d'annihilation de trous. La fonction de Green à deux particules G_2 est essentielle pour comprendre les processus d'absorption optique et les interactions entre quasi-particules dans les systèmes complexes.

La fonction de Green à deux particules $G_2(12; 1'2')$ implique quatre variables de temps. L'ordre dans lequel ces variables de temps apparaissent dans l'équation permet à la fonction de Green à deux particules de décrire la propagation de diverses paires de particules et de trous, telles que particule-particule, particule-trou et trou-trou.

Pour l'exciton, qui est une paire électron-trou liée, seuls les ordres spécifiques des variables de temps sont considérés : $t_1, t'_1 > t_2, t'_2$ et $t_1, t'_1 < t_2, t'_2$.

La partie trou de cette fonction de Green à deux particules présente des pôles aux énergies correspondant aux excitations de charge neutre. En contractant la partie réductible en quatre points de cette quantité, comme 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, fournissent le cadre permettant de trouver des approximations appropriées pour les fonctions de Green à deux particules. Étant donné que le formalisme BSE nécessite des équations à quatre points, la quantité clé est la susceptibilité à quatre points $\chi(12)$, définie comme :

$$\chi(12) = -iL(12; 1^+2') \quad (2.21)$$

Cette susceptibilité à quatre points joue un rôle crucial dans la description des interactions

électroniques complexes et des propriétés optiques des matériaux.

La fonction à quatre points $L(12; 1'2')$ est une fonction de corrélation à deux particules, définie en termes de la fonction de Green à un corps G en présence d'un potentiel externe V_{pert} . Formellement, elle est donnée par :

$$L(12; 1'2') = -i \frac{\delta G(12)}{\delta V_{\text{pert}}(1'2')} \quad (2.22)$$

Cette expression représente la dérivée fonctionnelle de $G(12)$ par rapport à une perturbation non locale. La susceptibilité à quatre points peut également 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 [37] :

$$L(12; 1'2') = L_0(12; 1'2') + \int d3456 L_0(14; 1'3) \Xi(35; 46) L(62; 52') \quad (2.23)$$

Dans cette équation, L_0 représente la fonction de Green à deux particules pour un système non interagissant (électron-trou), définie comme :

$$L_0(12; 1'2') = -G(12')G(21') \quad (2.24)$$

Cette expression montre comment la fonction à quatre points $L(12; 1'2')$ évolue en présence d'interactions, en intégrant les effets des interactions entre les particules et les trous dans le système.

Pour résoudre l'équation $L(12; 1'2')$, il est nécessaire d'approximer l'interaction de kernel Ξ , qui contient toutes les interactions irréductibles possibles entre l'électron et le trou, décrites par la fonction de Green. Cette interaction est définie par :

$$i\Xi(35; 46) = v(36)\delta(34)\delta(56) + i \frac{\delta \Sigma(34)}{\delta G(65)} \quad (2.25)$$

Dans cette équation, $\Sigma(56)$ représente la self-énergie, une quantité définie dans les équations de Hedin, qui caractérise les effets d'échange et de corrélation dans le système. Le potentiel efficace non local et dynamique $v(36)$ décrit tous ces effets.

L'approximation GW consiste à définir la self-énergie $\Sigma(56)$ comme étant proportionnelle au produit de la fonction de Green $G(56)$ et de l'interaction écrantée de Coulomb $W(65)$:

$$\Sigma(56) = iG(56)W(65) \quad (2.26)$$

Cette méthode simplifie les calculs en substituant la self-énergie compliquée par un produit de deux fonctions clairement définies, ce qui facilite la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter tout en conservant les interactions principales entre les particules du système.

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

$$i\Xi(35; 46) = v(36)\delta(34)\delta(56) - iW(3^+4)\delta(36)\delta(45) \quad (2.27)$$

Ce terme se compose de deux contributions distinctes : le terme d'échange et le terme direct. Le terme d'échange est représenté par le potentiel de Coulomb non écranté v , tandis

que le terme direct est représenté par le potentiel de Coulomb écranté W .

Pour le cas spécifique où $t_1, t'_1 > t_2, t'_2$, et en utilisant les fonctions d'onde des quasiparticules pour étendre les fonctions d'onde de l'exciton, nous avons :

$$\phi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{c,v} A_{vc}^S \psi_c(\mathbf{r}) \psi_v^*(\mathbf{r}') \quad (2.28)$$

A_{vc}^S représente l'amplitude d'exciton entre les états c et v , A^S est une amplitude d'onde de phase dépendant du temps pour l'état excitonique S , v_c est l'opérateur de création d'un trou dans l'état c . $\psi_c(\mathbf{r})$ et $\psi_v(\mathbf{r}')$ sont respectivement les fonctions d'onde de l'électron et du trou.

Cette expression $\phi_S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ représente la fonction d'onde de l'exciton dans l'espace réel, décrivant la corrélation spatiale entre un électron et un trou dans l'état excitonique, en tenant compte des interactions électron-trou.

Dans la théorie de Bethe-Salpeter (BSE), l'équation se reformule en un problème de valeurs propres [76].

$$(E_c - E_v) A_{vc}^S + \sum_{v'c'} \Xi_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) A_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S \quad (2.29)$$

Cette formulation matricielle de l'équation de Bethe-Salpeter permet de déterminer les spectres d'excitation des systèmes de matériaux, en tenant compte des interactions électron-trou à l'intérieur de la structure cristalline.

La fonction de réponse en deux points $\Xi_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S)$ dans l'équation (2.29) est définie comme suit [23] :

$$\begin{aligned} \Xi_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) &= \langle c, v | v | v', c' \rangle + \left(-\frac{i}{2\pi} \right) \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{i\omega\gamma} \langle c, v | W(\omega) | c', v' \rangle \\ &\times \left[\frac{1}{\Omega_S - \omega - (E_{c'} - E_v) + i\eta} + \frac{1}{\Omega_S + \omega - (E_c - E_{v'}) + i\eta} \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

$\langle c, v | v | v', c' \rangle$ est le terme direct qui représente l'interaction entre les états v et c dans la structure de la bande. $\langle c, v | W(\omega) | c', v' \rangle$ est la transformée de Fourier de la fonction de réponse dynamique écrantée de Coulomb $W(\omega)$, qui décrit l'interaction électron-trou dans le domaine fréquentiel. Ω_S est l'énergie propre de l'exciton S . E_c et E_v sont les énergies des bandes de conduction et de valence respectivement. E'_c et E'_v sont les énergies des bandes de conduction et de valence pour l'état excitonique final. γ est une quantité infinitésimale positive. η est une quantité infinitésimale positive introduite pour éviter les singularités. Le premier terme dans cette expression représente la contribution non corrélée des paires électron-trou, tandis que le deuxième terme rend compte de l'interaction entre ces paires, prenant en compte les effets d'écrantage dynamique. En pratique, lorsque l'on considère la limite statique de l'hamiltonien de la BSE, on néglige souvent les termes dynamiques $\Omega_S - (E_c - E_v)$ et $\Omega_S - (E_c - E'_v)$, simplifiant ainsi les calculs pour obtenir une solution approximative de l'énergie de l'exciton.

Lorsque l'on prend en compte simultanément les ordres $t_1, t'_1 > t_2, t'_2$ et $t_1, t'_1 < t_2, t'_2$, l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) se transforme en un ensemble d'équations de valeurs

propres couplées, comme indiqué par l'équation suivante [23] :

Pour les coefficients A_{vc}^S et B_{vc}^S correspondant à l'exciton S dans les états de bande v (valence) et c (conduction), les équations sont :

— Pour l'état A de l'exciton :

$$(E_c - E_v) A_{vc}^S + \sum_{v'c'} \Xi_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) A_{v'c'}^S + \sum_{v'c'} \Xi_{vc,v'c'}^{AB}(\Omega_S) B_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S \quad (2.31)$$

— Pour l'état B de l'exciton :

$$(E_c - E_v) B_{vc}^S + \sum_{v'c'} \Xi_{vc,v'c'}^{BB}(\Omega_S) B_{v'c'}^S + \sum_{v'c'} \Xi_{vc,v'c'}^{BA}(\Omega_S) A_{v'c'}^S = -\Omega_S B_{vc}^S \quad (2.32)$$

Où :

Ξ représente les contributions du kernel d'interaction à deux particules, qui prennent en compte les interactions électron-trou et trou-trou. Les fonctions $\psi_c(r)$ et $\psi_v(r)$ représentent les fonctions d'onde des états de la bande de conduction et de valence respectivement. Et les coefficients A_{vc}^S et B_{vc}^S sont les amplitudes d'exciton pour les états A et B, déterminant la composition de l'état excitonique dans l'espace des fonctions d'onde.

La fonction d'onde de l'exciton S , $\phi_S(r, r')$, est alors exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde des états A et B, selon :

$$\phi_S(r, r') = \sum_{c,v} [A_{vc}^S \psi_c(r) \psi_v^*(r') + B_{vc}^S \psi_v(r) \psi_c^*(r')] \quad (2.33)$$

Ces équations couplées doivent être résolues pour obtenir les énergies propres Ω_S et les amplitudes A_{vc}^S et B_{vc}^S des excitons dans le matériau semi-conducteur, fournissant ainsi une description détaillée de ses propriétés optiques et électroniques.

La bande de valence, $c \rightarrow v$. Cette distinction est cruciale car elle permet de capturer les interactions électron-trou dans toutes leurs manifestations possibles.

L'équation de Bethe-Salpeter est souvent appelée la "forme complète" de la BSE, par opposition à l'approximation de Tamm-Dancoff (TDA) de la BSE. En TDA, on néglige les termes hors diagonale, ce qui simplifie les calculs mais peut conduire à une sous-estimation des effets de couplage entre les états électron-trou.

Ce cadre théorique présente des similitudes avec la DFT dépendante du temps (TDDFT), où les orbitales à particule unique de la DFT servent de base pour les fonctions d'onde des excitons. Cependant, pour améliorer la précision, les énergies des orbitales occupées et inoccupées sont ajustées par la méthode GW avant d'être utilisées dans la BSE. Le terme de kernel Ξ est calculé avec précision pour capturer les effets d'interaction électron-trou. Dans la pratique, une implémentation typique de la BSE suit souvent cette séquence : DFT $\rightarrow$ GW $\rightarrow$ BSE. La méthode GW corrige les approximations de la DFT pour les énergies orbitales, tandis que la BSE prend en compte les interactions électron-trou pour calculer les propriétés optiques des matériaux, notamment les spectres d'absorption et d'émission.

En conclusion, la BSE a été largement utilisée avec succès pour calculer les propriétés optiques des solides, y compris les excitons continus et liés, dans des systèmes massifs et nanostructurés. Elle offre une approche puissante pour explorer les effets excitoniques dans divers matériaux, contribuant ainsi à la compréhension théorique et à la conception de nouveaux dispositifs optoélectroniques.

2.3 Mécanisme de Photoluminescence

La photoluminescence, un phénomène essentiel dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques, repose sur l'émission de lumière par un matériau après avoir été excité par la lumière incidente. Ce processus joue un rôle crucial dans diverses applications, notamment en biologie avec la microscopie à fluorescence, permettant la visualisation précise de structures cellulaires et moléculaires. Dans le domaine des matériaux, la photoluminescence est utilisée pour caractériser les propriétés physiques et chimiques des substances, facilitant ainsi leur développement et leur utilisation dans des technologies telles que les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules solaires. En outre, la photoluminescence est au cœur de nombreux dispositifs d'éclairage et d'affichage, tels que les écrans plasma et les panneaux de sécurité, où elle est utilisée pour assurer une visibilité accrue et une efficacité énergétique. Les mécanismes de photoluminescence se manifestent à travers différents types d'émissions lumineuses. La fluorescence correspond à l'émission rapide de lumière lorsqu'un électron excité revient à son état fondamental. En revanche, la phosphorescence se manifeste par une émission lumineuse plus lente, due à un retour différé des électrons excités vers leur état initial. Ces différences dans la durée d'émission distinguent ces deux phénomènes de photoluminescence et conditionnent leurs usages respectifs. Par exemple, la fluorescence est privilégiée dans des applications requérant une réponse immédiate, comme en microscopie à fluorescence, tandis que la phosphorescence trouve son intérêt dans des domaines où une émission prolongée est souhaitée, notamment pour les dispositifs de sécurité ou les étiquettes phosphorescentes [77].

Les recherches dans le domaine de la photoluminescence poursuivent l'objectif d'améliorer les performances des matériaux émissifs, de concevoir des techniques d'excitation innovantes, et d'identifier de nouvelles possibilités d'application. Par exemple, l'utilisation de matériaux à base de boîtes quantiques permet de contrôler précisément les propriétés photoluminescentes pour des applications spécifiques, comme les capteurs optiques hautement sensibles et les dispositifs d'émission de lumière avancés. Cette recherche contribue non seulement à l'avancement technologique, mais aussi à une meilleure compréhension des

processus fondamentaux de la luminescence, ouvrant la voie à de nouvelles découvertes et applications dans un large éventail de disciplines scientifiques et industrielles.

2.3.1 État singulet et état triplet

Longtemps après que G.G. Stokes a introduit le terme "fluorescence" au milieu du XIX^e siècle [78], la distinction initiale entre fluorescence et phosphorescence reposait principalement sur la durée pendant laquelle la lumière est émise après l'arrêt de l'excitation. La fluorescence était définie comme une émission de lumière qui cesse instantanément avec la fin de l'excitation, tandis que la phosphorescence impliquait une émission persistante de lumière après l'arrêt de l'excitation. Cependant, ce critère temporel s'est avéré insuffisant à mesure que de nouveaux systèmes ont été découverts. Par exemple, certains composés, tels que les sels d'euprium bivalents, montrent une fluorescence avec une durée de vie prolongée, alors que d'autres matériaux, comme le sulfure de zinc, peuvent afficher une phosphorescence de courte durée. Par conséquent, la différence entre fluorescence et phosphorescence ne repose pas systématiquement sur la durée d'émission lumineuse. Pour observer la phosphorescence, une condition typique est que l'espèce excitée passe par un état intermédiaire avant l'émission de lumière, comme Francis Perrin l'a stipulé

pour la première fois en 1929 [79]. En photochimie moléculaire, la distinction fondamentale entre fluorescence et phosphorescence réside souvent dans la multiplicité de spin des états électroniques impliqués. Dans le cas de la fluorescence, les spins des électrons restent généralement appariés (état singulet), tandis que la phosphorescence implique souvent un changement de multiplicité de spin, comme une transition du triplet au singulet ou vice versa. La variation de la multiplicité de spin joue un rôle fondamental dans la compréhension des mécanismes d'émission lumineuse qui suivent l'excitation, que ce soit dans les phénomènes de fluorescence ou de phosphorescence.

La distinction entre fluorescence et phosphorescence repose sur la compréhension des états électroniques singulet et triplet, qui sont régis par les principes du spin électronique, notamment le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe énonce que deux électrons dans un atome ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) et doivent avoir des spins opposés s'ils occupent la même orbitale. Ce phénomène d'appariement de spin est essentiel : lorsque les spins sont appariés dans un état électronique (singulet), la molécule est diamagnétique, ce qui signifie qu'elle ne présente pas de champ magnétique notable.

La fluorescence se produit lorsque des électrons excités retournent rapidement à leur état initial en émettant de la lumière, ce qui cesse dès que l'excitation s'arrête. Ce processus implique des états où les spins des électrons sont appariés, facilitant un retour rapide. En revanche, la phosphorescence survient quand les électrons occupent des états avec des spins non appariés, ce qui ralentit leur retour à l'état fondamental. C'est cette distinction qui explique pourquoi la phosphorescence peut continuer à émettre de la lumière pendant un certain temps, même lorsque la source d'excitation n'est plus présente.

Lorsque des électrons dans une molécule sont dans un état singulet, cela signifie que tous leurs spins sont appariés, ce qui les rend diamagnétiques et non magnétiques en présence d'un champ magnétique externe. Dans un état électronique moléculaire fondamental singulet, où les spins sont appariés, la multiplicité de spin M est égale à 1, indiquant qu'il y a un seul état possible. Par exemple, si deux électrons ont des spins opposés ($+1/2$ et $-1/2$), la formule $M = 2S + 1$ devient $M = 2((+1/2) + (-1/2)) + 1 = 2(0) + 1 = 1$.

Lorsqu'un électron est excité à un niveau d'énergie supérieur, il peut former un état excité singulet où il conserve son orientation de spin appariée. Cependant, il peut également subir une transition vers un état excité triplet par une conversion inter-système. Dans un triplet, les spins des électrons ne sont pas

appariés, ce qui augmente la multiplicité de spin à 3. Par exemple, si deux électrons ont des spins parallèles ($+1/2$ et $+1/2$), la formule devient $M = 2((+1/2) + (+1/2)) + 1 = 2(1) + 1 = 3$. Cette différence de spin entre l'état singulet et l'état triplet est cruciale pour comprendre les mécanismes de la photoluminescence, où la lumière est émise après l'excitation des électrons.

Le schéma de Jablonski constitue un outil visuel largement employé pour illustrer les transitions électroniques et les phénomènes d'absorption et d'émission lumineuse dans les molécules. Il permet de mieux comprendre les différentes étapes énergétiques impliquées dans les processus photophysiques. Il aide à expliquer pourquoi certains matériaux fluorescents émettent de la lumière immédiatement après l'excitation (fluorescence), tandis que d'autres peuvent émettre de la lumière même après la fin de l'excitation (phosphorescence), en raison de transitions entre états singulet et triplet.

La différence entre les spins dans l'état singulet fondamental, celui excité, et du triplet excité est illustrée sur la figure 2.6.

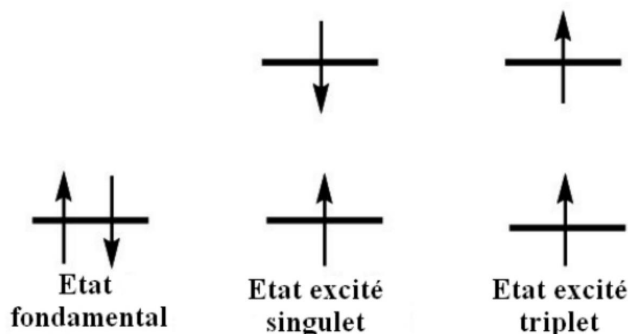


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des états singulet et triplet [80]

2.3.2 Diagramme de Jablonski

En 1933, Aleksander Jablonski a développé un modèle visuel pour représenter les transitions d'énergie qui se produisent dans les molécules soumises à une excitation lumineuse. Ce schéma, appelé diagramme de Jablonski (voir figure 2.6), décrit les niveaux d'énergie électroniques ainsi que les transitions possibles entre ces niveaux, comme l'absorption, la relaxation non radiative, la fluorescence et la phosphorescence. Il permet notamment d'expliquer pourquoi certains processus émettent de la lumière instantanément, tandis que d'autres présentent un délai. Ce diagramme est devenu un outil fondamental en photophysique pour comprendre les mécanismes d'émission lumineuse, qu'il s'agisse de phénomènes naturels ou induits, comme la fluorescence, la phosphorescence, ou encore l'électroluminescence. [81]

Absorption : est le processus par lequel une molécule absorbe un photon d'énergie spécifique, ce qui excite un électron d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur. Dans le diagramme de Jablonski, cela est représenté par une flèche verticale dirigée vers le haut. Lorsque le photon est absorbé, son énergie est entièrement transférée à l'électron, le faisant passer à un état excité correspondant à cette énergie spécifique. Seules les longueurs d'onde de lumière correspondant à des énergies précises peuvent être absorbées, correspondant aux différences d'énergie entre les états électroniques de la molécule. Ce processus d'absorption est extrêmement rapide, se produisant typiquement en environ 10^{-15} secondes. Lorsqu'une molécule absorbe un photon, elle peut également être promue à plusieurs états vibrationnels pendant l'excitation électronique, en raison de collisions avec d'autres molécules. Cela entraîne un transfert d'énergie rapide et peut légèrement augmenter la température locale de la molécule absorbante.

Ainsi, l'absorption est un élément clé dans la compréhension des interactions lumière-matière, notamment dans des domaines tels que la spectroscopie et la photochimie. [82]

Relaxation vibrationnelle : est un processus non radiatif où l'énergie initialement absorbée par un électron excité est dissipée sous forme d'énergie cinétique. Ce phénomène est représenté sur le diagramme de Jablonski par une flèche jaune reliant les niveaux de vibration. Après l'absorption d'un photon, l'électron excité peut rapidement perdre son énergie vibratoire en la transférant à d'autres modes de vibration de la même molécule ou à des molécules environnantes. Ce processus est extrêmement rapide, se produisant typiquement entre 10^{-14} et 10^{-11} secondes après l'absorption du photon. En raison de cette rapidité, la relaxation vibrationnelle est très probable et se produit généralement avant d'autres processus de relaxation. Cependant, cette relaxation se produit au niveau vibrationnel de la molécule excitée, ce qui signifie que les électrons n'effectuent pas de

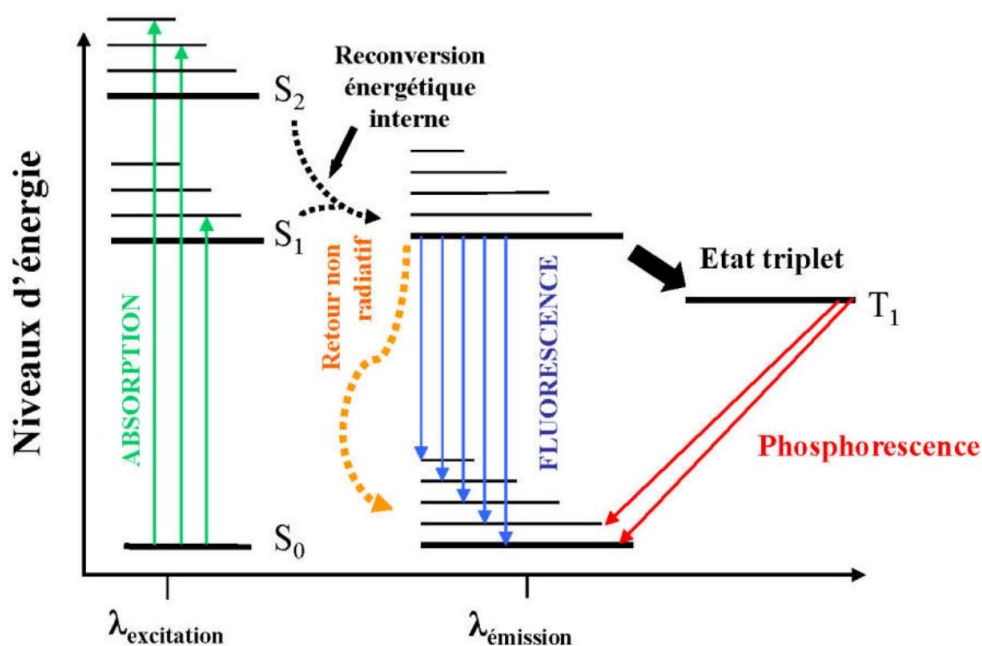


FIGURE 2.6 – Diagramme de Jablonski partiel illustrant l'absorption, la fluorescence, la phosphorescence et la fluorescence retardée. [23]

changement d'état électronique à ce stade. [23]

En résumé, la relaxation vibrationnelle joue un rôle crucial dans la dissipation rapide de l'énergie absorbée par une molécule excitée, contribuant ainsi à comprendre les interactions lumière-matière dans des applications telles que la spectroscopie et la photochimie.

Conversion interne : Lorsqu'une molécule absorbe un photon, elle se retrouve dans un état excité. Avant de revenir à son état fondamental, elle peut traverser plusieurs étapes de dissipation d'énergie. L'une de ces étapes est la conversion interne, un processus non radiatif où l'électron passe d'un état électronique excité à un autre de plus basse énergie, sans émission de lumière. Ce mécanisme s'effectue grâce au chevauchement énergétique entre les niveaux vibrationnels des deux états concernés. Il est très rapide, se déroulant en quelques femtosecondes, et se distingue de la relaxation vibrationnelle qui, elle, reste confinée au sein d'un même état électronique. Sur un diagramme de Jablonski, la conversion interne est représentée par une flèche reliant deux états électroniques distincts. Ce phénomène intervient souvent juste après l'excitation, mais précède généralement d'autres processus comme l'émission de fluorescence, la phosphorescence ou encore la conversion intersystème vers un état de spin différent. [83]

Fluorescence : est un processus par lequel une molécule excitée par l'absorption d'un photon émet ensuite un photon de lumière. Sur un diagramme de Jablonski, cette transition est représentée par une ligne droite de couleur rouge descendant sur l'axe énergétique entre les états électroniques. Contrairement à la phosphorescence, la fluorescence est un processus rapide, typiquement de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} secondes. Cette transition est permise, ce qui signifie que les règles de sélection quantiques autorisent cette émission de lumière.

Dans le processus de fluorescence, l'électron excitée revient de son état excité à l'état fondamental de la molécule. L'électron conserve la même multiplicité de spin que dans l'état fondamental, ce qui signifie que la fluorescence se produit généralement entre des états électroniques singulets. Cette propriété rend la fluorescence distincte de la phospho-

rescence, où il y a souvent un changement de multiplicité de spin (par exemple, du triplet au singulet).

Lors d'un phénomène de fluorescence, le photon émis possède une énergie légèrement inférieure à celle du photon initialement absorbé. Cette différence résulte de mécanismes de dissipation non radiatifs, tels que la relaxation vibrationnelle et la conversion interne, par lesquels une partie de l'énergie est transformée en chaleur avant l'émission lumineuse. En outre, comme les états électroniques possèdent plusieurs niveaux vibrationnels, la transition de l'état excité vers l'état fondamental peut s'effectuer à travers différentes voies. Cela conduit à une émission de photons couvrant une plage de longueurs d'onde plutôt qu'une valeur unique.

En résumé, la fluorescence correspond à un processus rapide de relaxation au cours duquel une molécule excitée libère un photon en revenant à son état fondamental, tout en conservant la même configuration de spin qu'au départ.

Conversion inter-système : La conversion inter-système correspond à un processus où une molécule excitée perd de l'énergie en changeant la configuration de spin de ses électrons, passant ainsi d'un état singulet à un état triplet. Dans le diagramme de Jablonski, ce phénomène est représenté par une flèche bleue reliant les niveaux d'énergie des deux états. Ce changement est beaucoup plus lent que l'émission fluorescente, avec des durées pouvant être plusieurs fois supérieures. Selon les règles de sélection quantiques, cette transition est normalement interdite, ce qui explique sa faible probabilité. Cependant, les interactions entre les vibrations moléculaires et les électrons rendent cette transition possible, bien que peu fréquente. Ce mécanisme est important car il influence la manière dont la molécule retourne à son état fondamental, affectant ainsi ses propriétés d'émission lumineuse et la durée de vie de ses états excités. [23]

La phosphorescence : La phosphorescence est une émission lumineuse différée qui survient après que la molécule a absorbé de l'énergie. Contrairement à la fluorescence, qui s'éteint presque aussitôt que la source d'excitation disparaît, la phosphorescence peut se maintenir un certain temps. Cela s'explique par un changement dans l'organisation des électrons : après l'excitation, la molécule passe dans un état où les spins des électrons ne sont plus appariés. Le retour à l'état de base, plus stable, demande alors plus de temps car cette transition est peu probable du point de vue quantique. Ce phénomène permet à certaines substances de continuer à briller même dans l'obscurité. [23]

La fluorescence retardée : comprend deux types principaux :

- a) Fluorescence retardée activée thermiquement : Ce type de fluorescence retardée se produit en raison d'une faible différence d'énergie entre l'état excité singulet et l'état excité triplet. Habituellement, l'énergie thermique ambiante peut suffire à permettre à la molécule de passer de l'état triplet excité au premier état excité singulet, suivi par une émission de photon lors de la transition vers l'état fondamental. Ce processus est souvent favorisé lorsque le gap d'énergie entre les états singulet et triplet est très petit. [84]
- b) Annihilation triplet-triplet : Ce processus implique un transfert d'énergie entre deux états excités triplet. Il est connu sous le nom de transfert d'énergie de Dexter, où deux molécules en état triplet peuvent transférer leur énergie l'une à l'autre par collision. Ce transfert d'énergie conduit à l'émission d'un photon lorsque l'une des molécules passe à l'état fondamental. [84]

Ces deux mécanismes de fluorescence retardée sont importants dans divers domaines de recherche, notamment en chimie photochimique et dans le développement de matériaux

luminescents pour des applications telles que les OLED (Organic Light-Emitting Diodes) et les capteurs optiques.

La différence énergétique entre les niveaux excités singulet et triplet, notée Δ_{ST} , joue un rôle déterminant dans le comportement des matériaux soumis à une excitation lumineuse. Cette séparation d'énergie influence les mécanismes de transition entre états électroniques, ce qui a un impact direct sur les propriétés de luminescence. Par ailleurs, elle conditionne la dynamique des excitons, notamment leur transfert et leur répartition entre états, ce qui est essentiel pour adapter les performances optoélectroniques de certains dispositifs, tels que les diodes électroluminescentes ou les capteurs.

2.3.3 Énergie du splitting singulet-triplet

Le modèle des particules indépendantes propose une représentation simplifiée dans laquelle chaque particule d'un système est étudiée séparément, en négligeant explicitement les interactions qu'elle pourrait avoir avec les autres. Cette simplification s'applique aussi bien aux systèmes composés d'une seule particule qu'à ceux impliquant plusieurs entités, ce qui rend l'analyse de structures complexes plus accessible. Lorsqu'on s'intéresse aux états excités, ce cadre permet d'obtenir les fonctions d'onde associées, qui renseignent sur la probabilité de localisation des particules en fonction de leur position et de leur spin. Ces fonctions servent à déterminer les niveaux d'énergie des états excités et à étudier l'impact du spin électronique sur leur stabilité.

Le spin, qui est une caractéristique fondamentale propre aux électrons, influence fortement la structure énergétique d'un système quantique. Par exemple, dans un état singulet, la fonction d'onde décrivant le spin change de signe lorsque les deux électrons sont échangés, ce qui correspond à une propriété d'antisymétrie. Étudier ces fonctions d'onde permet de mieux saisir comment les particules sont réparties dans l'espace et interagissent entre elles. Même sans effectuer de calculs mathématiques complexes, une simple observation qualitative de ces fonctions fournit des renseignements essentiels sur le comportement global du système. Ainsi, ce modèle constitue un outil important pour analyser les phénomènes propres aux systèmes quantiques à plusieurs particules.

Comme exemple de l'atome d'hélium He, à l'état fondamental nous avons :

$$1s \quad \uparrow\downarrow \quad \Rightarrow \quad \frac{\Psi_{\text{Espace}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)}{\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2))}$$

Pour décrire les états excités des atomes, notamment l'atome d'hélium (He), nous pouvons utiliser le diagramme des niveaux d'énergie électroniques et les règles de remplissage des orbitales électroniques :

Les points d'interrogation signalent que nous devons déterminer les fonctions d'onde spatiales et de spin correspondant à ces configurations. À l'aide de ce modèle, nous pouvons faire une estimation raisonnable pour chaque configuration. Nous pourrions écrire une fonction d'onde comme :

La fonction d'onde initiale $\psi_{1s\alpha}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{2s\alpha}(\mathbf{r}_2\sigma_2)$ n'est pas antisymétrique. Pour obtenir une fonction d'onde antisymétrique, nous pouvons utiliser le même diagramme en écrivant :

	$\Psi_{Espace}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	$\times$	$\Psi_{spin}(\sigma_1, \sigma_2)$
$\begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 1s \uparrow \end{array}$	?		?
$\begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 1s \downarrow \end{array}$	?		?
$\begin{array}{c} 2s \downarrow \\ 1s \uparrow \end{array}$	?		?
$\begin{array}{c} 2s \downarrow \\ 1s \downarrow \end{array}$	?		?

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)) \quad (2.34)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times (\alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)) \quad (2.35)$$

avec :

$$\Psi_{space} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \quad (2.36)$$

$$\Psi_{spin} = \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \quad (2.37)$$

Lorsqu'on applique le même principe à la configuration $1s \uparrow 2s \downarrow$, on obtient :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1)) \neq \Psi_{space} \times \Psi_{spin} \quad (2.38)$$

De même, pour la configuration $1s \downarrow 2s \uparrow$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)) \neq \Psi_{space} \times \Psi_{spin} \quad (2.39)$$

Pour résoudre le problème de séparation entre la partie espace et la partie spin pour les configurations $1s \uparrow 2s \downarrow$ et $1s \downarrow 2s \uparrow$ de l'atome d'hélium, nous pouvons considérer le fait que ces états sont des états propres dégénérés. Cela signifie que toutes les combinaisons linéaires possibles de ces états formeront toujours des états propres également.

En combinant les états $1s \uparrow 2s \downarrow$ et $1s \downarrow 2s \uparrow$ avec les opérations "+" et "-", nous obtenons :

$$\begin{aligned} &\Rightarrow (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1)) \\ &\quad \pm (\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)) \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\Rightarrow (\psi_{1s}(r_1)\psi_{2s}(r_2) \mp \psi_{1s}(r_2)\psi_{2s}(r_1)) \times (\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \pm \beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)) \quad (2.41)$$

Pour la configuration $1s \downarrow 2s \downarrow$ de l'atome d'hélium, nous devons appliquer des manipulations similaires pour séparer les parties espace et spin de la fonction d'onde totale. Voici comment procéder :

$$\Psi_{\text{space}} = \psi_{1s}(r_1)\psi_{2s}(r_2) \mp \psi_{1s}(r_2)\psi_{2s}(r_1) \quad (2.42)$$

$$\Psi_{\text{spin}} = \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \pm \beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1) \quad (2.43)$$

Ces conditions de normalisation assurent que Ψ_{space} et Ψ_{spin} sont bien définies et représentent des états propres orthogonaux et normalisés de l'atome d'hélium dans la configuration $1s \downarrow 2s \downarrow$.

En résumé, en manipulant les fonctions d'onde spatiales et de spin comme décrit ci-dessus pour la configuration $1s \downarrow 2s \downarrow$, nous complétons le tableau des états excités $1s2s$ en assurant que toutes les fonctions d'ondes sont correctement normalisées et bien séparées en parties espace et spin.

Nous observons plusieurs caractéristiques des fonctions d'onde des états excités $1s2s$ de l'atome d'hélium

$\Psi_{\text{space}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	$\times$	$\Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$
$\begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 1s \uparrow \end{array}$	$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1))$	$\times \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$
$\begin{array}{c} 2s \uparrow \\ 1s \downarrow \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)) \\ \text{and} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)) \end{array} \right.$	
$\begin{array}{c} 2s \downarrow \\ 1s \uparrow \end{array}$		
$\begin{array}{c} 2s \downarrow \\ 1s \downarrow \end{array}$	$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1))$	$\times \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$

La fonction d'onde totale d'un système à deux électrons est toujours antisymétrique, conformément au principe de Pauli. Cette antisymétrie peut se répartir entre la partie spatiale et la partie spin de la fonction d'onde. En effet, la composante spatiale peut être antisymétrique (comme dans les cas 1, 3 et 4), ce qui signifie que la fonction change de signe lorsque les positions des deux électrons sont échangées, ou symétrique (cas 2). Cette caractéristique est reflétée par la composante spin qui, inversement, est symétrique dans les cas 1, 3 et 4, et antisymétrique dans le cas 2. Par conséquent, la fonction d'onde globale

s'exprime toujours comme un produit d'une partie symétrique et d'une partie antisymétrique, garantissant son antisymétrie totale.

La configuration spin correspondant au cas 2 est identique à celle de l'état fondamental de l'atome d'hélium, où les deux électrons sont appariés, c'est-à-dire que leurs spins sont opposés et s'annulent mutuellement.

Les fonctions d'onde spatiales des cas 1, 3 et 4 sont identiques entre elles, mais elles diffèrent de celle du cas 2. Étant donné que l'hamiltonien dépend uniquement des coordonnées spatiales et non du spin, les états des cas 1, 3 et 4 ont la même énergie, ce qui signifie qu'ils sont dégénérés. En revanche, lorsque les interactions entre électrons sont prises en compte, l'état du cas 2 présente généralement une énergie différente.

Dans la terminologie spectroscopique courante, les trois états dégénérés (cas 1, 3 et 4) sont désignés comme un triplet, tandis que l'état unique (cas 2) est appelé un singulet. Étant donné que ces états dégénérés proviennent d'états de spin dégénérés, ils sont respectivement appelés états de spin triplet et singulet.

Comme nous l'avons illustré précédemment, il est attendu que les états singulet et triplet présentent des niveaux d'énergie différents une fois que les interactions répulsives entre électrons sont prises en compte. Une caractéristique distinctive entre ces états réside dans leurs fonctions d'onde spatiales lorsque les deux électrons occupent la même position.

Comme nous l'avons illustré précédemment, il est attendu que les états singulet et triplet présentent des niveaux d'énergie différents une fois que les interactions répulsives entre électrons sont prises en compte. Une caractéristique distinctive entre ces états réside dans leurs fonctions d'onde spatiales lorsque les deux électrons occupent la même position.

Pour l'état triplet (Ψ_T), la fonction d'onde spatiale s'annule lorsque les deux électrons sont localisés au même endroit :

$$r_1 = r_2 \Rightarrow \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_1) - \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_1)) = 0 \quad (2.44)$$

Pour l'état triplet (Ψ_T), la fonction d'onde spatiale s'annule lorsque les deux électrons sont localisés au même endroit :

$$r_1 = r_2 \Rightarrow \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_1) + \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_1)) = \sqrt{2} \psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_1) \quad (2.45)$$

La différence essentielle entre les états singulet et triplet se manifeste dans la symétrie de leur fonction d'onde spatiale : l'état triplet présente une fonction d'onde nulle lorsque les deux électrons occupent la même position, ce qui correspond à une symétrie antisymétrique, tandis que l'état singulet possède une fonction d'onde non nulle dans cette configuration, indiquant une symétrie spatiale symétrique. Ces caractéristiques distinctes jouent un rôle fondamental dans la compréhension des propriétés physiques et expliquent la différence d'énergie entre ces deux états de l'atome d'hélium.

Lorsque deux électrons se rapprochent, l'interaction répulsive entre eux augmente, ce qui tend à élever l'énergie de l'état singulet. En effet, cet état correspond à une configuration où les électrons peuvent se trouver très proches spatialement. Ce comportement s'explique par la règle de Hund, qui indique que, parmi plusieurs états possédant la même énergie sans interactions, la configuration avec le plus grand nombre d'électrons non appariés (donc la plus haute multiplicité de spin) est la plus stable. Cette règle constitue l'une des bases essentielles pour comprendre la distribution des niveaux d'énergie dans les systèmes

quantiques.

Ainsi, l'état triplet, avec une multiplicité de spin plus élevée, est généralement plus stable et présente une énergie inférieure à celle de l'état singulet. Lors des calculs d'énergie pour ces états excités, la contribution du spin est souvent écartée, car elle n'affecte pas directement la valeur de l'énergie.

$$\begin{aligned}
 \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} d\sigma &= \int \Psi_{\text{space}} \Psi_{\text{spin}}^* \hat{H} \Psi_{\text{space}} \Psi_{\text{spin}} d\mathbf{r} d\sigma \\
 &= \int \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{spin}}^* d\sigma \int \Psi_{\text{space}}^* \Psi_{\text{space}} d\mathbf{r} \\
 &= \int \Psi_{\text{space}}^* \Psi_{\text{space}} d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

L'influence de la fonction d'onde de spin se manifeste de manière indirecte : si la partie spin est antisymétrique (comme dans le cas du singulet), alors la partie spatiale doit être symétrique, et réciproquement. Pour simplifier la notation algébrique, on peut utiliser une notation abrégée claire :

Pour l'état triplet (Ψ_T) :

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) - \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s2s - 2s1s) \tag{2.47}$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1s}(r_1) \psi_{2s}(r_2) + \psi_{1s}(r_2) \psi_{2s}(r_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s2s + 2s1s) \tag{2.48}$$

En substituant dans l'équation (2.46) nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 E_{S/T} &= \int \Psi_{S/T}^* \hat{H} \Psi_{S/T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= \frac{1}{2} (1s2s \pm 2s1s) \left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= \frac{1}{2} (1s2s \pm 2s1s) \left(-2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &= -\frac{5}{2} + \frac{1}{2} (1s2s \pm 2s1s) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

Sur la deuxième ligne de l'équation (2.49) nous utilisons le fait que Ψ_S et Ψ_T sont tous deux des états propres de l'hamiltonien pour les particules indépendantes (par construction). Sur la troisième ligne, nous extrayons l'énergie de l'hamiltonien des particules indépendantes de l'intégrale, car Ψ_S et Ψ_T sont normalisés. Ainsi, l'énergie moyenne prend la forme familière de l'énergie sans interaction plus les termes d'interaction. Le terme d'interaction peut être simplifié davantage :

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \int (1s2s \pm 2s1s) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} (1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
 &\Rightarrow \frac{1}{2} \int \left(1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s - 1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s1s \right. \\
 &\quad \left. - 2s1s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s + 2s1s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s1s \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

Nous remarquons que les premiers et derniers termes sont identiques si nous échangeons simplement les variables d'intégration fictives :

$$\begin{aligned}
 & \int 1s(r_1) 2s(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} 1s(r_1) 2s(r_2) dr_1 dr_2 \\
 &= \int 1s(r_2) 2s(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} 1s(r_2) 2s(r_1) dr_1 dr_2 \\
 &= \int 2s(r_1) 1s(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} 2s(r_1) 1s(r_2) dr_1 dr_2 \equiv J_{12}
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

De manière similaire, les deuxième et troisième termes sont semblables :

$$\begin{aligned}
 & \int 1s(r_1) 2s(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} 2s(r_1) 1s(r_2) dr_1 dr_2 \\
 &= \int 1s(r_2) 2s(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} 2s(r_2) 1s(r_1) dr_1 dr_2 \\
 &= \int 2s(r_1) 1s(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} 1s(r_2) 2s(r_1) dr_1 dr_2 \equiv K_{12}
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

Les intégrales J et K, connues respectivement sous le nom d'intégrales de Coulomb et d'échange, quantifient la répulsion des électrons entre eux dans les états singulet et triplet. J est toujours supérieur à K, quelle que soit la forme des fonctions d'onde utilisées. Ainsi, les énergies des états singulet (ES) et triplet (ET) peuvent être exprimées comme suit en incluant ces intégrales :

$$E_S = -\frac{0}{2} + J_{12} + K_{12} \tag{2.53}$$

$$E_T = -\frac{5}{2} + J_{12} - K_{12} \tag{2.54}$$

Ainsi, conformément aux règles de Hund, on observe que l'état triplet possède une énergie inférieure à celle de l'état singulet. L'énergie de séparation entre les états singulet et triplet est donc :

$$\Delta_{S-T} = E_S - E_T = 2K_{12} \tag{2.55}$$

Δ_{S-T} permet de prédire le type de processus photophysique qui se produit dans une molécule ou un système [84].

Pour contrôler les états excités triplet et singulet en vue d'une application optoélectronique spécifique, il est essentiel de manipuler le splitting d'énergie singulet-triplet ($\Delta S-T$) entre les premiers états excités singulet (S_1) et triplet (T_1). Dans la plage de Δ_{S-T} entre 0.5 et 1.0 eV, comme illustré dans la figure(2.7), les matériaux exhibent principalement une fluorescence avec une faible probabilité de phosphorescence. Dans les composés conventionnels où $\Delta S - T$ est inférieur ou égal à 0.37 eV, un processus de fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) prédomine. Lorsque $\Delta_S - T$ dépasse 1 et que l'énergie de deux excitons triplets approche ou dépasse celle d'un exciton singulet ($E_{T1}/E_{S1} \geq 0.5$), il peut se produire une annihilation triplet-triplet. Si l'énergie d'excitation du premier

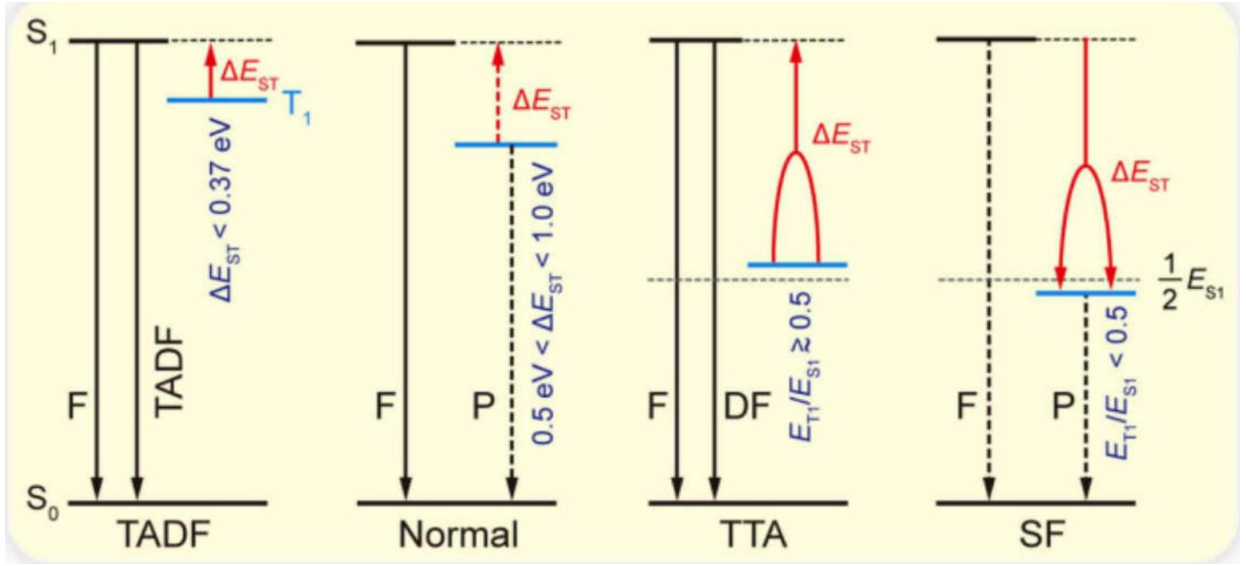


FIGURE 2.7 – Diagrammes de niveaux d'énergie illustrant divers processus photophysiques, basés sur le calcul de ΔE_{S-T} entre les énergies des états excités du singulet le plus bas (E_{S1}) et du triplet (E_{T1}). F représente la fluorescence, P la phosphorescence, DF la fluorescence retardée, TADF la fluorescence retardée activée thermiquement, TTA l'annihilation triplet-triplet, et SF la fission singulet. Les transitions et émissions à faible intensité sont indiquées en pointillé. [84].

triplet (E_{T1}) est inférieure à deux fois celle du premier singulet (E_{S1}) ($E_{T1}/E_{S1} < 0.5$), un processus de fission singulet peut transformer un exciton singulet en deux excitons triplets sur des molécules voisines [84].

2.4 Conclusion

Ce chapitre a traité des effets optiques observés dans les nanomatériaux, en se concentrant sur les excitons et les mécanismes de photoluminescence. Nous avons d'abord étudié les caractéristiques optoélectroniques des matériaux semi-conducteurs, en analysant leur interaction avec la lumière à travers les processus d'absorption et d'émission. Nous avons également examiné l'influence des excitons sur les propriétés optiques de ces matériaux. Nous avons ensuite développé la notion d'effets excitoniques en décrivant la formation des excitons résultant de l'interaction entre électrons et trous, ainsi que leur impact sur les réponses optiques des matériaux. Pour ce faire, nous avons introduit l'équation de Bethe-Salpeter (BSE), qui offre une approche plus précise que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour l'analyse des états excités et des quasiparticules. Enfin, nous avons exploré les mécanismes à l'origine de la photoluminescence, en mettant l'accent sur les transitions électroniques entre états excités et état fondamental. L'analyse des états singulet et triplet a permis d'évaluer leurs contributions respectives aux processus de relaxation radiative et non radiative. Le diagramme de Jablonski a servi à illustrer ces transitions, tandis que l'étude de l'énergie de séparation entre les états singulet et triplet a contribué à une meilleure compréhension de leur influence sur l'émission lumineuse. Ces connaissances sont essentielles pour l'optimisation des dispositifs optoélectroniques, notamment dans les domaines des diodes électroluminescentes (LED) et des cellules photovoltaïques.

Chapitre 3

Boîtes Quantiques (BQs)

3.1 Généralités sur les BQs

3.1.1 Types de BQ

3.1.1.1 Définition

Les boîtes quantiques, souvent appelées BQ, représentent un type particulier de structures très réduites, connues sous le nom de nanostructures, généralement mesurant quelques nanomètres. Elles ont des caractéristiques physiques et électroniques distinctes des matériaux classiques, en raison principalement de l'effet de confinement quantique. Ce phénomène se produit lorsque des particules chargées telles que les électrons et les trous sont confinées dans toutes les directions de l'espace. Cela restreint leur mouvement et les contraint à remplir des niveaux d'énergie spécifiques. Cet effet prend une importance considérable quand la dimension de la boîte quantique est égale ou inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, qui représente la distance moyenne entre un électron et un trou dans un matériau [97].

Ce phénomène de confinement quantique modifie de façon significative les propriétés électroniques par rapport aux matériaux habituels. En effet, tandis que les matériaux en vrac ont une distribution continue des niveaux d'énergie, les boîtes quantiques créent des niveaux d'énergie distincts, transformant ainsi ces structures en systèmes ayant un comportement atomique. En raison de ce comportement unique, elles sont parfois désignées comme des atomes artificiels. Une caractéristique importante des boîtes quantiques est la capacité de contrôler et d'ajuster leurs propriétés optiques et électroniques selon leur taille, leur forme et la composition chimique du matériau. Cette capacité offre de nombreuses possibilités pour diverses applications technologiques dans des domaines comme l'optoélectronique, la nanomédecine et les technologies d'énergie renouvelable [98].

L'effet du confinement quantique entraîne une distinction claire entre les niveaux d'énergie. Dans un système de très petite taille, tel qu'une boîte quantique, ces niveaux d'énergie ne sont plus continus, mais deviennent discrets, c'est-à-dire qu'ils sont clairement séparés les uns des autres. La dimension de la boîte influence directement cette séparation : plus la boîte est réduite, plus les niveaux d'énergie se trouvent éloignés les uns des autres. Cela modifie la bande interdite, qui représente l'écart d'énergie entre les niveaux occupés et ceux qui ne le sont pas, et cela altère également les propriétés optiques du matériau, telles que les couleurs de lumière qu'il peut absorber ou émettre.

Ce phénomène est très bénéfique pour diverses technologies. Par exemple, en ajustant la taille des boîtes quantiques, on peut générer de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. C'est essentiel pour des dispositifs tels que les lasers, les LEDs ou les panneaux photovoltaïques. De plus, étant donné que les boîtes quantiques présentent un comporte-

ment optique très précis, elles montrent aussi un grand potentiel pour des domaines de pointe comme les capteurs ou l'informatique quantique, où leur aptitude à maintenir des états quantiques pourrait ouvrir la voie à de nouvelles méthodes de calcul [99].

Une autre caractéristique des boîtes quantiques est leur capacité à être modifiées de façon précise pour satisfaire des exigences spécifiques. On peut ajuster la taille, la forme et la composition chimique de ces boîtes afin de maîtriser des propriétés telles que l'énergie de la bande interdite, les spectres d'émission et la durée de vie des excitons. En outre, l'ajout de dopants ou de matériaux semi-conducteurs spécifiques dans ces structures permet de modifier leurs réponses optiques et électroniques, ce qui rend les boîtes quantiques particulièrement adaptées pour des dispositifs novateurs [100].

Les boîtes quantiques deviennent de plus en plus cruciales dans le secteur de l'optoélectronique. Leur taille minuscule leur permet de produire de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui est très avantageux pour créer des appareils tels que les diodes électroluminescentes, les lasers et les détecteurs optiques. En raison de leur grande sensibilité et de leur capacité à réagir de manière précise à la lumière, même avec des changements complexes, elles sont vues comme des éléments fondamentaux pour des systèmes optiques de haute qualité, comme les réseaux de communication optique ou les écrans ultra haute définition [100–103].

Les boîtes quantiques présentent également des avantages intéressants dans le domaine de la nanomédecine. Leur taille réduite leur permet de pénétrer facilement dans les cellules et les tissus vivants. De plus, il est possible de les modifier en y ajoutant des molécules biologiques, ce qui les rend utiles pour des usages tels que l'imagerie médicale ou les traitements ciblés. Par exemple, en attachant des anticorps à leur surface, elles peuvent identifier et se lier à des cellules malades, facilitant ainsi le diagnostic de certaines maladies comme le cancer et améliorant les options de traitement [106, 107].

Bien que les boîtes quantiques suscitent beaucoup d'intérêt en raison de leurs caractéristiques particulières, elles présentent encore quelques difficultés techniques. L'une des principales préoccupations concerne leur réactivité envers l'environnement. En effet, quand elles entrent en contact avec leur milieu, elles peuvent abandonner leurs comportements quantiques, ce qui complique leur utilisation dans des secteurs tels que l'informatique quantique ou la détection de haute précision. Pour surmonter ce problème, les chercheurs s'efforcent de développer des méthodes de fabrication plus robustes ainsi que des matériaux qui peuvent protéger les boîtes quantiques contre ces influences extérieures [108, 109]. En résumé, les boîtes quantiques constituent des matériaux possédant un grand potentiel technologique. Elles offrent une large variété de propriétés électroniques, optiques et physiques qui peuvent être adaptées aux besoins spécifiques des différentes applications. Grâce à leur flexibilité, leur capacité à contrôler les porteurs de charge, et leur potentiel pour des usages dans des systèmes miniaturisés et complexes, ces boîtes quantiques sont essentielles pour l'avenir des nanotechnologies. Les recherches actuelles visent à améliorer la stabilité et la fiabilité de ces structures afin de les rendre applicables à un plus grand éventail d'utilisations dans des domaines tels que l'optoélectronique, la nanomédecine, les énergies renouvelables et l'informatique quantique [110, 111].

3.1.1.2 Différentes formes

Les boîtes quantiques sont des structures à l'échelle nanométrique qui possèdent des caractéristiques électroniques exceptionnelles à cause de la manière dont elles confinent les porteurs de charge dans toutes les dimensions. Ce confinement a un impact sur la

structure électronique de la matière, ainsi que sur ses propriétés optiques, thermiques et magnétiques. La forme géométrique d'une boîte quantique est essentielle pour le contrôle et la gestion de ces propriétés. Selon leur géométrie, ces boîtes quantiques peuvent démontrer des comportements variés, ce qui les rend idéales pour plusieurs usages dans les domaines de la nanomédecine, de la photonique, de l'énergie et de l'optoélectronique. Parmi les géométries les plus fréquemment examinées, on trouve les formes sphériques, cubiques, cylindriques, pyramidales, coniques et lenticulaires. Chaque type a des traits uniques qui peuvent être utilisés pour des applications spécifiques [112].

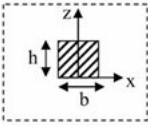
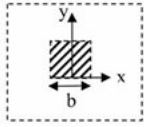
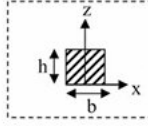
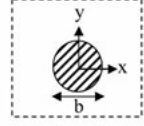
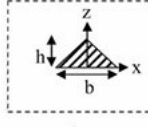
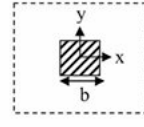
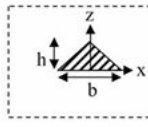
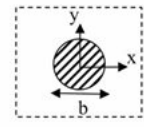
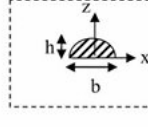
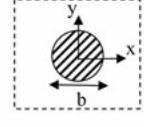
QD shape		Name (Abbreviation)	Boundary definition and volume
Cross section	Plan view		
		Cuboid QD (CUBOID)	$ x \leq b/2$ $ y \leq b/2$ $0 \leq z \leq h$ $V_{\text{CUBOID}} = hb^2$
		Cylindrical QD (CYLINDER)	$(x^2 + y^2) \leq (b/2)^2$ $0 \leq z \leq h$ $V_{\text{CYLINDER}} = (\pi/4)hb^2$
		Pyramidal QD (PYRAMID)	$ x \leq [b(h-z)]/2h$ $ y \leq [b(h-z)]/2h$ $V_{\text{PYRAMID}} = (1/3)hb^2$
		Conical QD (CONE)	$(x^2 + y^2) \leq \{(b/2)[(h-z)/h]\}^2$ $V_{\text{CONE}} = (\pi/12)hb^2$
		Lens-shaped QD (LENS)	$(x^2 + y^2) \leq [r_s^2 - (r_s - h - z)^2]$ $r_s = (4h^2 + b^2)/8h$ $V_{\text{LENS}} = (\pi h/24)(4h^2 + 3b^2)$

FIGURE 3.1 – Formes de points quantiques considérées [112]

3.1.1.2.1 Boîtes quantiques sphériques

Les boîtes quantiques sphériques sont probablement les types les plus simples et les plus fréquents à utiliser en raison de leur parfaite symétrie. Cette structure permet un confinement égal dans toutes les directions, ce qui signifie que les électrons et les trous sont uniformément piégés. Cette forme géométrique présente des niveaux d'énergie assez constants et une répartition équilibrée des porteurs de charge. Un confinement uniforme comme celui-ci permet d'obtenir des caractéristiques optiques et électroniques fiables, telles que des pics d'émission étroits et symétriques. En outre, cette symétrie offre une maîtrise précise de la taille ainsi que de la répartition des niveaux d'énergie [113].

Les sphères quantiques ont des usages dans plusieurs secteurs, y compris la biotechnologie et la nanomédecine. On les utilise souvent pour le marquage des cellules et pour l'imagerie médicale, car elles interagissent bien avec les tissus vivants. Leur structure sphérique aide à reproduire efficacement leurs caractéristiques optiques, ce qui est bénéfique pour des appareils tels que les diodes électroluminescentes et les lasers, où la précision et la stabilité sont essentielles [113].

3.1.1.2.2 Boîtes quantiques cubiques

Les boîtes quantiques de forme cubique, bien qu'elles soient moins courantes que celles de forme sphérique, font l'objet de nombreuses recherches à cause de leurs faces planes et de leurs angles droits. La géométrie de ces boîtes impose un confinement qui n'est pas uniforme, car les porteurs de charge sont restreints de manière différente le long des axes x , y et z . Cette différence dans le confinement engendre des niveaux d'énergie variés selon la direction, ce qui peut avoir un impact considérable sur les propriétés optiques et électroniques du matériau [114].

L'anisotropie des nanocristaux cubiques offre un atout pour les usages qui demandent un contrôle directionnel des caractéristiques électroniques. Par exemple, ces structures conviennent bien à la création de dispositifs à l'échelle nanométrique, comme les transistors à effet de champ, où il est essentiel de maîtriser les propriétés électroniques dans certaines directions. Elles trouvent aussi leur place dans des dispositifs optoélectroniques de pointe, où il est nécessaire de gérer les caractéristiques optiques en fonction de diverses orientations [114].

3.1.1.2.3 Boîtes quantiques cylindriques

Les boîtes quantiques cylindriques possèdent un confinement qui varie selon les directions. En effet, le confinement radial, autour du cylindre, est généralement plus fort que le confinement axial, qui s'applique le long de l'axe du cylindre. Cette différence de confinement entraîne des niveaux d'énergie qui sont principalement influencés par la forme du cylindre, affectant ainsi les propriétés électroniques de la structure [115].

Grâce à leur symétrie axiale, les boîtes quantiques de forme cylindrique offrent des avantages notables dans les dispositifs où la directionnalité de l'émission ou du transport est primordiale. Elles sont particulièrement prisées dans les lasers à fibre optique, où une émission lumineuse bien orientée est requise. Par ailleurs, leur géométrie facilite le guidage des porteurs de charge, ce qui en fait des candidates intéressantes pour des applications en photodétection ou en conversion d'énergie. De plus, cette forme favorise une mobilité accrue des charges, rendant ces structures efficaces dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique [115].

3.1.1.2.4 Boîtes quantiques pyramidales

Les boîtes quantiques de forme pyramidale, proches d'une géométrie conique, présentent un confinement des charges plus complexe, dépendant de la position de ces charges à l'intérieur de la structure. Le confinement est généralement plus fort à proximité de la base et s'atténue progressivement vers le sommet, ce qui engendre un gradient de confinement influençant la distribution des niveaux d'énergie [116].

Cette variation spatiale permet un ajustement précis des propriétés optiques et électroniques de ces structures, les rendant particulièrement adaptées à des applications nécessitant un contrôle directionnel de l'émission lumineuse. Elles sont notamment utilisées dans des dispositifs à haut rendement, tels que les lasers et les diodes électroluminescentes, où la maîtrise de la direction de l'émission est essentielle. Par ailleurs, les boîtes quantiques pyramidales font l'objet de recherches avancées en photonique et optoélectronique, dans le but d'optimiser à la fois la directionnalité et l'intensité des signaux lumineux [116].

3.1.1.2.5 Boîtes quantiques coniques

Les boîtes quantiques à géométrie conique, qui adoptent une forme proche de la pyramide, se distinguent par une variation progressive de leur structure, engendrant un profil de potentiel spatialement continu au sein de la nanostructure [117]. Cette variation géométrique induit des modifications non uniformes des niveaux d'énergie électroniques, phénomène qualifié de variation non linéaire. Ce comportement particulier permet d'améliorer la maîtrise du confinement quantique, ce qui constitue un atout majeur pour les dispositifs nécessitant une modulation fine des propriétés électroniques et optiques. Grâce à cette capacité de contrôle, les boîtes quantiques coniques se prêtent particulièrement bien aux applications exigeant une orientation précise du flux lumineux ou de la conduction électronique. Elles sont notamment utilisées dans les dispositifs optoélectroniques de haute performance, tels que les lasers à forte directivité, où la régulation simultanée de l'intensité et de la direction de l'émission lumineuse est essentielle. De plus, ces structures montrent un fort potentiel dans les technologies de guidage optique et les capteurs photoniques à haute sensibilité [117].

3.1.1.2.6 Boîtes quantiques en forme de lentille

Les structures en lentille, appelées boîtes quantiques, intègrent des caractéristiques des formes sphériques et ellipsoïdes. Grâce à leur configuration en lentille, elles permettent une meilleure concentration de la lumière émise ou de la conduction, ce qui est précieux pour des usages comme les projecteurs et les dispositifs d'imagerie. De plus, ces boîtes lenticulaires offrent une plus grande capacité à gérer les niveaux d'énergie et à moduler les transitions électroniques [118]. Cette forme géométrique se révèle particulièrement bénéfique dans des appareils nécessitant une émission lumineuse ou une conduction dirigée. Par exemple, certaines cellules solaires et des détecteurs semi-conducteurs en tirent parti, car il est essentiel d'avoir un contrôle précis sur l'orientation de l'émission ou de la conduction pour améliorer l'efficacité de ces dispositifs [118].

3.1.1.2.7 Impact de la forme sur les propriétés optiques et électroniques

La géométrie des boîtes quantiques a un effet direct sur leurs caractéristiques optiques et électroniques. La manière dont les porteurs de charge sont confinés influence la densité des états électroniques, ce qui change les spectres d'absorption et d'émission. Par exemple, les boîtes quantiques en forme de sphère donnent des spectres d'émission qui sont symétriques et uniformes, alors que les formes cubiques ou pyramidales peuvent produire des spectres plus larges et anisotropes, selon la direction du confinement. En outre, la façon

dont les excitons, qui sont des couples d'électron et de trou, se recombinent est fortement liée à la forme de la boîte quantique. Cette recombinaison influe sur l'efficacité lumineuse des appareils optoélectroniques. Par exemple, les boîtes quantiques de type pyramidal ou cylindrique permettent aux excitons de se recombiner de façon plus directionnelle, ce qui peut améliorer l'efficacité des dispositifs lumineux tels que les lasers et les diodes électroluminescentes.

En bref, la forme des boîtes quantiques est essentielle pour ajuster leurs propriétés électroniques et optiques. Les diverses géométries, qu'elles soient sphériques, cubiques, cylindriques, pyramidales, coniques ou lenticulaires, créent des opportunités uniques pour développer des dispositifs nanotechnologiques avancés, allant des lasers et LEDs à des applications en photonique et conversion d'énergie. Les possibilités d'application sont étendues, et maîtriser la forme des boîtes quantiques permet d'optimiser leurs performances dans de nombreux secteurs technologiques [119, 120].

3.1.1.3 Composition

La chimie des boîtes quantiques (BQs) est essentielle pour définir leurs propriétés optiques et physiques. En raison de leur taille à l'échelle nanométrique, ces BQs sont influencées par le confinement quantique, surtout quand leurs dimensions approchent la longueur d'onde de de Broglie des trous et des électrons. Cela affecte directement des éléments tels que la largeur de la bande interdite, les niveaux d'énergie discrets, la fluorescence, ainsi que la stabilité thermique et la biocompatibilité.

Les BQs peuvent être créées à partir de plusieurs types de matériaux, y compris des semi-conducteurs des groupes II-VI, III-V, IV-VI, ou des matériaux à base de carbone, comme le graphène ou le carbone amorphe. Il existe également des BQs hybrides ou dopées, qui mélangent divers matériaux afin de modifier leurs propriétés. Chaque catégorie de matière offre des caractéristiques uniques, ce qui les rend appropriées pour diverses applications. Cette section fournit un aperçu des principales catégories de matériaux pour la fabrication de BQs et examine leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application.

3.1.1.3.1 BQs à base de semi-conducteurs II-VI : Les matériaux semi-conducteurs binaires, provenant des groupes II et VI du tableau périodique (comme CdSe, ZnS, CdTe), sont couramment utilisés pour créer des points quantiques colloïdaux. Leur structure de bande directe permet une émission de lumière efficace, ce qui est crucial pour des usages photoniques tels que les LEDs, les biocapteurs et les appareils laser.

— **CdSe – Séléniure de cadmium :**

Le CdSe est un des matériaux de base dans l'étude des BQs. Grâce à sa bande interdite directe et à sa capacité à produire de la lumière dans l'ensemble du spectre visible simplement en changeant la taille de la nanoparticule, il est considéré comme une référence pour les QDs luminescents. D'habitude, lorsque le diamètre de la particule diminue, la largeur du gap augmente, ce qui fait que l'émission se déplace vers le bleu ; en revanche, des particules plus grandes émettent vers le rouge. Pourtant, malgré ses excellentes caractéristiques optiques, son utilisation est limitée dans certaines applications en raison de la toxicité du cadmium [121].

— **ZnS et ZnSe – Sulfure et Séléniure de zinc :**

Des matériaux tels que ZnS et ZnSe sont fréquemment employés pour créer des structures nommées cœur/coquille. Dans ces constructions, une couche se forme autour d'un noyau composé de CdSe. Cette couche protège le noyau tout en diminuant

les imperfections à la surface, qui pourraient freiner les électrons dans leur capacité à générer de la lumière. Cela permet d'optimiser les performances des boîtes quantiques.

De plus, contrairement au cadmium, les matériaux ZnS et ZnSe sont jugés moins nocifs. Cela les rend attrayants pour des applications médicales et biologiques, telles que l'imagerie ou la détection de maladies. Cette architecture de cœur/coquille contribue également à rendre les boîtes quantiques plus robustes et améliore leur aptitude à émettre de la lumière, ce qui s'avère très bénéfique pour les dispositifs optiques et les utilisations en biomédecine [122, 123].

— **CdTe – Tellurure de cadmium :**

Le cadmium telluride (CdTe) est un matériau semi-conducteur notable pour ses propriétés optoélectroniques captivantes, comparables à celles du cadmium sélénure (CdSe). Cependant, CdTe possède une bande d'énergie plus étroite, ce qui favorise les émissions de lumière dans le domaine de l'infrarouge proche. En raison de cette particularité, il est bien adapté pour des usages dans la détection infrarouge et pour des cellules solaires, où sa grande efficacité est souvent mise à profit. Néanmoins, la toxicité du cadmium reste un obstacle majeur, ce qui restreint son usage dans des domaines exigeants, tels que la biotechnologie et la nanomédecine [124].

3.1.1.3.2 BQs à base de semi-conducteurs III-V : Les éléments des groupes III et V du tableau périodique, tels que InP, GaAs et InAs, sont souvent employés dans la création de dispositifs optoélectroniques de pointe. Grâce à leur bande interdite directe, ils sont très efficaces pour émettre ou capter la lumière. Parmi ces matériaux, l'InP se distingue notamment car il est exempt de cadmium, ce qui le rend plus sécurisé pour des usages écologiques ou en biologie.

— **InP – Phosphore d'indium :**

Le phosphore d'indium (InP) représente une option prometteuse en remplacement des boîtes quantiques contenant du cadmium, surtout dans les domaines où la toxicité joue un rôle important. Il offre une lumière émise de manière contrôlée dans les zones visibles et proches de l'infrarouge, ce qui le rend approprié pour des applications telles que les LED, les biocapteurs et les images biologiques sans danger. Bien qu'il soit chimiquement et thermiquement stable, la complexité de sa synthèse et les défis liés à la passivation de surface limitent son application à grande échelle, ralentissant ainsi son industrialisation [125].

— **InAs – Arséniure d'indium :**

Le InAs est un matériau important pour des usages dans l'infrarouge moyen. Il est employé notamment dans les capteurs infrarouges, les appareils de vision nocturne, ainsi que dans les systèmes de communication par lumière. Grâce à sa bande interdite étroite, il a la capacité d'absorber et de produire de la lumière à des longueurs d'onde que d'autres matériaux ne peuvent pas atteindre. Cette qualité en fait un choix privilégié pour des technologies de pointe requérant des caractéristiques optiques spécifiques dans la zone infrarouge [126].

— **GaAs – Arséniure de gallium :**

L'arséniure de gallium (GaAs) est un matériau semi-conducteur largement utilisé en électronique avancée, notamment dans la fabrication de boîtes quantiques intégrées aux diodes lasers et aux dispositifs de détection. Sa bande interdite directe ainsi que

la haute mobilité de ses électrons en font un choix privilégié pour les applications nécessitant un fonctionnement à haute fréquence, tout en garantissant une excellente efficacité énergétique [127].

3.1.1.3.3 BQs à base de semi-conducteurs IV-VI : Les semi-conducteurs du groupe IV-VI, tels que le PbS, le PbSe ou le SnTe, possèdent généralement une bande interdite étroite, ce qui les rend particulièrement adaptés aux applications dans la gamme infrarouge, allant du proche au moyen infrarouge (NIR à MIR). Grâce à cette caractéristique, ils sont couramment utilisés dans les systèmes de détection thermique, les caméras infrarouges, ainsi que dans certaines technologies photovoltaïques spécialisées.

— **PbS – Sulfure de plomb :**

Le sulfure de plomb, connu sous le nom de PbS, est fréquemment employé dans les détecteurs infrarouges à cause de sa bande interdite étroite, ce qui le rend très sensible aux énergies photoniques faibles. Les points quantiques (QDs) de PbS sont surtout utilisés dans des systèmes de vision thermique et également dans des cellules solaires multi-jonctions qui visent à récupérer une large gamme du spectre solaire [128, 129].

— **PbSe – Sélénure de plomb :**

Le sélénure de plomb, ou PbSe, est un matériau qui ressemble au PbS mais offre de meilleures performances dans la plage infrarouge moyenne. Sa réponse aux différentes longueurs d'onde peut aller jusqu'à 5 μm , ce qui le rend idéal pour des usages comme la télédétection et les systèmes optiques militaires. Cependant, la toxicité du plomb pose encore un problème majeur, surtout pour les applications dans le domaine biomédical [130, 131].

3.1.1.3.4 BQs à base de silicium et germanium : Le silicium (Si) et le germanium (Ge) sont deux semi-conducteurs largement employés en électronique, en particulier dans les applications de microélectronique. Bien qu'ils possèdent une bande interdite indirecte, limitant leur efficacité en émission lumineuse, leur non-toxicité, leur abondance, ainsi que leur compatibilité avec les technologies CMOS constituent des atouts majeurs pour leur intégration dans les circuits intégrés. Les boîtes quantiques à base de silicium ont démontré un fort potentiel dans divers domaines, tels que le photovoltaïque, la détection ou encore l'électronique avancée. Par ailleurs, des travaux récents ont mis en évidence une photoluminescence améliorée de ces structures, notamment après des procédés de dopage ou de passivation de surface, ouvrant ainsi la voie à des applications optoélectroniques ciblées [132–134].

3.1.1.3.5 BQs à base de carbone : CQDs et GQDs : Les boîtes quantiques en carbone (CQDs) et celles à base de graphène (GQDs) sont des nanomatériaux récents qui suscitent un intérêt croissant, en raison de leurs multiples usages potentiels en biotechnologie, dans l'optoélectronique écologique et le stockage d'énergie. Leur taille réduite ainsi que leurs propriétés optiques distinctes les rendent idéaux pour une variété de dispositifs. De plus, leur nature non toxique et leur compatibilité avec les systèmes biologiques les rendent précieux dans les secteurs médical et environnemental.

— **CQDs – Carbon Quantum Dots :**

Les CQDs sont souvent constitués de carbone amorphe, auquel on ajoute parfois des atomes comme l'azote, le soufre ou le phosphore pour ajuster leurs propriétés

électroniques. Ils possèdent une fluorescence stable, se dissolvent bien dans l'eau, sont peu toxiques et peuvent facilement être modifiés chimiquement. Grâce à ces caractéristiques, ils sont utilisés dans l'imagerie biologique, la détection de molécules, les capteurs chimiques, ou encore les cellules solaires flexibles [135, 136].

— **GQDs – Graphene Quantum Dots :**

Les GQDs sont fabriqués à partir de graphène. Ils montrent une excellente capacité à conduire la chaleur et l'électricité et possèdent des effets quantiques qui leur confèrent des caractéristiques optiques uniques, telles que l'émission de lumière dans les régions ultraviolette ou visible. Leur capacité d'interaction avec les systèmes biologiques en fait des outils médicaux potentiels, notamment pour le transport de médicaments ou la thérapie photodynamique. Il est également possible d'ajuster leur surface à l'aide de groupes chimiques ou de dopants afin d'améliorer leurs performances. On les trouve également dans le secteur de l'énergie, notamment dans les supercondensateurs et les batteries. Grâce à leur robustesse et leur flexibilité, les GQDs se révèlent précieux pour des technologies propres, comme la catalyse ou les systèmes de conversion d'énergie. Ces matériaux présentent, par conséquent, un large avenir dans divers domaines, tout en respectant les normes écologiques [137–140].

3.1.2 Effet de confinement quantique dans les BQs

3.1.2.1 Effet de la dimensionnalité

Dans un cristal semi-conducteur de grande taille, les électrons et les trous (les porteurs de charge) peuvent circuler librement dans toutes les directions. Leurs fonctions d'onde s'étendent sur tout le matériau, et les niveaux d'énergie forment des bandes continues. Mais lorsque la taille du matériau devient très petite, proche ou inférieure à la longueur d'onde de de Broglie des électrons, le comportement des porteurs change. Des effets quantiques apparaissent alors, modifiant profondément les propriétés électroniques et optiques du matériau. La longueur d'onde de de Broglie, notée λ_B , est une grandeur qui décrit le comportement ondulatoire des électrons. Elle est donnée par la formule suivante : [141]

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_{\text{eff}}E}} \quad (3.1)$$

où h représente la constante de Planck, m_{eff} la masse effective de l'électron dans le matériau, et E son énergie cinétique. Pour que les effets de confinement quantique soient détectables, l'énergie de l'électron doit être supérieure à l'énergie thermique moyenne, notée $k_B T$, qui est d'environ 26 meV à température ambiante (300 K). Dans ce contexte, on parle de longueur d'onde thermique de de Broglie, qui s'exprime par : [141]

$$\lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{3m_{\text{eff}}k_B T}} \quad (3.2)$$

D'après cette équation, un matériau tel que l'arséniure d'indium (InAs) a une longueur d'environ 41 nm à 300 K. Par conséquent, quand les tailles du système sont plus petites que cette valeur, les effets de la quantification deviennent très importants, modifiant significativement les caractéristiques du matériau. C'est dans ce domaine que les boîtes quantiques sont vraiment utiles, car elles permettent de gérer avec précision les niveaux d'énergie et les interactions électroniques à l'échelle des nanomètres [141].

Figure 1.1 [142] montre de manière évidente comment la réduction de la taille d'un matériau influence sa structure de bandes d'énergie et aussi la forme de sa densité d'états (DOS, densité d'états). Ce type de densité, qui indique combien d'états sont accessibles à un niveau d'énergie spécifique, change considérablement en fonction du niveau de confinement des porteurs de charge présents dans le matériau.

3.1.2.1.1 Cas tridimensionnel (3D) – Matériau massif

Dans un solide semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer librement dans toutes les directions de l'espace. Dans ce cas, la densité des états est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie, selon l'approximation des bandes paraboliques.

$$\rho_{3D}(E) \propto \sqrt{E - E_g} \quad (3.3)$$

Où E_g représente le bord de la bande de conduction. Cette dépendance traduit une distribution continue des états d'énergie.

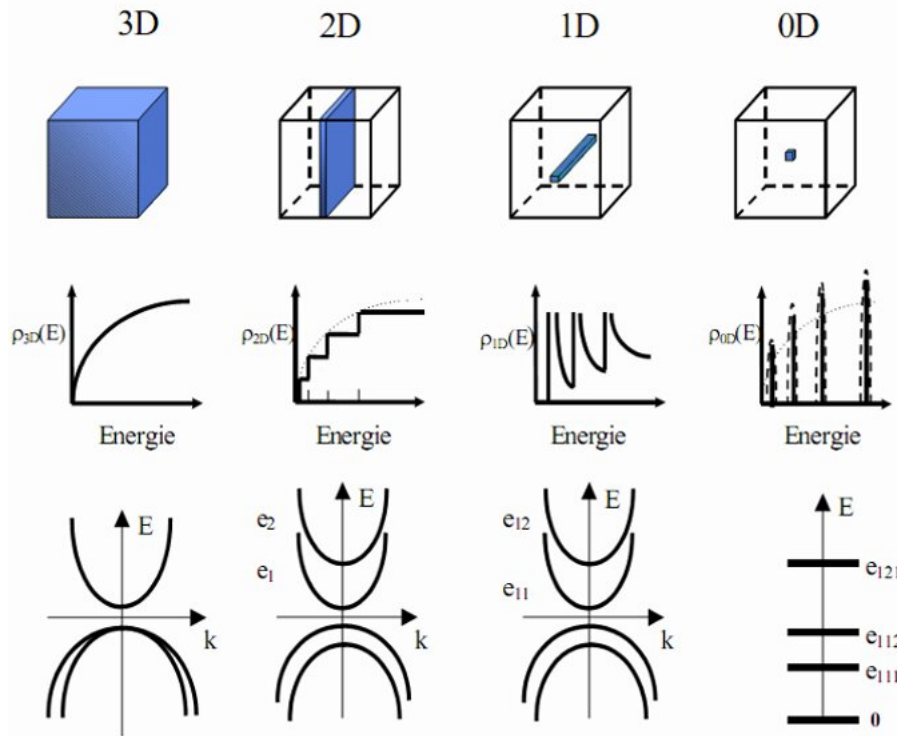


FIGURE 3.2 – Figure : Formes de points quantiques considérées [112]

3.1.2.1.2 Cas bidimensionnel (2D) – Puits quantique

Lorsque le mouvement des porteurs est limité à deux dimensions, par exemple dans un puits quantique, le confinement dans la troisième direction (disons l'axe z) entraîne une quantification des niveaux d'énergie. La densité d'états devient alors constante dans chaque sous-bande discrète, formant des paliers caractéristiques :

$$\rho_{2D}(E) \propto \sum_n \Theta(E - E_{g,n}^z) \quad (3.4)$$

Où Θ est la fonction de Heaviside, et $E_{g,n}^z$ désigne l'énergie du n -ième niveau quantifié suivant z . Chaque saut correspond à l'apparition d'un nouveau niveau énergétique accessible.

3.1.2.1.3 Cas unidimensionnel (1D) – Fil quantique

Dans un fil quantique, le confinement s'exerce dans deux dimensions (par exemple y et z), permettant aux porteurs de bouger uniquement dans une direction (ici x). La densité d'états présente alors des pics inverses proportionnels à la racine carrée de l'énergie :

$$\rho_{1D}(E) \propto \sum_{n_y, n_z} \frac{1}{\sqrt{E - E_{g,n_y}^y - E_{g,n_z}^z}} \quad (3.5)$$

Ces singularités, connues sous le nom de pics de Van Hove, sont la signature du confinement quantique dans les nanofils.

3.1.2.1.4 Cas zéro-dimensionnel (0D) – Boîte quantique

Finalement, lorsque les électrons sont limités dans les trois dimensions de l'espace, par exemple dans une boîte quantique, on constate que tous les niveaux d'énergie sont quantifiés. Ainsi, la densité d'états devient totalement discrète et se représente sous forme de pics de Dirac :

$$\rho_{0D}(E) \propto \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta [E - (E_g + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})] \quad (3.6)$$

Où δ est la fonction delta de Dirac. Cela signifie que les électrons ne peuvent occuper que des niveaux d'énergie bien définis, sans continuité, ce qui confère aux boîtes quantiques un comportement proche de celui des atomes [142, 143].

3.1.3 Propriétés des BQs

3.1.3.1 Propriétés optiques

3.1.3.1.1 Photoluminescence dans les semi-conducteurs

La photoluminescence représente une méthode couramment utilisée pour analyser optiquement les matériaux semi-conducteurs. Cette technique permet d'observer la lumière qu'un matériau émet après avoir été stimulé par une source lumineuse. Lorsque le matériau absorbe un photon dont l'énergie dépasse celle de son gap, cela entraîne la création d'électrons et de trous dans les bandes de conduction et de valence. Après cette excitation, les porteurs de charge possèdent une énergie cinétique supplémentaire, qui est rapidement dissipée à travers des interactions avec les phonons. En l'espace de quelques picosecondes, ces porteurs perdent leur énergie excédentaire et se rétablissent à leurs niveaux d'énergie d'équilibre, d'abord par des interactions entre eux, puis par le refroidissement de la distribution thermique via des interactions avec les phonons. Une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint, les porteurs excédentaires se recombinent par différents mécanismes, y compris des recombinaisons radiatives et non radiatives. La lumière générée durant les recombinaisons radiatives, lorsque les électrons se rencontrent avec des trous pour produire des photons, est quantifiée. Le spectre de photoluminescence

mesure l'intensité de cette lumière en fonction de l'énergie des photons, fournissant ainsi des informations sur la densité et la distribution des porteurs à travers les niveaux d'énergie du matériau. Les processus rapides de thermalisation, de dissipation thermique et de piégeage des porteurs par des défauts ou des zones de bande interdite réduite rendent la spectroscopie de photoluminescence en mode continu particulièrement adaptée à l'étude des transitions électroniques se produisant à basse énergie. [167]

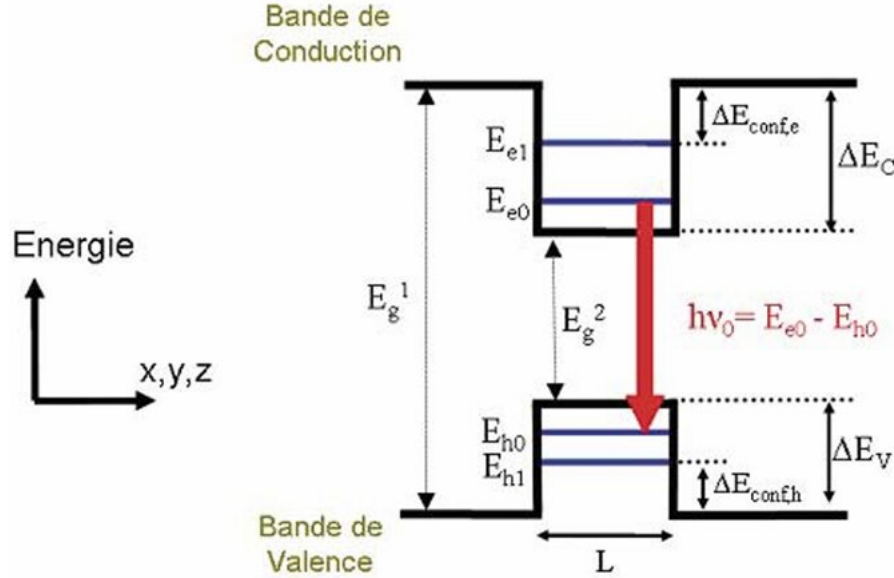


FIGURE 3.3 – Figure : Le diagramme illustre les bandes d'énergie d'une boîte quantique semi-conductrice possédant une bande interdite directe E_{g2} , insérée dans une matrice caractérisée par une bande interdite plus étendue E_{g1} . On y distingue plusieurs paramètres importants : la largeur du puits quantique L , les hauteurs des barrières de confinement pour les électrons ΔE_C et pour les trous ΔE_V , ainsi que les niveaux d'énergie de confinement des électrons E_e et des trous E_h , définis par rapport aux bords des bandes respectives. La fréquence ν_0 correspond à la transition optique la plus basse en énergie qui peut être observée dans cette structure. [168]

3.1.3.1.2 Photoluminescence dans les boîtes quantiques (BQs)

Dans les boîtes quantiques, les chargeurs sont limités à un espace très restreint, ce qui provoque la quantification des niveaux d'énergie. Ainsi, les transitions que l'on voit sur un spectre de photoluminescence sont liées à des changements entre des niveaux d'énergie distincts. Quand les électrons et les trous sont excités, ils se détendent rapidement vers les niveaux les plus bas, où ils se recombinent et produisent une lumière dont l'énergie correspond à la différence entre les niveaux confinés les plus bas. Si une excitation forte est appliquée, les niveaux de base peuvent se saturer, ce qui permet de détecter des transitions avec des états excités. De ce fait, la puissance du faisceau d'excitation a un impact direct sur le nombre de bandes que l'on peut voir sur le spectre de photoluminescence. Par exemple, un spectre typique de photoluminescence pour des boîtes quantiques d'InAs intégrées dans un substrat de GaAs, comme montré à la 3.3, présente trois bandes principales : une forte raie due à la recombinaison dans les boîtes quantiques, une raie provenant de la couche de mouillage (InAs en deux dimensions), et une bande plus large liée au matériau de GaAs massif. L'intensité marquée de l'émission des boîtes quantiques

montre leur grande capacité à attraper les porteurs, ce qui est différent des émissions plus faibles d'autres zones. Comme la création de photoporteurs se fait surtout dans le GaAs, l'intensité des différentes raies dépend principalement des caractéristiques de transport des porteurs et de l'efficacité avec laquelle ils sont attrapés par la couche de mouillage et par les boîtes quantiques elles-mêmes. [167]

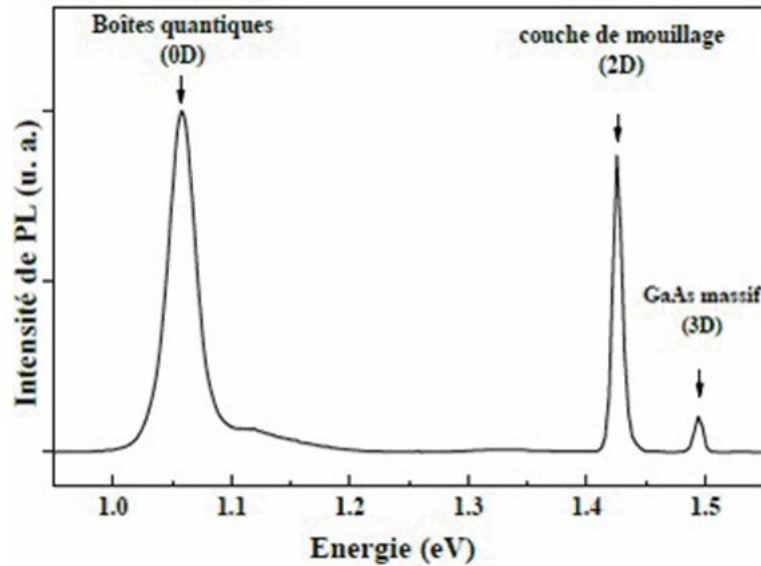


FIGURE 3.4 – Figure : Spectre de luminescence d'une structure à boîtes quantiques InAs/GaAs à basse température [169].

3.1.3.1.3 Facteurs influençant et caractéristiques spectrales

Les propriétés spectrales des nanostructures appelées boîtes quantiques sont déterminées par de nombreux facteurs physiques et structuraux. En premier lieu, la dimension des boîtes quantiques est essentielle : plus elles sont petites, plus les niveaux d'énergie sont distants, ce qui provoque un décalage des raies vers des longueurs d'onde plus courtes, ce qu'on appelle le décalage vers le bleu. Cela est dû au confinement quantique qui accentue la différence entre les niveaux électroniques. La température a également un impact significatif sur le spectre : lorsqu'elle augmente, les porteurs interagissent plus avec les phonons, entraînant un élargissement des raies et une diminution de leur intensité à cause des recombinaisons non radiatives qui deviennent dominantes. En outre, la qualité cristalline du matériau a un rôle clé ; des défauts structuraux comme les impuretés ou les dislocations piègent les porteurs, réduisant ainsi l'intensité d'émission en favorisant des recombinaisons non radiatives. De plus, les changements de taille et de composition des boîtes quantiques provoquent un élargissement irrégulier des raies d'émission, rendant le spectre plus diffus car chaque taille a sa propre configuration énergétique. Les caractéristiques de transport des porteurs ont aussi un effet sur la photoluminescence : une mobilité élevée peut diminuer l'efficacité de capture par les boîtes quantiques, aboutissant à une baisse d'intensité lumineuse, tandis qu'un transport moins efficace augmente les pertes non radiatives. Enfin, le niveau d'occupation des états fondamentaux conditionne la possibilité d'observer des transitions impliquant des états excités. Lorsque ces niveaux sont fortement occupés, les transitions entre les niveaux excités deviennent plus visibles, enrichissant le spectre de photoluminescence de plusieurs raies. Concernant la séparation

d'énergie entre les niveaux confinés, on peut l'évaluer à partir du spectre de photoluminescence, car elle est directement liée à l'intensité du confinement quantique. Des formules spécifiques permettent de calculer cette séparation pour les électrons et les trous. [170]

La séparation énergétique entre les niveaux confinés peut être estimée à partir du spectre PL et est liée au degré de confinement quantique. Les relations suivantes permettent de calculer cette séparation pour les électrons et les trous : [171, 172]

$$\Delta E_{ei} = E_{ei} - E_{e0} \quad (3.7)$$

$$\Delta E_{hi} = E_{hi} - E_{h0} \quad (3.8)$$

Ces relations permettent également de déterminer les discontinuités de bande dans l'hétérostructure, notées respectivement ΔE_C et ΔE_V , qui dépendent des différences d'énergie entre les bandes de conduction et de valence dans les matériaux hétérogènes.

3.1.3.2 Propriétés thermiques

3.1.3.2.1 Conductivité thermique

La capacité d'un matériau à transporter la chaleur, appelée conductivité thermique, joue un rôle crucial dans ses performances globales. Lorsque l'on considère des structures à l'échelle nanométrique, telles que les boîtes quantiques, cette capacité peut changer radicalement par rapport aux matériaux de taille macroscopique. En effet, la réduction des dimensions entraîne des phénomènes quantiques spécifiques qui modifient la façon dont la chaleur est transportée, affectant ainsi le comportement thermique global de ces systèmes.

Dans les matériaux classiques, le flux thermique $\mathbf{q}$ est décrit par la loi de Fourier :

$$\mathbf{q} = -k \cdot \nabla T \quad (3.9)$$

où :

- $\mathbf{q}$ est le flux thermique (en W/m²),
- k est la conductivité thermique (en W/m·K),
- ∇T est le gradient de température (en K/m).

Cependant, à une échelle nanométrique, cette règle ne suffit pas toujours. En réalité, au sein des BQs, le transport de chaleur se fait principalement par les phonons, qui peuvent être décrits comme des particules liées aux vibrations du réseau cristallin. Leurs interactions, que ce soit avec les bords de la structure ou entre eux, diminuent leur efficacité à transférer la chaleur. Dans ce cadre, il est également possible de formuler la conductivité thermique en utilisant une équation basée sur la théorie cinétique, laquelle prend en compte les mouvements des phonons :

$$k = \frac{1}{3} \cdot C \cdot v_s \cdot \lambda \quad (3.10)$$

où :

- C est la capacité thermique massique (en J/kg·K),

- v_s est la vitesse du son dans le matériau (en m/s),
- λ est la longueur de diffusion des phonons (en m).

Dans les boîtes quantiques, la longueur λ est fréquemment très réduite, en raison de multiples collisions avec les bords ou les défauts. Cela diminue considérablement la valeur de k comparé à celle des matériaux en grande quantité. Par exemple, dans les boîtes quantiques de graphène, appelées GQDs, une conductivité thermique bien moins élevée est constatée par rapport à celle du graphène massif. Cela pourrait avoir un impact significatif sur les capacités de ces nanostructures dans des domaines électroniques ou optoélectroniques, surtout concernant la gestion de la chaleur. [173, 174]

3.1.3.2.2 Stabilité thermique et dégradation

La stabilité thermique est un facteur essentiel pour des matériaux nanostructurés tels que les boîtes quantiques, en particulier lors de leur utilisation à des températures élevées. En raison de leur très petite taille et de la présence d'états électroniques à basse énergie, les BQs peuvent être facilement affectés par la chaleur, ce qui peut entraîner leur dégradation. Pour analyser l'impact de la température sur cette dégradation, on utilise souvent l'équation d'Arrhenius. Cette formule permet d'estimer la vitesse de dégradation thermique d'un matériau en fonction de la température :

$$r(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.11)$$

où :

- $r(T)$ est la vitesse de dégradation à la température T (en s^{-1}),
- A est le facteur préexponentiel, qui dépend du matériau (en s^{-1}),
- E_a est l'énergie d'activation pour la dégradation thermique (en J/mol),
- k_B est la constante de Boltzmann, égale à 1.38×10^{-23} J/K,
- T est la température exprimée en Kelvin (K).

Cette relation indique que la température plus élevée accroît la vitesse de dégradation, ce qui implique que les matériaux deviennent moins stables face à la chaleur. Cela peut provoquer des effets tels que l'oxydation, l'agglomération ou des changements dans les propriétés optiques et électroniques des BQs.

Les interfaces et les défauts cristallins présents dans les BQs sont cruciaux pour leur dégradation due à la chaleur. À des températures élevées, ces défauts génèrent des pièges pour les porteurs de charge, ce qui entraîne une augmentation des recombinaisons non radiatives et diminue l'intensité de la photoluminescence (PL). En outre, la dimension des boîtes quantiques affecte la diffusion ainsi que les interactions des phonons avec les électrons, influençant la stabilité thermique. [175–179]

3.1.3.2.3 Comportement thermique contrôlé (changement de couleur, photoluminescence activée par la chaleur)

Les BQs peuvent présenter des changements thermiques contrôlés, souvent visibles par une variation de leur couleur ou de leur photoluminescence (PL) selon la température. Ces effets sont directement liés aux modifications des niveaux d'énergie des électrons et

des trous provoquées par la chaleur. En particulier, le changement de couleur qui est observé peut être expliqué par un décalage thermique des niveaux d'énergie. Ce phénomène entraîne une variation de la longueur d'onde émise, ce qu'on appelle un décalage spectral. Cette variation peut aller :

- vers des longueurs d'onde plus courtes (décalage vers le bleu),
- ou vers des longueurs d'onde plus longues (décalage vers le rouge),

selon la nature des BQs et les conditions expérimentales.

Ce comportement peut être modélisé de façon simple par une relation linéaire entre la température T et la variation de la longueur d'onde $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda(T) = \alpha T + \lambda_0 \quad (3.12)$$

où :

- $\Delta\lambda(T)$ est le changement de la longueur d'onde d'émission à la température T ,
- α est un coefficient de sensibilité thermique (en nm/K),
- λ_0 est la longueur d'onde d'émission à température ambiante.

Ces changements sont principalement dus à l'expansion thermique du réseau cristallin et à l'excitation des phonons, qui affectent les niveaux électroniques dans les BQs.

La photoluminescence causée par la température peut également respecter une loi semblable à celle d'Arrhenius. En règle générale, avec une augmentation de la température, l'intensité de la photoluminescence tend à diminuer, mais il arrive qu'elle augmente selon les caractéristiques particulières du matériau et de son environnement. Cette relation peut être décrite de la manière suivante :

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (3.13)$$

où :

- $I(T)$ est l'intensité de la PL à la température T ,
- I_0 est l'intensité maximale à basse température,
- C est une constante liée au processus de recombinaison non radiative,
- E_a est l'énergie d'activation pour le processus de désactivation thermique,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température en Kelvin.

Cette formule montre clairement que la température influence fortement l'intensité lumineuse des BQs, ce qui est un point essentiel pour évaluer leur efficacité dans les dispositifs optoélectroniques comme les LED, les lasers ou les capteurs thermiques. [180–183]

3.1.3.3 Biocompatibilité

3.1.3.3.1 Toxicité et interaction avec les cellules

Les graphene quantum dots (GQDs) présentent un fort potentiel en médecine et en technologie, mais leur toxicité reste une préoccupation majeure. Celle-ci dépend de plusieurs facteurs, notamment leur taille nanométrique, leur forme et les modifications chimiques de surface. Les GQDs peuvent générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS),

provoquant un stress oxydatif qui nuit aux lipides, protéines et à l'ADN, entraînant des troubles métaboliques et de l'inflammation.

Des études *in vitro* (sur cellules) et *in vivo* (sur organismes) ont mis en évidence des effets néfastes sur la viabilité cellulaire et sur des organes comme les poumons, le foie et les reins. Les tests *in vitro* utilisent des cellules humaines ou animales (ex. HeLa, A549, MCF-7), tandis que les tests *in vivo* impliquent des modèles comme les souris, poissons zèbres, ou *Caenorhabditis elegans*. Les GQDs dopés (ex. nGQDs, bGQDs) ont également été évalués [197].

La cytotoxicité des quantum dots graphéniques (GQDs), c'est-à-dire leur toxicité *in vitro*, est généralement évaluée à travers des tests comme MTT, LDH et ATP. Ces tests mesurent la viabilité cellulaire en comparant le nombre de cellules vivantes avant et après exposition aux GQDs, souvent sur une durée de 24 heures. Outre la viabilité, d'autres indicateurs de toxicité sont analysés, notamment les dommages membranaires, les modifications morphologiques, et la libération de biomolécules comme la LDH et l'ATP, révélant l'effet des GQDs sur les cellules [197].

Les lignées cellulaires humaines, telles que A549 et HeLa, sont fréquemment utilisées dans ces évaluations. Les résultats montrent une toxicité dose-dépendante : plus la concentration en GQDs augmente, plus la viabilité cellulaire diminue, tandis que les libérations de biomolécules augmentent. Certains GQDs, conçus pour émettre une fluorescence jaune à des fins d'imagerie, ont démontré une biocompatibilité élevée, avec plus de 80 % de viabilité cellulaire après 3 jours à 100 mg/mL, suggérant leur potentiel pour le marquage cellulaire [197].

Par rapport à l'oxyde de graphène (GO), les points quantiques de graphène (GQDs) présentent une cytotoxicité bien plus faible. Par exemple, des expériences menées sur les lignées cellulaires MGC-803 et MCF-7 ont montré une toxicité nettement plus marquée du GO. Des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres cellules cancéreuses, notamment KB, MDA-MB231 et A549, mettant en évidence une variabilité de la toxicité selon le type cellulaire étudié [197, 198].

La toxicité des GQDs peut également être influencée par des modifications chimiques, telles que le dopage à l'azote. Des essais effectués sur des globules rouges (RBCs) ont montré que les GQDs dopés à l'azote n'induisent ni hémolyse notable ni libération d'ATP, contrairement au GO, ce qui traduit une meilleure compatibilité biologique [197–201].

Par ailleurs, les études *in vivo* s'intéressent à la biodistribution, à l'accumulation et à l'élimination des GQDs dans l'organisme. Ces expérimentations, souvent réalisées sur des souris, permettent de suivre le devenir des GQDs dans des conditions physiologiques réalistes et d'évaluer leur profil de sécurité globale [197].

Une étude [202] a mis en évidence le fort potentiel des points quantiques de graphène (GQDs), obtenus par synthèse ascendante, pour l'imagerie *in vivo* chez les souris. Toutefois, cette recherche ne s'est pas penchée en détail sur leur toxicité à l'intérieur de l'organisme. Par la suite, une autre équipe de chercheurs a mené la première étude systématique sur la toxicité *in vivo* des GQDs. Leur travail s'est focalisé sur l'imagerie *in vivo*, la biodistribution et l'imagerie *ex vivo* des organes, en utilisant des GQDs produits par exfoliation de fibres de carbone et injectés à des souris atteintes de tumeurs.

Les résultats ont montré que, 12 heures après l'injection, les GQDs s'accumulaient principalement sur le site de la tumeur cutanée, sans qu'aucun signal fluorescent ne soit détecté dans les organes internes [198]. Cette localisation ciblée suggère que les GQDs sont particulièrement adaptés à l'imagerie des tumeurs superficielles, telles que celles de la peau. Cependant, après 24 heures, la fluorescence avait disparu, aussi bien au niveau de la tu-

meur que dans le reste du corps, ce qui indique une élimination rapide.

L'analyse *ex vivo* a permis de suivre la distribution des GQDs dans les principaux organes. Au cours des deux premières heures, les chercheurs ont observé une accumulation notable dans le foie et le cœur. Douze heures après l'injection, une diminution de la concentration des GQDs a été observée dans le foie, tandis qu'une augmentation notable a été enregistrée dans les reins. Vingt-quatre heures après l'administration, la forte baisse de l'intensité du signal fluorescent a suggéré une élimination efficace des GQDs, principalement par voie rénale. Afin de mieux évaluer leur impact biologique, une étude prolongée de 22 jours a été conduite sur des rats, incluant des analyses hématologiques, biochimiques et histologiques. Les résultats n'ont révélé aucune différence significative entre les animaux exposés aux GQDs et les témoins, ce qui témoigne d'une bonne tolérance *in vivo* de ces nanomatériaux.

Des recherches complémentaires ont examiné les effets des GQDs sur les embryons de poisson zèbre, montrant une accumulation dans des organes spécifiques comme le cœur et l'intestin. Il a été constaté que la toxicité dépendait de la concentration : au-delà de 50 mg/mL, des effets délétères tels qu'une réduction du taux d'éclosion, un ralentissement du rythme cardiaque, une augmentation de la mortalité et l'apparition de malformations embryonnaires ont été observés [203, 204].

Une étude complémentaire a indiqué que les GQDs peinaient à pénétrer dans le système circulatoire des poissons zèbres et qu'ils étaient éliminés naturellement en environ sept jours [201]. À des concentrations inférieures à 2 mg/mL, aucun effet significatif n'a été observé, ce qui confirme une bonne biocompatibilité à faibles doses.

Enfin, certaines recherches ont évalué l'effet des GQDs sur les plantes. En comparant leur toxicité à celle d'autres nanomatériaux carbonés (CQDs, GO et SWCNTs), via des tests de croissance sur de jeunes pousses de graminée, il a été constaté que les GQDs sont les moins nocifs parmi les matériaux analysés [205].

La toxicité des GQDs dépend de plusieurs facteurs, notamment la concentration, les techniques de fabrication, la taille, la chimie de surface et le dopage des GQDs.

- **Concentration** : Lorsque la concentration des GQDs augmente, leur toxicité s'accroît, réduisant la viabilité cellulaire. Des études sur les embryons de poisson-zèbre montrent des effets nocifs au-delà de 50 mg/mL. Cependant, la tolérance varie selon les types cellulaires, certains supportant des concentrations plus élevées (0,5 mg/mL). Une concentration seuil d'environ 200 mg/mL semble nécessaire pour maintenir une viabilité élevée [206].
- **Techniques de synthèse** : Les GQDs peuvent être fabriqués par des méthodes *top-down* (découpe au micro-ondes, oxydation) ou *bottom-up* (pyrolyse d'acide citrique). Ceux issus de la pyrolyse montrent une meilleure viabilité cellulaire, suggérant une toxicité réduite et une meilleure biocompatibilité par rapport aux méthodes *top-down*. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ces résultats [197, 207–209].
- **Dimension** : La taille des GQDs joue un rôle clé dans leur toxicité. Les GQDs de moins de 10 nm sont moins toxiques que ceux plus grands (20–60 nm), et leur toxicité est inférieure à celle du GO et des CNT. Une étude approfondie est nécessaire pour comprendre l'impact exact de la taille [210–214].
- **Chimie de surface** : La chimie de surface des GQDs affecte également leur toxicité. Par exemple, les GQDs modifiés avec des groupes fonctionnels comme $-\text{NH}_2$,

–COOH et –CO–N(CH₃) montrent des niveaux de toxicité variés. De plus, les GQDs chiraux (L-GQD vs D-GQD) présentent des différences de biocompatibilité, les L-GQD étant plus compatibles. Les stratégies pour réguler la chimie de surface pourraient offrir de nouvelles perspectives sur la gestion de leur toxicité [197].

- **Dopage** : Les GQDs dopés au bore ou à l'azote montrent une viabilité cellulaire plus élevée à des concentrations plus élevées, comparés aux GQDs non dopés. Par exemple, les GQDs dopés au bore conservent une viabilité proche de 95 % à 2 mg/mL. Le dopage semble améliorer la biocompatibilité des GQDs sans augmenter leur toxicité [197, 215, 216].

3.1.3.3.2 Applications biomédicales

Les boîtes quantiques de graphène (GQDs) présentent un potentiel significatif dans divers secteurs biomédicaux, notamment en nanomédecine, délivrance ciblée de médicaments, diagnostic de maladies et imagerie biomédicale. En raison de leur taille réduite, de leur grande surface spécifique et de leurs caractéristiques optiques particulières, les GQDs peuvent être exploités pour améliorer le ciblage thérapeutique. Par exemple, ils permettent une libération contrôlée des médicaments au niveau des zones ciblées, ce qui permet de limiter les effets secondaires. Grâce à leur capacité à se lier spécifiquement à des récepteurs de cellules malades, comme celles des tumeurs, ils peuvent favoriser une approche thérapeutique plus ciblée. En ce qui concerne le diagnostic des maladies, leurs propriétés de fluorescence et leur affinité pour certains biomarqueurs les rendent particulièrement efficaces pour la détection précoce de pathologies telles que le cancer ou diverses infections. En imagerie biomédicale, les GQDs sont utilisés pour obtenir des images en temps réel des tissus et organes grâce à des techniques comme la fluorescence et l'imagerie par résonance magnétique. Leur capacité à traverser des barrières biologiques complexes, telles que la barrière hémato-encéphalique, ouvre la voie au traitement de maladies neurologiques. La biocompatibilité des GQDs est un facteur clé dans leur utilisation dans ces domaines. Afin de garantir leur sécurité, ces particules peuvent être modifiées pour optimiser leur solubilité dans les milieux biologiques et réduire leur toxicité. Des recherches sont également en cours pour mieux comprendre leurs mécanismes de dégradation et d'élimination dans l'organisme, assurant ainsi qu'ils ne s'accumulent pas de manière excessive. Nous avons également détaillé les applications des boîtes quantiques, en mettant l'accent sur les GQDs dans les sciences de la vie, soulignant leur potentiel dans des domaines comme la biotechnologie et la médecine. Ainsi, les GQDs se présentent comme une plateforme prometteuse pour de nombreuses applications biomédicales, avec des implications majeures pour la médecine de précision, le diagnostic et l'imagerie médicale [217, 218].

3.2 Les facteurs influençant les BQs

3.2.1 Effet de la taille, des défauts et de la forme

Les caractéristiques chimiques, électroniques, optiques et physiques des boîtes quantiques dépendent fortement de plusieurs paramètres liés à leur structure et leur composition. Des éléments tels que la géométrie, les dimensions, la présence de défauts cristallins, les modifications chimiques de surface (fonctionnalisation) et le dopage jouent un rôle crucial. Chacun de ces facteurs peut influencer de manière significative le comportement

des porteurs de charge, la photoluminescence, la stabilité ainsi que la réactivité des boîtes quantiques. Il est donc crucial de comprendre comment ces facteurs influencent les performances des BQs dans plusieurs domaines, tels que l'optoélectronique, la photovoltaïque, la biotechnologie et la catalyse. Par la suite, nous allons analyser ces influences en nous concentrant spécifiquement sur les boîtes quantiques en graphène (GQDs), une catégorie prometteuse de nanomatériaux à base de carbone. L'examen se concentrera sur comment la taille, la forme, les défauts et la fonctionnalisation chimique affectent leurs caractéristiques. En revanche, la recherche sur l'effet du dopage dans les GQDs sera étudiée en détail dans le chapitre 4, car cela représente l'un des axes majeurs de notre recherche scientifique.

Pour étudier l'effet de la taille sur le comportement opto-électronique des GQDs, nous analyserons les résultats obtenus par DFT et TDDFT, tels que rapportés dans la référence [263]. La figure montre cinq structures analysées, désignées comme suit : C_6H_6 (Fig 3.5.a), $C_{24}H_{12}$ (Fig 3.5.b), $C_{54}H_{18}$ (Fig 3.5.c), $C_{96}H_{24}$ (Fig 3.5. d) et $C_{150}H_{30}$ (Fig 3.5.e). Dans ce type de structures, la croissance du nombre d'atomes de carbone suit une loi quadratique, alors que celle des atomes d'hydrogène (H) évolue de manière linéaire. En examinant le gap HOMO-LUMO, on observe que cet écart diminue avec l'augmentation de la taille des structures : il passe de 5,12 eV pour la plus petite structure à 2,72 eV, 1,90 eV, 1,30 eV et 0,99 eV pour les structures a, b, c, d et e, respectivement. Cette diminution du gap est directement liée à l'augmentation de la taille des structures. [263] Nous analysons l'effet de la taille sur les propriétés optiques à l'aide des résultats obtenus par DFT et TDDFT. La Figure(3.5) montre les spectres d'absorption de différents GQDs étudiés. Pour la structure C_6H_6 (Figure 3.5.a), les premiers pics d'absorption observés par DFT et TDDFT sont respectivement à 242 nm et 182 nm. Par rapport à ces spectres, ceux de $C_{24}H_{12}$ (Figure 3.5.b) sont déplacés vers des énergies plus basses. Le premier pic observé par DFT est associé à l'écart HOMO-LUMO, qui est plus petit que pour C_6H_6 , ce qui entraîne un décalage vers le rouge du premier pic pour $C_{24}H_{12}$. En outre, ce décalage du premier pic d'absorption peut être dû également à la forte délocalisation des orbitales π dans $C_{24}H_{12}$. Les pics d'absorption obtenus par TDDFT apparaissent plus vers le bleu par rapport à ceux obtenus par DFT.

Pour $C_{54}H_{18}$ (Figure 3.5.c), le premier pic d'absorption obtenu par DFT est déplacé vers le rouge par rapport aux GQDs précédents, avec une longueur d'onde de 653 nm. En TDDFT, le premier pic d'absorption apparaît à 496 nm. De même, le premier pic d'absorption observé par DFT pour la structure $C_{96}H_{24}$ (Figure 3.5.d) a une longueur d'onde de 954 nm, ce qui indique que l'augmentation de la taille entraîne un déplacement vers des énergies plus basses des spectres d'absorption. Une variation similaire est observée avec la méthode de calcul TDDFT. Enfin, pour le plus grand GQD étudié, $C_{150}H_{30}$ (Figure 3.5.e), le spectre d'absorption obtenu par DFT est déplacé vers le rouge, avec une énergie de 1 eV (1240 nm). En TDDFT, le spectre est encore davantage décalé vers le rouge, à une énergie de 1,3 eV (954 nm). Ce décalage vers le rouge augmente avec la taille du GQD en raison des excitations de transfert de charge à longue portée. [263]

Une étude indépendante a examiné la variation de la photoluminescence (PL) des GQDs en fonction de leur taille, en calculant les longueurs d'onde d'émission de structures à bords en zigzag avec différents diamètres [264]. La figure (3.5) montre que les GQDs, nommés G1 à G6, émettent de l'ultraviolet profond jusqu'au proche infrarouge, pour des tailles comprises entre 0,46 et 2,31 nm. Par exemple, le plus petit GQD (équivalent à une molécule de benzène) présente une émission à 235,2 nm, tandis que celui de 2,31 nm émet à 999,5 nm.

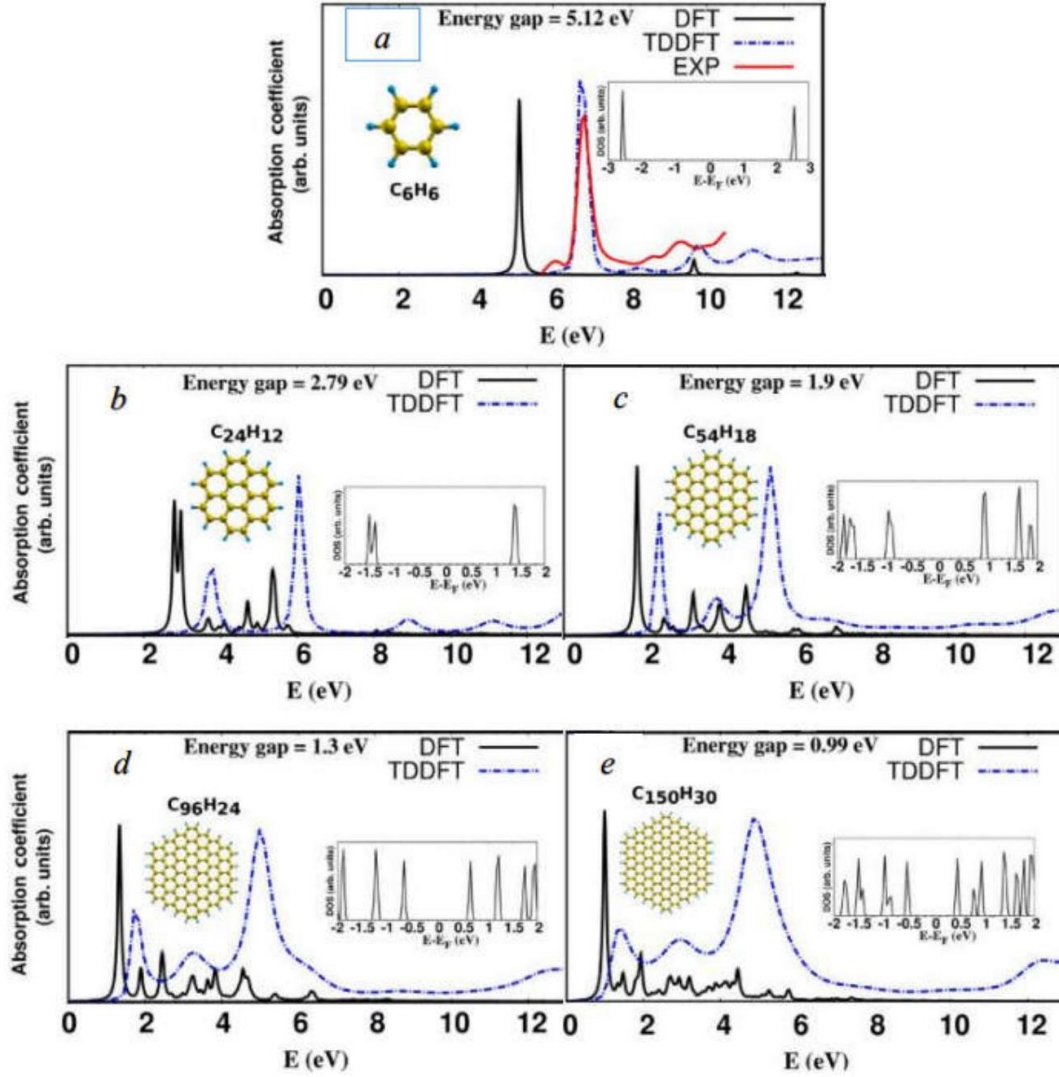


FIGURE 3.5 – Représentation des spectres d'absorption de divers GQDs en fonction de leur taille. [263]

Cette évolution quasi linéaire entre le diamètre des GQDs et leur longueur d'onde d'émission permet de couvrir la totalité du spectre visible, entre 400 et 770 nm, pour des tailles allant de 0,89 à 1,80 nm. Les longueurs d'onde d'émission calculées dans le vide (235,2, 399,5 et 492,3 nm) pour les GQDs G1 à G3 concordent bien avec les résultats expérimentaux observés dans divers milieux : 278 nm dans l'eau, 427 nm dans le diméthylsulfoxyde, et 484 nm dans une solution de sel de sulfonate de tétrabutylammonium.

Le décalage progressif vers le rouge, associé à l'augmentation de la taille, s'explique par une réduction de la bande interdite, elle-même due à une plus grande délocalisation des électrons. Ce comportement est également rencontré dans d'autres types de boîtes quantiques semi-conductrices sphériques, mais il est nettement plus prononcé dans le cas des GQDs en raison de leur très faible taille.

D'autre part, les propriétés optoélectroniques des GQDs semblent être fortement influencées par leur taille. En outre, les GQDs avec des bords en zigzag hexagonaux, comme ceux avec 96 atomes de carbone (G5 figure (3.6)) et 150 atomes de carbone (G6 figure (3.6)), présentent un écart de bande bien plus élevé que les GQDs de taille similaire mais avec des formes différentes, telles que G12 (100 atomes de carbone en forme rectangulaire,

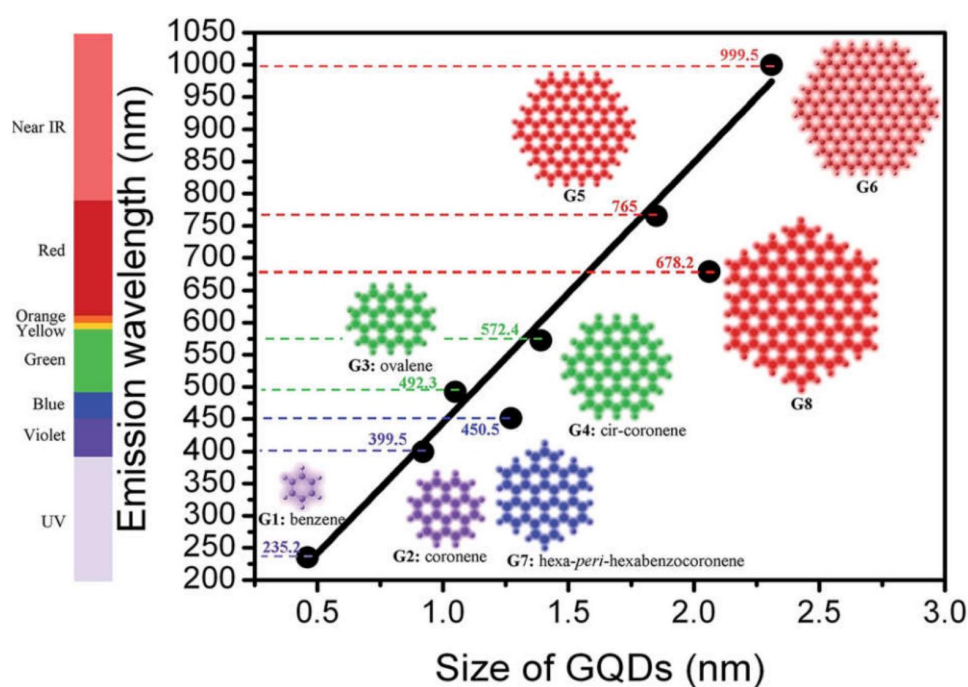


FIGURE 3.6 – Relation entre la longueur d'onde d'émission (en nm), calculée à l'aide de la méthode TDDFT dans le vide, et le diamètre des GQDs. La ligne pleine illustre un ajustement linéaire pour les GQDs ayant des bords de type zigzag (G1-G6). [264]

figure (3.8) et G13 (132 atomes de carbone en forme triangulaire, figure (3.8)). Cela souligne que, au-delà de la taille, la forme des GQDs joue également un rôle essentiel dans la détermination de leurs propriétés optoélectroniques. [264]

D'autre part, dans une autre étude, les spectres d'absorption illustrés dans la Figure (3.7.a), montrent un déplacement vers des énergies plus basses lorsque les interactions électron-trou sont prises en compte par l'approche GW+BSE. De nouveaux pics apparaissent, révélant une série d'excitons actifs. Les énergies de liaison des excitons dans les GQD sont significativement plus élevées par rapport à celles des allotropes de carbone de dimension plus grande. Le rayon de Bohr des excitons augmente de façon continue avec la taille des GQD, qu'ils aient des bords en fauteuil ou en zigzag Figure (3.7.b) [265]

Pour les excitons ayant un rayon plus petit, l'électron et le trou sont confinés dans un espace plus réduit, ce qui augmente leur interaction et par conséquent l'énergie de liaison des excitons. En outre, le découplage singulet-triplet est plus prononcé que dans les allotropes de carbone avec une dimensionnalité supérieure, dû au fort chevauchement entre les électrons et les trous. Cela diminue la probabilité de transition non radiative d'un état singulet à un état triplet, ce qui contribue à un rendement lumineux élevé. Ces caractéristiques indiquent que les GQD sont des candidats prometteurs pour des applications optoélectroniques, telles que les dispositifs luminescents et photovoltaïques [265].

Les GQD produits par des techniques top-down présentent souvent des défauts. D'après les calculs rapportés dans la référence [264], l'introduction de défauts par vacance simple ou double dans le G4 vert induit un déplacement marqué du pic d'émission vers 1787,3 nm et 1217,0 nm, respectivement Figure (3.8.a et b). Ces résultats mettent en évidence l'importance des défauts de vacance sur les propriétés optiques des GQD. [264]

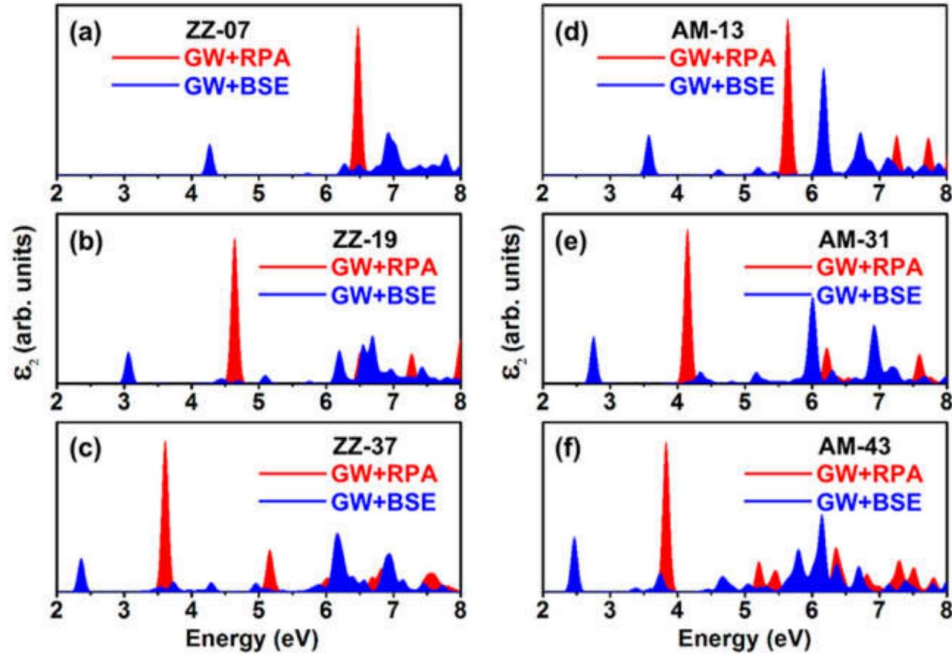


FIGURE 3.7 – (a-f) Spectres d'absorption obtenus aux niveaux GW + RPA (sans prise en compte de l'interaction électron-trou) et GW + BSE (en tenant compte de l'interaction électron-trou). [265]

3.2.2 Configuration des bords

De nombreuses recherches ont démontré que la configuration des bords des GQDs joue un rôle déterminant dans la modulation de leurs propriétés électroniques et optiques. Selon les travaux présentés dans la référence [265], deux types de structures sont analysés : les GQDs présentant des bords de type fauteuil (armchair, AM) et ceux avec des bords en zigzag (ZZ). Pour chaque type, trois tailles différentes ont été prises en compte, comme illustré dans la figure (3.9). Il est essentiel de souligner que la configuration des bords et des coins varie selon la structure. Les GQDs à bords zigzag possèdent des coins de type fauteuil, tandis que ceux à bords fauteuil présentent des coins en zigzag. Par ailleurs, les coins des GQDs ZZ sont constitués d'un seul cycle aromatique, alors que pour les structures AM, les coins peuvent comprendre soit un cycle (cas de AM-13 et AM-43), soit deux cycles aromatiques (cas de AM-31).

Pour modéliser l'état fondamental de ces structures, les calculs ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale (LDA-DFT). Les effets électroniques de plusieurs corps ont ensuite été pris en compte via l'approche GW, tandis que les propriétés optiques ont été étudiées en appliquant la méthode GW-BSE.

Les GQD à bords en fauteuil et ceux à bords en zigzag montrent des comportements de convergence distincts. Par exemple, bien que le GQD AM-43 ait une taille plus grande que ZZ37 (2,05 nm contre 1,84 nm), sa largeur de bande interdite reste supérieure à celle de ZZ-37 (1,55eV contre 1,36eV pour la méthode LDA, et 3,83eV contre 3,60eV pour la méthode GW), comme illustré dans le tableau 1. Cette différence souligne l'influence importante de la configuration des bords sur les propriétés électroniques. Les écarts de convergence observés entre les GQD à bords en zigzag et ceux à bords en fauteuil sont conformes aux études antérieures. Celles-ci montrent que la largeur de la bande interdite

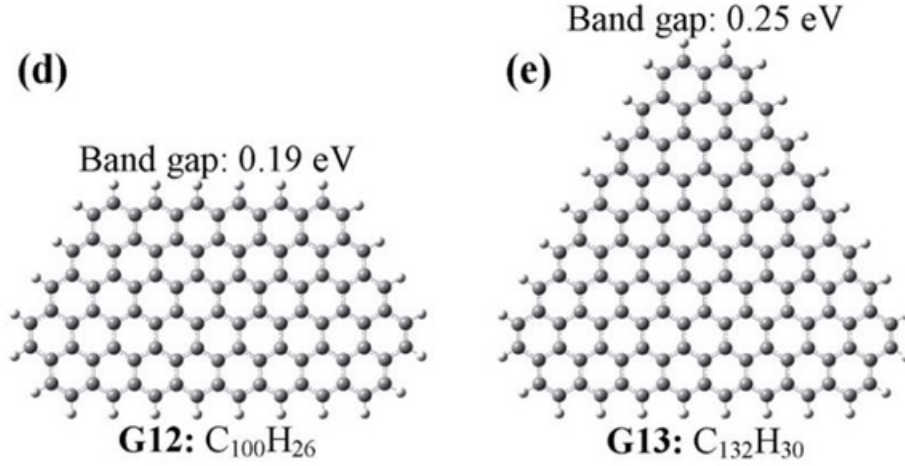


FIGURE 3.8 – Configurations de deux GQDs présentant des géométries différentes : (d) une structure rectangulaire et (e) une structure triangulaire. [264]

des GQD en zigzag décroît rapidement jusqu'à se stabiliser à zéro avec l'augmentation de la taille, tandis que pour les GQD à bords en fauteuil, la diminution est beaucoup plus progressive. Cette divergence est due à la présence d'états de bord localisés au centre des bords, présents uniquement dans les GQD en zigzag, alors que pour les GQD à bords en fauteuil, ces états sont répartis sur l'ensemble de la structure. [265]

TABLE 3.1 – Taille latérale, largeur de la bande HOMO-LUMO aux niveaux LDA et GW, énergie de liaison, rayon, et séparation singulet-triplet de l'exciton brillant Ex

Type	Size	E_g -LDA	E_g -GW	E_b	Radius	Δ^{S-T}
ZZ-07	0.92	2.90	6.43	2.17	0.43	1.63
ZZ-19	1.38	1.92	4.64	1.57	0.48	1.22
ZZ-37	1.84	1.36	3.60	1.24	0.57	1.00
AM-13	1.26	2.47	5.56	1.98	0.46	1.58
AM-31	1.71	1.73	4.15	1.39	0.50	0.94
AM-43	2.05	1.55	3.83	1.37	0.71	0.62

Il est important de noter que la configuration des bords a également un effet crucial sur l'énergie de liaison ; par exemple, l'énergie de liaison de l'exciton dans le GQD AM-43 est supérieure à celle du GQD ZZ-37, malgré un rayon d'exciton plus grand pour ZZ-37 [265].

3.2.3 Effet de la fonctionnalisation chimique

Jusqu'à présent, il a été établi que les caractéristiques des GQDs peuvent être largement influencées par plusieurs facteurs, notamment leur dimension, la configuration de leurs bords, leur géométrie, la présence de défauts internes ainsi que le dopage par des hétéroatomes. Toutefois, la fonctionnalisation chimique joue elle aussi un rôle déterminant dans l'ajustement de leurs propriétés optoélectroniques, comme nous l'aborderons par la suite.

Au cours de la synthèse des GQDs, il est fréquent que des groupements fonctionnels comme OH, COOH ou CH₃ soient introduits, notamment en raison des méthodes d'oxy-

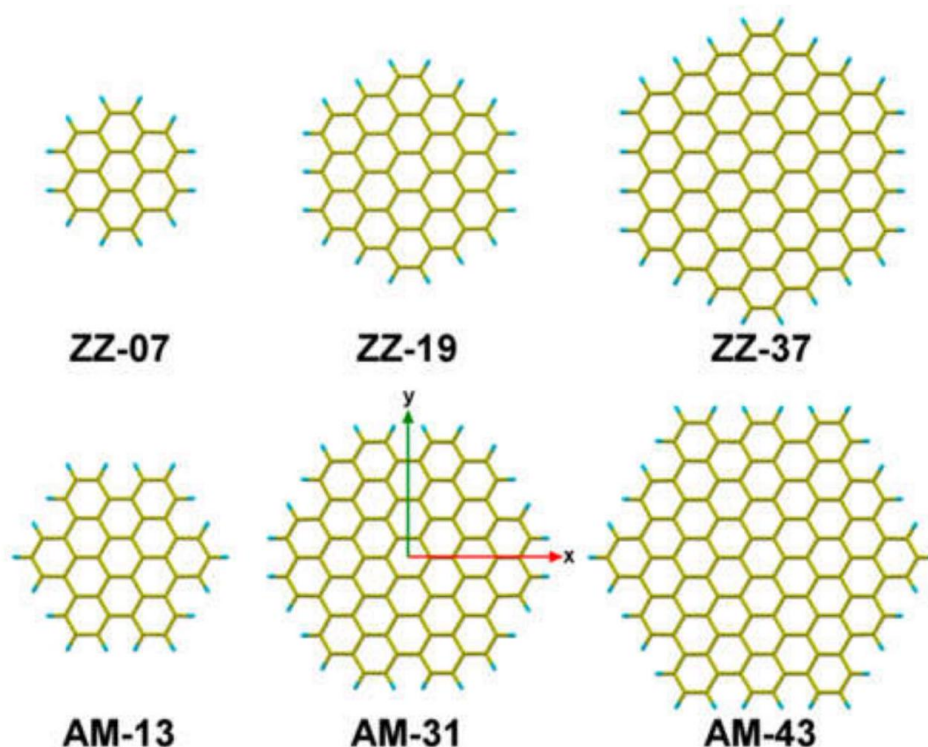


FIGURE 3.9 – Structures des GQDs. Les atomes de carbone et d'hydrogène sont représentés en jaune et en cyan, respectivement. Les annotations "AM" ou "ZZ" indiquent le type de bord, tandis que le chiffre associé spécifie le nombre d'anneaux aromatiques présents dans le GQD. Les flèches sur le GQD AM-31 indiquent la direction de polarisation de la lumière incidente. [265]

dation utilisées lors de l'exfoliation. Ces groupements ont une influence notable sur les propriétés optiques des GQDs. En particulier, l'ajout de fonctions hydroxyle ($-\text{OH}$) ou carboxyle ($-\text{COOH}$) provoque un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées dans les spectres d'émission, ce qui traduit un rétrécissement de la bande interdite. Ce glissement spectral est d'autant plus accentué que la densité des groupes fonctionnels augmente, comme le montre la Figure 3.10.a. Par exemple, pour un GQD de type G4, une fonctionnalisation croissante des bords en $-\text{OH}$ (de 0 à 100,%) déplace progressivement l'émission du vert (572,4, nm) vers le rouge (732,3, nm). Un effet similaire est observé avec les groupes $-\text{COOH}$ placés aux bords (voir Figure 3.10.a).

Lorsque ces groupements sont introduits non plus sur les bords mais sur la surface basale du GQD, l'effet sur l'émission est encore plus prononcé. En effet, deux groupes $-\text{OH}$ fixés sur la base de G4 entraînent une émission dans le domaine du rouge profond, atteignant 746,1, nm. Cette intensification du décalage est liée à une perturbation plus importante du réseau -conjugué du graphène. Les données théoriques obtenues pour ces structures oxydées s'accordent bien avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature [264]. Par ailleurs, une autre étude s'est intéressée à la manière dont la substitution des bords par divers groupes – tels que H, CH_3 , OH et COOH – affecte l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO. Deux GQDs de tailles différentes, tous deux en forme de diamant, ont été pris comme modèles. La Figure 3.11 illustre les structures obtenues après cette fonctionnalisation, mettant en évidence l'influence directe de la nature chimique des groupes terminaux sur les propriétés électroniques des nanostructures [9].

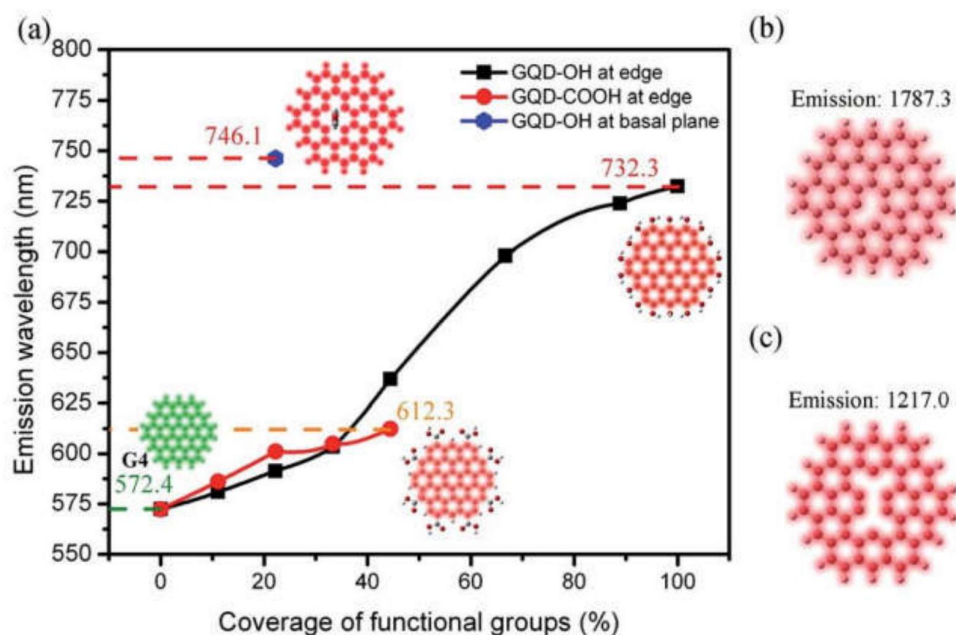


FIGURE 3.10 – a) Spectre d'émission des GQDs oxydés (G4) en fonction de la densité des groupes fonctionnels $-OH$ et $-COOH$. Les images (b) et (c) montrent G4 avec des défauts simples et doubles de vacance, respectivement, illustrant l'impact de ces défauts sur les propriétés optiques des GQDs.

[264]

Les calculs de l'état fondamental réalisés avec l'approche GGA-DFT montrent que les valeurs de l'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO ($H-L$) sont influencées par la fonctionnalisation des bords. En effet, avec la fonctionnalisation, l'écart $H-L$ diminue de 9,1% à 23,14% pour les GQDs. Les structures fonctionnalisées avec les groupes $-CH_3$ présentent le plus grand écart $H-L$, tandis que celui des groupes $-COOH$ est le plus réduit. Pour la structure $C_{16}H_{10}$, l'écart énergétique $H-L$ varie comme suit : il passe de 2,62eV pour la structure non fonctionnalisée à 2,32eV lorsqu'elle est fonctionnalisée par des groupes $-CH_3$. Avec la fonctionnalisation par des groupes OH , l'écart $H-L$ est de 2,31eV, tandis qu'il se réduit à 2,01eV pour les structures fonctionnalisées avec des groupes $-COOH$. Pour la structure $C_{30}H_{14}$, l'écart énergétique $H-L$ évolue de la manière suivante : il est de 1,32eV pour la structure non modifiée, diminue à 1,20eV avec la fonctionnalisation par des groupes CH_3 , passe à 1,19eV pour les groupes OH , et atteint 1,06eV pour les groupes $-COOH$. Par ailleurs, l'écart énergétique $H-L$, qui dépend du groupe fonctionnel, est particulièrement sensible à la taille des GQDs. Plus les structures sont petites, plus l'influence des groupes fonctionnels est significative. Cela s'explique par le confinement quantique plus marqué dans les configurations réduites. Ainsi, la modification des bords joue un rôle déterminant dans l'ajustement de l'écart $H-L$ des systèmes étudiés. En particulier, les GQDs passivés à l'hydrogène, avec leur écart $H-L$ relativement large, sont restreints dans leurs applications optiques à cause de cet écart important. En conséquence, la fonctionnalisation chimique apparaît comme une des solutions les plus prometteuses pour rendre ces GQDs plus adaptés à différentes applications. [9]

Les variations observées dans les écarts énergétiques électroniques sont principalement dues à la redistribution de la densité de charge au niveau des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, induite par l'ajout des groupes fonctionnels, comme illustré à la figure (3.12).

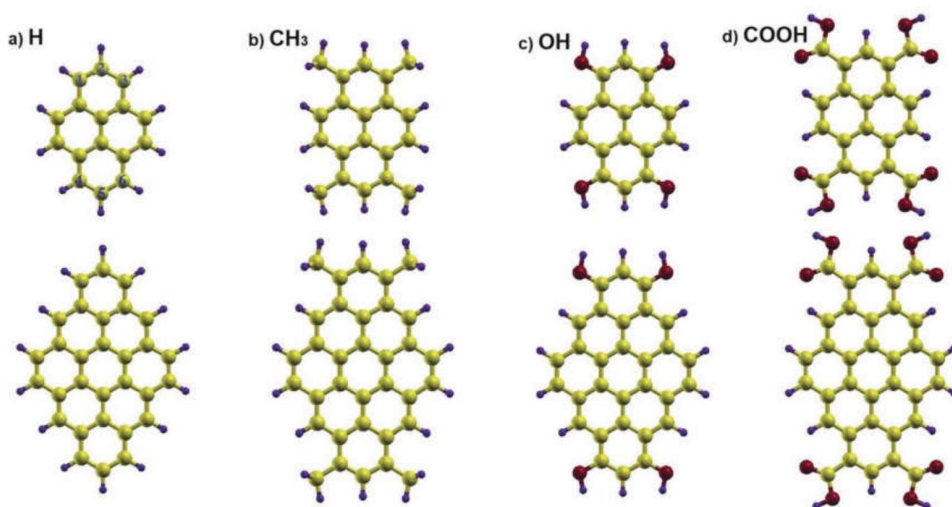


FIGURE 3.11 – La figure présente les structures atomiques de GQDs dont les bords ont été modifiés par l'ajout de différents groupements chimiques, notamment H, CH₃, OH et COOH. Chaque type d'atome est représenté par une couleur spécifique pour faciliter l'interprétation : les atomes de carbone sont figurés en jaune, ceux d'hydrogène en violet et ceux d'oxygène en rouge. Cette codification visuelle permet de localiser clairement les sites de fonctionnalisation sur les contours des nanostructures. [9]

Dans les GQDs de tailles petites et grandes, aucun transfert de charge n'est observé entre les atomes de carbone situés le long de la grande diagonale de chaque structure. En revanche, un transfert de charge se produit principalement entre les atomes d'hydrogène et de carbone aux bords en zigzag. Cela entraîne une extension des surfaces isos des niveaux HOMO et LUMO surtout le long des bords en zigzag et aux coins en fauteuil, où se trouvent les groupes fonctionnels moléculaires, tout en excluant les atomes de l'ossature des QD. L'importante hybridation des niveaux HOMO et LUMO entraîne une diminution de l'écart H-L. De plus, les niveaux HOMO et LUMO des structures fonctionnalisées avec des groupes CH₃ et -OH se déplacent vers des énergies plus élevées par rapport au pyrene, tandis qu'ils se déplacent vers des énergies plus basses dans les GQDs fonctionnalisés avec des groupes -COOH. Cette variation peut être attribuée à la présence de la double liaison dans le groupe fonctionnel -COOH. Pour les domaines de l'optoélectronique et du nanomédical, il est indispensable de compléter les analyses basées sur l'état fondamental en effectuant des calculs plus avancés utilisant les approximations GW. L'incorporation des effets à plusieurs corps permet d'affiner considérablement les valeurs des écarts énergétiques obtenues avec la méthode DFT-GGA. En appliquant les corrections QP, les écarts énergétiques varient de 2,718eV à 4,022eV. Les écarts énergétiques obtenus par DFT-GGA pour les GQDs, qu'ils soient vierges ou fonctionnalisés sur les bords, ont été améliorés de 36,73% à 39,36% pour les structures plus petites et de 28,04% à 30,84% pour les structures plus grandes. Cette situation peut être expliquée par le fait que certains groupes fonctionnels, comme le groupe -OH, agissent comme des accepteurs d'électrons, entraînant ainsi une réduction des électrons présents sur les atomes de carbone. Ce processus modifie le transfert de charge et diminue la concentration d'électrons à la surface des points quantiques (QDs). En conséquence, il y a une diminution du blindage et une amélioration des interactions entre les électrons. Cela se traduit par une augmentation des corrections QP et des écarts énergétiques GW. [9]

Afin d'analyser l'influence des interactions à plusieurs corps ainsi que des effets excito-

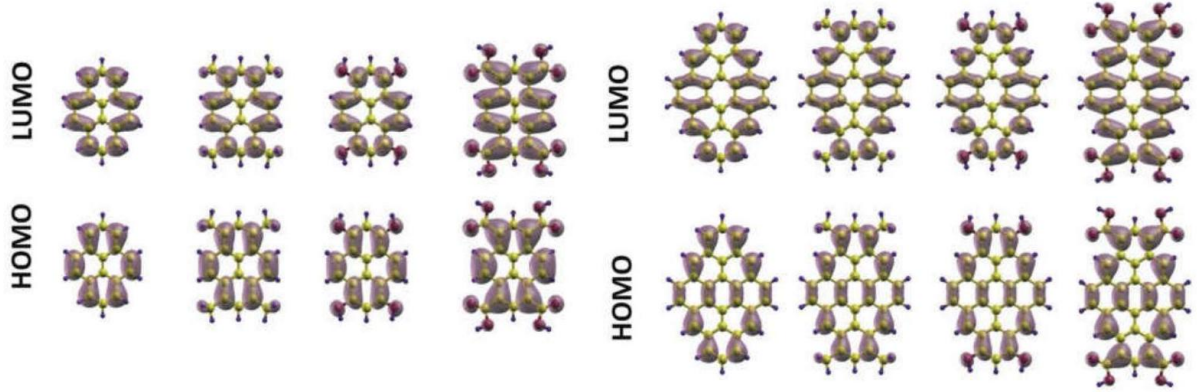


FIGURE 3.12 – Répartition de la densité de charge électronique aux niveaux HOMO et LUMO des CQDs fonctionnalisés sur les bords. [9]

niques sur les propriétés optiques des quantum dots fonctionnalisés en bordure, la Figure 3.13 présente les spectres d'absorption obtenus avec et sans prise en compte des interactions électron-trou. Les calculs ont été réalisés à l'aide des approches GW+RPA et GW+BSE. L'intégration des effets excitoniques modifie sensiblement la position et l'intensité du premier pic excitonique, entraînant un décalage global des spectres vers des énergies plus faibles.

En outre, les propriétés optiques des QDs sont fortement influencées par la nature chimique des groupes fonctionnels présents en périphérie. Ceux-ci modifient de manière significative la largeur de la bande interdite optique ainsi que l'énergie de liaison excitonique (E^{Xb}), entraînant ainsi des variations dans les longueurs d'onde d'absorption, depuis le proche ultraviolet (NUV) jusqu'à l'infrarouge proche (NIR). Ce phénomène est particulièrement marqué dans les structures de faible taille, qui affichent généralement les valeurs les plus élevées de E^{Xb} . Néanmoins, l'ajout de groupes carboxyle (COOH) à la surface des QDs provoque une diminution sensible de cette énergie de liaison, traduisant une atténuation des effets de confinement excitonique.

Cette baisse est attribuée à des indices d'excitons plus élevés, estimés à 9 pour $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{-COOH}$ et à 5 pour $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{-COOH}$, en comparaison avec leurs homologues passivés par l'hydrogène, dont les indices sont respectivement de 1 et 3, comme le confirment les données de la référence [9].

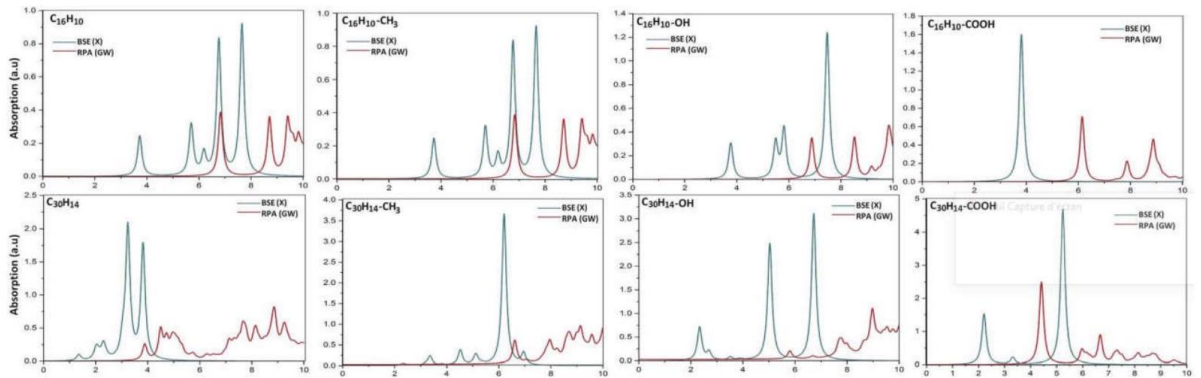


FIGURE 3.13 – Spectres d'absorption des CQDs calculés avec les niveaux de théorie BSE-GW et RPA-GW. [9]

De plus, la disposition des groupes fonctionnels influe également sur les caractéristiques d'absorption des GQDs examinés. Les spectres d'absorption calculés pour les GQDs C132, à la fois vierges et fonctionnalisés dans l'eau, sont montrés à la Figure (3.14) [267]. Pour les GQDs C132 vierges, l'absorption maximale calculée ($\lambda_{\max}$) est de 559,83nm. L'ajout de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène provoque un décalage vers le rouge des propriétés d'absorption des GQDs. Les valeurs de $\lambda_{\max}$ pour les GQDs fonctionnalisés aux bords avec les groupes ce-OH, OCH₃, -COOH, -CHO, et -COC- sont respectivement de 567,90, 572,11, 573,46, 585,08 et 601,53nm. La Figure (3.14.c) illustre que les pics d'absorption des GQDs fonctionnalisés avec des groupes oxygénés présentent un léger décalage vers le rouge. Le groupe ce-COOH augmente l'intensité d'absorption, tandis que le groupe -COC- diminue cette intensité de manière notable. Par ailleurs, la fonctionnalisation de surface des GQDs avec des groupes oxygénés entraîne des changements importants dans leurs propriétés optiques, comme le montre la La

Figure (3.14.d). Les valeurs de $\lambda_{\max}$ pour les GQDs fonctionnalisés en surface avec les groupes -COC, -OH, -OCH₃, -COOH, et -CHO sont respectivement de 556,63, 736,51, 734,07, 861,00 et 874,74nm, avec une réduction significative de l'intensité d'absorption pour ces GQDs fonctionnalisés en surface.

Parmi les GQDs présentant une fonctionnalisation de surface, la structure C₁₃₂-COC₂-SF se distingue par une intensité d'absorption nettement supérieure, bien que la valeur du maximum d'absorption calculé ($\lambda_{\max}$) demeure globalement inchangée. Ce constat suggère que les groupements oxygénés fixés sur la surface basale influencent de manière significative les propriétés optiques, contrairement à ceux attachés aux bords, dont l'effet reste relativement limité. Cette différence de comportement s'explique par l'interaction étroite entre les propriétés optiques des GQDs et leur structure électronique, laquelle est fortement altérée par la présence de ces groupes oxygénés en surface.

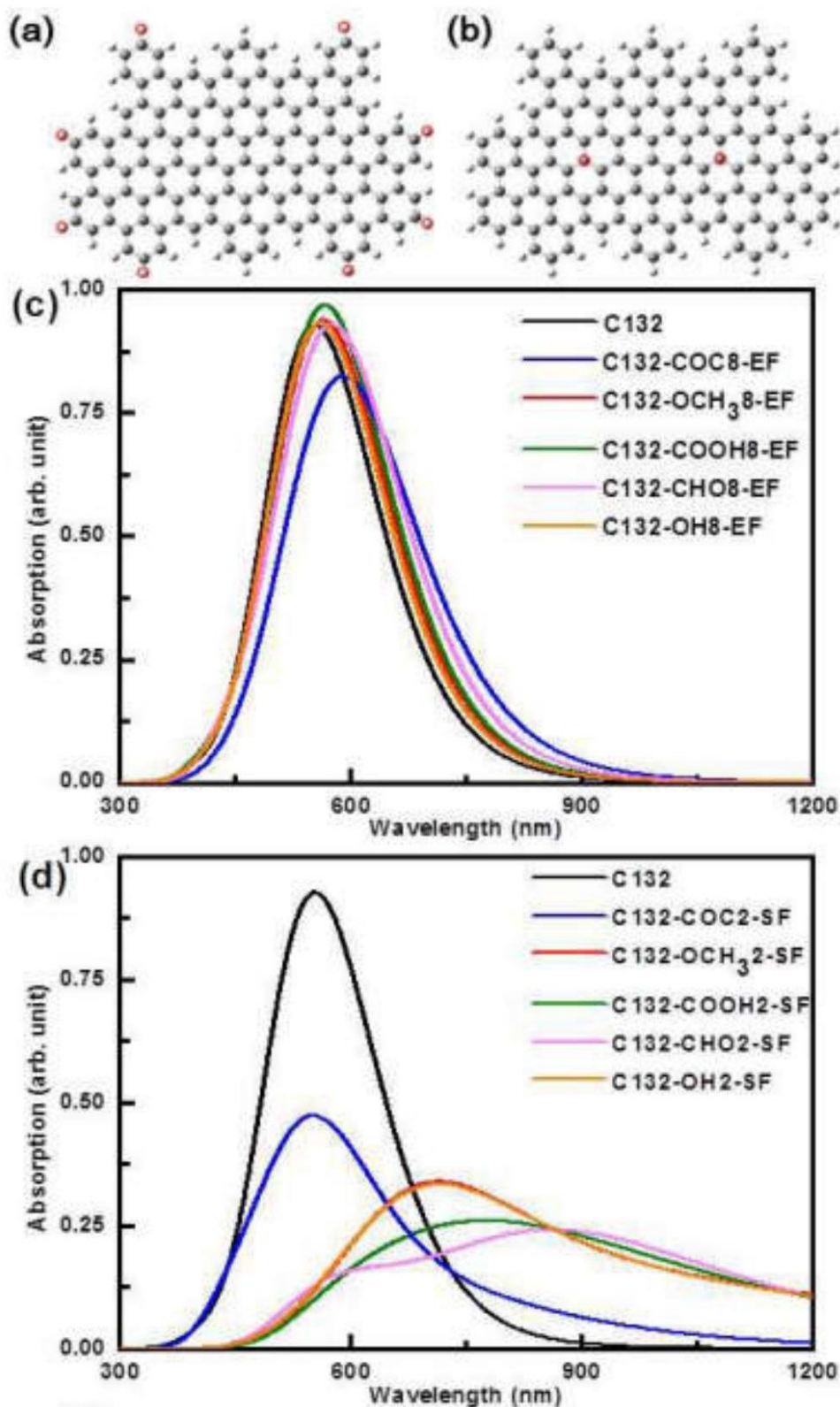


FIGURE 3.14 – (a) Localisation des groupes fonctionnels sur les bords des GQDs et (b) sur la surface des GQDs, indiquée par des cercles rouges. Les atomes d'hydrogène marqués sont substitués par divers groupes fonctionnels, tandis que les atomes de carbone marqués sont liés à ces groupes. (c)-(d) Spectres d'absorption calculés pour les GQDs avec différents types et quantités de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. [267]

3.3 Domaine d'applications des BQs

3.3.1 Biodétection

Une stratégie innovante repose sur l'exploitation des interactions entre les points quantiques de graphène (GQDs) et le graphène pour concevoir un système sensible à la luminescence, destiné à la détection de l'immunoglobuline G (IgG) humaine [268]. Cette approche présente un fort potentiel pour le développement de dispositifs de diagnostic biomédical. Dans ce cadre, les GQDs sont fonctionnalisés à l'aide d'anticorps monoclonaux spécifiques (mIgG) dirigés contre l'IgG humaine. Ces anticorps assurent une reconnaissance sélective de la cible.

En l'absence d'immunoglobuline G (IgG), les boîtes quantiques de graphène interagissent étroitement avec la surface du graphène via des liaisons π - π , ce qui entraîne une réduction notable de leur émission lumineuse, attribuée à un transfert d'énergie par résonance (LRET), comme présenté dans la Figure 3.15. Lorsqu'IgG est ajoutée au système, elle se fixe aux anticorps greffés sur les boîtes quantiques, augmentant ainsi l'écart entre ces dernières et le graphène. Cette séparation affaiblit les interactions π - π responsables de la diminution de la luminescence, permettant un rétablissement partiel du signal lumineux. En surveillant cette variation d'intensité, il devient possible de détecter et de mesurer la concentration d'IgG dans des échantillons biologiques, notamment le sérum sanguin.

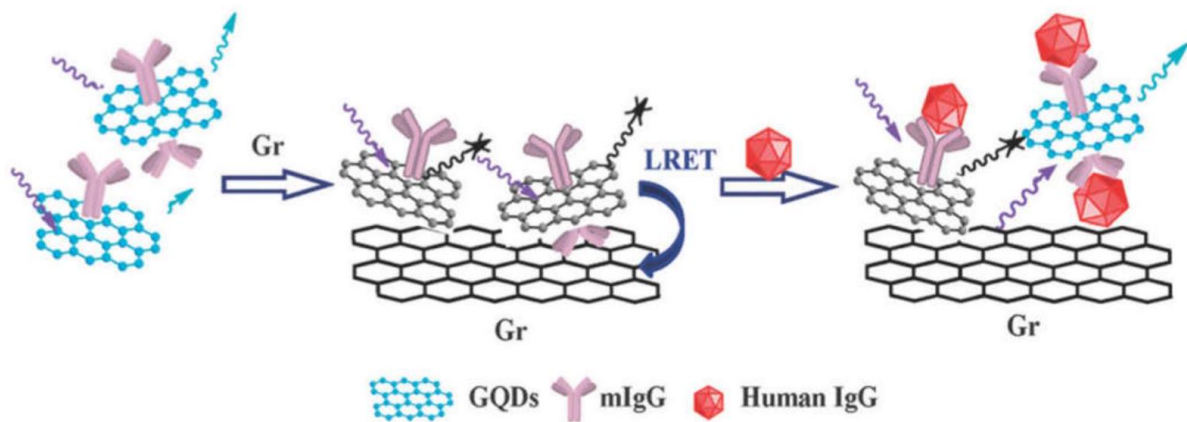


FIGURE 3.15 – Représentation schématique d'une stratégie universelle d'immunosensibilisation basée sur la régulation de l'interaction entre le graphène (Gr) et les points quantiques de graphène (GQDs). [268]

Le système de détection basé sur le transfert d'énergie par résonance de luminescence (LRET) est connu pour son excellente précision et sa grande sensibilité, ce qui permet de l'utiliser au-delà de la simple identification biologique. Cette technique s'appuie sur la capacité des GQDs modifiés à détecter divers antigènes, en adaptant leur fonctionnalisation selon les besoins. Par exemple, des chercheurs ont utilisé des GQDs modifiés avec du glutathion pour mesurer les niveaux d'ATP [269]. En présence de Fe^{2+} , la fluorescence des GQDs s'éteint à cause des interactions avec les molécules contenant du phosphate telles que l'ATP, du fait de la forte affinité des ions phosphate pour le fer. Cette interaction conduit à la formation de complexes Fe-O-P , réactivant ainsi la fluorescence des GQDs. Cette approche a montré qu'elle est efficace pour mesurer les quantités d'ATP dans des échantillons de sérum sanguin humain, en particulier dans des lysats de cellules.

Des chercheurs ont développé un capteur innovant afin de détecter les thiols, en se servant de GQDs recouverts d'argent [270]. Cette technique utilise la robustesse des agrégats métalliques ainsi que leur capacité à interagir avec les thiols, ce qui permet une détection précise et ciblée. Les thiols, tels que la cystéine et l'homocystéine, jouent un rôle crucial dans diverses affections, y compris des problèmes pendant la grossesse, des maladies cardiovasculaires et le VIH, ce qui souligne l'importance de leur détection. Les agrégats métalliques associés aux matériaux contenant du carbone gardent leur stabilité en se liant à des sites défectueux, ce qui réduit la luminescence des GQDs. En présence de biothiols, ces derniers rassemblent les agrégats métalliques adjacents, entraînant une diminution supplémentaire de la luminescence. L'emploi d'un inhibiteur de thiols, comme le N-éthylmaleimide, n'influence pas de manière significative la fluorescence, ce qui prouve une grande spécificité pour les thiols dans le plasma. Cette technique favorise l'ornementation métallique des GQDs plutôt que leur modification chimique pour le développement du capteur [271].

Des capteurs électrochimiques utilisant des GQDs ont été conçus pour détecter l'ADN à simple brin (DNAsb) [271]. Ces capteurs se servent d'électrodes en graphite pyrolytique qui ont été altérées avec des GQDs, en incorporant une sonde dédiée au ssDNA. La remarquable conductivité des composites de graphène garantit une réponse électrochimique exacte, ce qui est idéal pour cet emploi. En l'absence d'ADN complémentaire, le ssDNA se fixe sur les GQDs, bloquant ainsi le transfert d'électrons entre les espèces électrochimiques $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-})$ et l'électrode. En revanche, lorsque l'ADN cible ou la thrombine est présent, la sonde ssDNA se lie à la cible, facilitant le transfert d'électrons entre le complexe de fer et l'électrode, ce qui permet de mesurer les variations de courant.

3.3.2 Bioimagerie

Dans une étude axée sur des applications biomédicales avancées, des chercheurs [272] ont synthétisé des boîtes quantiques de graphène (GQDs) à partir de noir de carbone CX-72. Ils ont constaté que ces GQDs présentent une faible toxicité sur les cellules MCF-7, issues d'un cancer du sein humain, jusqu'à une concentration de $100 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. De plus, ces nanostructures se distinguent par une luminescence intense localisée non seulement dans le cytoplasme et la membrane des cellules, mais également à l'intérieur du noyau cellulaire. Cette capacité à traverser la membrane nucléaire suggère un fort potentiel des GQDs pour des applications en délivrance ciblée de médicaments. Par ailleurs, leur efficacité à véhiculer du matériel génétique les positionne comme des outils prometteurs pour la recherche biomédicale de pointe.

Les GQDs montrent un potentiel exceptionnel dans le secteur de la biotechnologie grâce à leurs remarquables caractéristiques optiques et à leur faible toxicité cellulaire, comme l'ont montré plusieurs recherches [273–278]. Dans une recherche [281], il a été rapporté qu'aucun affaiblissement significatif de l'activité cellulaire n'a été observé avec l'ajout de jusqu'à $400 \mu\text{g}$ de GQDs à $150 \mu\text{L}$ de milieu de culture contenant 104 cellules. Les scientifiques ont également remarqué que les GQDs sont bien absorbés par les cellules, ce qui se montre par la forte luminescence représentée dans la figure (3.16).

Des scientifiques ont montré qu'il y avait une baisse de la viabilité des cellules en comparant des m-GQDs ayant des groupes amino et amido avec des r-GQDs réduits, selon un test MTT [279]. Ce test colorimétrique évalue l'activité des cellules en examinant comment le colorant tétrazolium (MTT) est réduit, ce qui entraîne un changement de teinte. Les résultats ont montré que la viabilité cellulaire était inférieure à 60% avec $400 \mu\text{g}$

de m-GQDs, alors que les r-GQDs permettaient de conserver une viabilité supérieure à 80%. Les chercheurs ont suggéré que la baisse de viabilité observée avec les m-GQDs pourrait résulter de l'existence de méthylamine. Les groupes alkyles et les atomes d'azote pourraient influencer la fonction des cellules. En outre, ils ont remarqué une augmentation dans les cellules, avec une intense luminescence verte et bleue lorsqu'elles sont excitées par une lumière proche de l'infrarouge à 808 nm.

D'après l'étude mentionnée dans la référence [280], les effets toxiques et les qualités d'imagerie biologique des GQDs, qui émettent intensément en bleu et ont été réduits par des moyens chimiques ou par irradiation lumineuse, ont été analysés dans les cellules A549 en utilisant la technique MTT. Les GQDs réduits chimiquement (cGQDs) ont montré une cytotoxicité significativement plus élevée que les GQDs réduits par exposition à la lumière (pGQDs), probablement en raison de l'utilisation de réactifs très toxiques (NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 - x\text{H}_2\text{O}$) lors de la réduction chimique. Les pGQDs ont présenté une fluorescence plus intense que les cGQDs, suggérant une meilleure absorption cellulaire, peut-être due à une charge négative moindre à la surface des GQDs.

De nombreuses recherches ont observé une faible toxicité cellulaire dans les cellules HeLa, qui sont un type de cancer épithélial du col de l'utérus humain, dans plusieurs études [273, 277]. Les Graphene Quantum Dots (GQDs) ont prouvé qu'ils peuvent pénétrer efficacement dans les cellules, sans se retrouver dans les noyaux des cellules. En outre, les GQDs employés dans ces études ont présenté une fluorescence persistante et une bonne résistance à l'effritement optique.

Les boîtes quantiques de graphène (GQDs), souvent considérées comme biocompatibles, ont récemment montré des effets toxiques dans une étude menée sur des cellules de gliome humain U251 [282]. Les chercheurs ont mis en évidence que l'exposition aux GQDs provoque un stress oxydatif, responsable de l'activation de mécanismes de mort cellulaire programmée tels que l'apoptose et l'autophagie, principalement via une augmentation des radicaux libres réactifs. Ces résultats soulèvent des préoccupations concernant la sûreté d'utilisation des GQDs, mais suggèrent aussi un intérêt potentiel pour leur emploi dans des traitements photothérapeutiques ciblés. Dans ce type de traitement, l'énergie lumineuse est transformée par un photosensibilisateur en ROS, capables de détruire les cellules avoisinantes [227]. Pour évaluer ces effets, ils ont mesuré les niveaux de ROS en utilisant des colorants redox-sensibles comme le dihydrorhodamine 123(DHR) et le 2',7'-dichlorofluorescéine diacétate (DCFDA), qui émettent respectivement une fluorescence verte (DHR) ou rouge (DCFDA) en réponse à l'oxydation par les ROS, et ont observé une augmentation de cette fluorescence en fonction de la concentration des GQDs.

3.3.3 GQD, ADN et Oligonucléotides

Des GQDs fabriqués à l'aide d'une méthode de photo-Fenton ont été employés pour fragmenter l'ADN [283]. Cette méthode implique la réaction des feuilles de GO avec le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_3^{+} / \text{H}_2\text{O}_2$) sous exposition aux UV. En présence de GQDs et de Cu_2^{+} , les chercheurs ont réussi à convertir environ 90% de l'ADN superenroulé en ADN nické, caractérisé par des ruptures dans l'hélice d'ADN. Le GO a également été testé dans les mêmes conditions, clivant environ 59% de l'ADN. Il est supposé que l'action du GO/GQDs sur l'ADN passe par l'intercalation de ces nanostructures dans l'ADN, les GQDs plus petits étant potentiellement plus efficaces que les feuilles de GO de taille micronique, bien que ce mécanisme reste à confirmer.

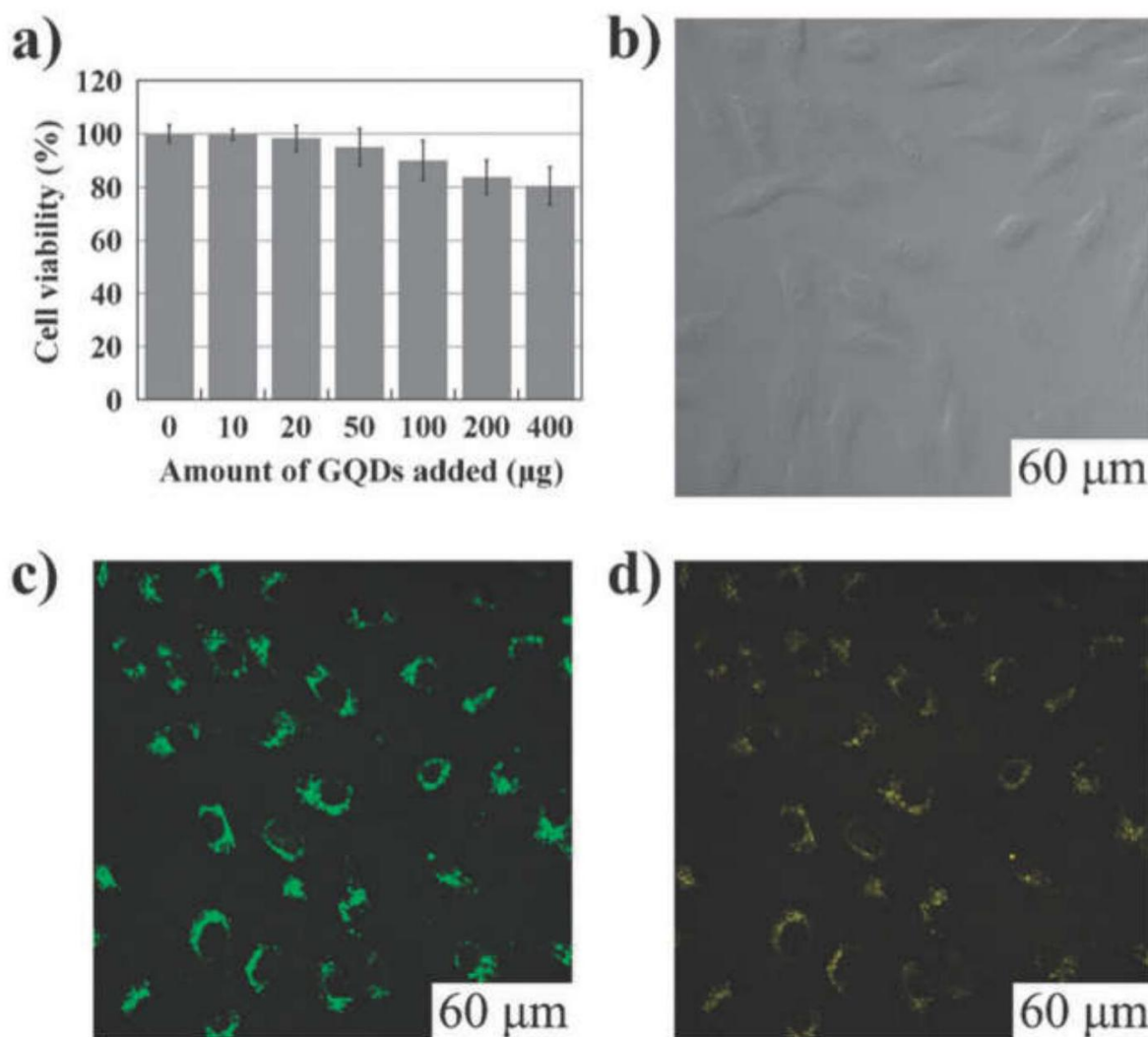


FIGURE 3.16 – Illustre l'évaluation de la toxicité cellulaire et l'imagerie des cellules avec les GQDs. (a) Présente l'effet des GQDs sur la viabilité des cellules MG-63. Les images (b)-(d) montrent les cellules après lavage sous champ clair, avec des excitations respectivement à 405 nm et 488 nm. [281].

Le motif i, qui se trouve dans l'ADN des télomères humains, a récemment été identifié comme une cible intéressante pour le développement de médicaments contre le cancer et pour la régulation des gènes [284]. D'après les études décrites dans la référence [285], les chercheurs ont examiné l'utilisation des GQDs pour affecter la formation et la stabilité de ce motif dans divers environnements. Les GQDs ont été sélectionnés en raison de leur capacité à interagir de manière spécifique avec les bases du motif i, surtout au niveau des boucles, ce qui semble diminuer l'accessibilité au solvant et ainsi favoriser la stabilité de sa structure Figure (3.17).

Les expériences réalisées ont révélé que l'ajout croissant de GQDs dans les échantillons d'ADN télomérique entraînait une augmentation notable de la température de fusion du motif i. Cette hausse de la température de fusion est généralement vue comme un signe d'une meilleure stabilité de la structure du motif i quand des GQDs sont présents. Afin de vérifier ces résultats, les scientifiques ont également recouru à la spectroscopie de dichroïsme circulaire, une méthode qui permet de mesurer les changements de forme des

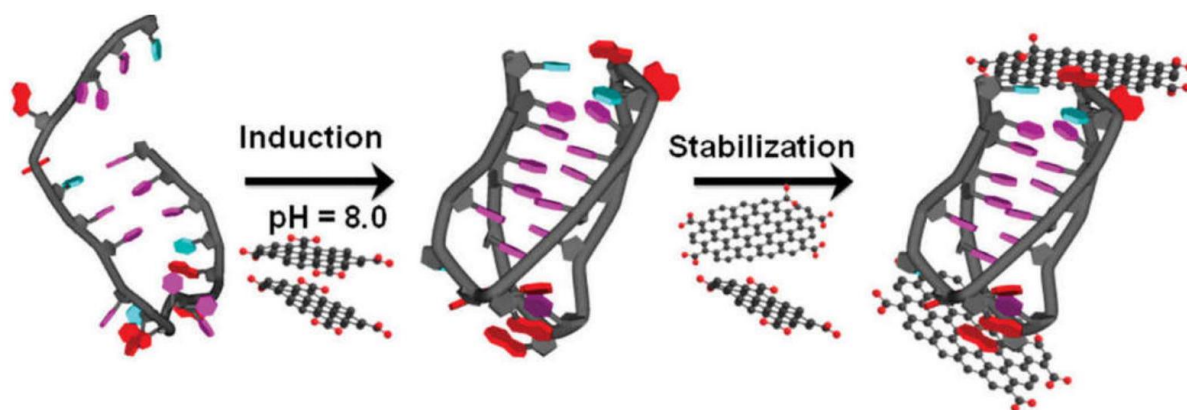


FIGURE 3.17 – Un mécanisme illustrant la stabilisation et la formation de la structure du motif i par l’intermédiaire des GQDs est proposé. La structure repliée du motif i provient des données du fichier PDB (ID : 1EL2). Les cytosines sont colorées en rose, les thymines en bleu, et les adénosines en rouge. Dans les GQDs, les sphères rouges symbolisent les atomes d’oxygène, tandis que les sphères grises représentent les atomes de carbone. [285]

molécules biologiques, pour quantifier la formation du motif i en présence de GQDs. Les conséquences de ces résultats sont importantes pour la nanotechnologie et la biologie moléculaire. En modifiant la méthode de fabrication ou les caractéristiques des GQDs, il serait possible de renforcer davantage la stabilité et la formation du motif i. Cette capacité à influencer la structure du motif i ouvre de nouvelles possibilités pour utiliser les GQDs dans diverses applications, allant de la régulation des gènes à la conception de traitements ciblés contre le cancer, en tirant parti des caractéristiques uniques des nanomatériaux tels que les GQDs

3.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux comprendre les boîtes quantiques (BQs), en abordant leurs caractéristiques principales, leurs propriétés et leurs applications possibles. Nous avons commencé par expliquer ce que sont les BQs, en présentant leurs différentes formes (sphériques, cubiques, pyramidales) et leur composition chimique, notamment les matériaux à base de semi-conducteurs et les Quantum Dots de graphène (GQDs). Nous avons ensuite étudié l'effet du confinement quantique, qui se produit lorsque la taille des BQs devient très petite. Ce confinement influence leur comportement électronique, modifiant la largeur de leur bande interdite, ce qui est essentiel pour leur utilisation dans les technologies optoélectroniques, comme les LED et les panneaux solaires. Les propriétés des BQs ont aussi été analysées, notamment leurs capacités optiques, thermiques et leur stabilité chimique. Par exemple, leur photoluminescence est très sensible à la taille et à la forme des BQs, ce qui est important pour des applications en bioimagerie et en détection. De plus, la conductivité thermique et la stabilité chimique des BQs, ainsi que leur compatibilité avec les organismes vivants, les rendent particulièrement adaptées à des applications en nanomédecine. Nous avons également vu que plusieurs facteurs influencent les propriétés des BQs, comme leur taille, leur forme, la présence de défauts ou de groupes chimiques à leur surface. Ces facteurs doivent être soigneusement contrôlés pour maximiser les performances des BQs dans différents domaines. Enfin, ce chapitre a mis en lumière les nombreuses applications des BQs, notamment dans les domaines de la biodétection, de la bioimagerie et de l'interaction avec l'ADN. Les GQDs, par exemple, sont particulièrement prometteurs grâce à leur faible toxicité, leur bonne solubilité et leurs propriétés optiques intéressantes.

Chapitre 4

Boîtes quantiques de graphène (GQDs)

4.1 Du graphène aux GQDs

4.1.1 Réseau hexagonal de graphène

En 2004, deux chercheurs de l'université de Manchester, Andre Geim et Konstantin Novoselov, ont accompli une percée scientifique en isolant le graphène, une forme de carbone qui se présente sous la forme d'une seule couche atomique organisée en réseau hexagonal. Cette couche a été extraite à partir du graphite grâce à une technique ingénieuse utilisant du ruban adhésif, une méthode à la fois simple et efficace qui a révolutionné la science des matériaux. Pour cette découverte, ils ont été récompensés par le prix Nobel de physique en 2010 [6].

Le graphène est remarquable non seulement par sa structure unique mais aussi par ses propriétés exceptionnelles. Sa résistance mécanique dépasse celle de l'acier d'environ 200 fois, tout en restant très léger et flexible. De plus, sa conductivité thermique et électrique est supérieure à celle de nombreux matériaux traditionnels, ce qui le rend particulièrement intéressant pour diverses applications [7].

Les propriétés physico-chimiques remarquables du graphène ont suscité un intérêt croissant dans le domaine des nanotechnologies. Ce matériau de pointe constitue une plateforme prometteuse pour le développement de dispositifs de nouvelle génération. Il est notamment envisagé dans l'optimisation des systèmes de stockage d'énergie, en particulier les batteries, auxquelles il confère une capacité accrue et une longévité améliorée. Par ailleurs, le graphène s'illustre dans la fabrication de capteurs à haute sensibilité ainsi que dans l'ingénierie de matériaux composites alliant légèreté et robustesse. Ses caractéristiques intrinsèques le rendent également particulièrement pertinent pour les applications en électronique flexible. Enfin, dans le domaine biomédical, ses potentialités sont explorées pour la conception de biosenseurs innovants capables de détecter précocement certaines pathologies [8].

4.1.1.1 Structure cristalline du graphène

Afin de mieux appréhender la structure atomique du graphène, il est indispensable de s'intéresser aux caractéristiques fondamentales du carbone, élément constitutif de ce matériau, ainsi qu'à ses principales formes allotropiques tridimensionnelles (3D). Le carbone se manifeste sous différentes configurations allotropiques, dont certaines existent naturellement à l'état solide sur Terre, les plus représentatives étant le diamant et le graphite. Le diamant (Figure 4.1.a) présente une structure cristalline tridimensionnelle où chaque atome de carbone est lié de manière covalente à quatre voisins selon une géométrie tétraédrique. Cette organisation atomique confère au diamant une rigidité et une dureté

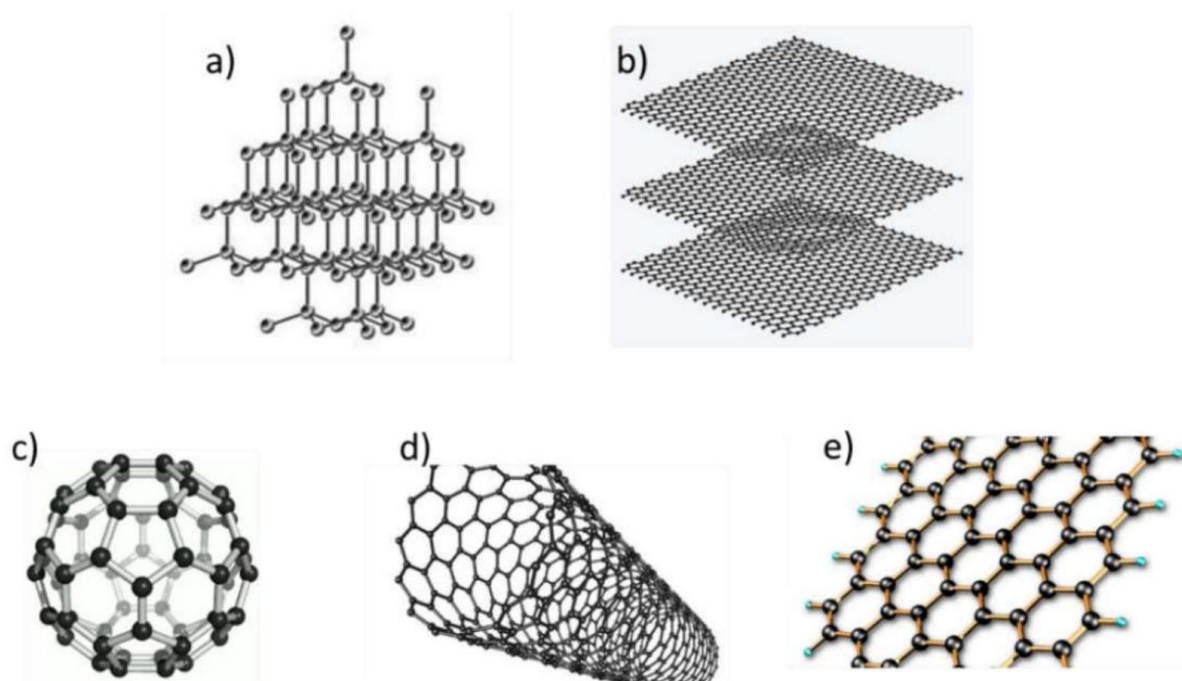


FIGURE 4.1 – Présente les différentes formes allotropiques du carbone : (a) Diamant : structure cristalline tétraédrique, extrêmement dure. (b) Graphite : feuillets de carbone hexagonaux, bon conducteur, utilisé comme lubrifiant. (c) Fullerène C_{60} : molécule sphérique composée de 60 atomes de carbone. (d) Nanotube de carbone : cylindre creux de graphène, solide et conducteur. (e) Graphène : plan unique de feuillets hexagonaux, excellent conducteur et résistant. [85]

exceptionnelles, le plaçant parmi les matériaux les plus solides connus.

Le graphite (Figure 4.1.b), quant à lui, se compose de couches empilées d'atomes de carbone disposés en réseaux hexagonaux — ces couches sont communément appelées feuillets de graphène. Ces feuillets sont faiblement liés entre eux par des forces de Van der Waals, permettant un glissement facile des couches, ce qui explique les propriétés lubrifiantes et la bonne conductivité électrique du graphite.

Outre ces formes naturelles, d'autres allotropes du carbone ont été synthétisés en laboratoire. C'est le cas des fullerènes (Figure 4.1.c), molécules creuses et sphériques composées de cycles pentagonaux et hexagonaux, dont le C_{60} est l'exemple le plus emblématique. Ces structures suscitent un intérêt croissant dans les domaines de la nanotechnologie et de la biomédecine.

Les nanotubes de carbone (Figure 4.1.d) représentent une autre forme allotropique remarquable. Ils résultent de l'enroulement de feuillets de graphène en cylindres nanométriques creux. Leurs propriétés électroniques et mécaniques dépendent fortement de leur diamètre et de la manière dont les feuillets sont enroulés, leur conférant une conductivité remarquable et une résistance mécanique élevée.

En somme, la richesse des formes allotropiques du carbone — incluant le diamant, le graphite, les fullerènes et les nanotubes — constitue une base essentielle à la compréhension des caractéristiques structurales et fonctionnelles du graphène. Chacune de ces structures possède une organisation atomique particulière, contribuant à la diversité et à la complexité des propriétés physico-chimiques du carbone [85].

4.1.1.1.1 Configuration électronique du carbone et hybridation des orbitales

L'atome de carbone possède six électrons répartis sur différents niveaux d'énergie, dont quatre situés dans la couche externe. Ces derniers, appelés électrons de valence, jouent un rôle fondamental dans l'établissement des liaisons chimiques, influençant ainsi la nature des structures cristallines formées par cet élément.

Sa configuration électronique fondamentale est $1s^2, 2s^2, 2p^2$, indiquant que les électrons de la deuxième couche occupent à la fois une orbitale s et deux orbitales p , désignées comme p_x, p_y et p_z . Lorsqu'un atome de carbone entre dans une configuration de liaison au sein d'un réseau bidimensionnel tel que celui du graphène, une réorganisation électronique s'opère : l'orbitale $2s$ fusionne avec deux orbitales p (typiquement p_x et p_y), donnant naissance à trois orbitales hybrides de type sp^2 . Ces orbitales s'orientent à 120° les unes des autres dans un même plan, générant une structure hexagonale régulière (voir Figure 4.2). Dans ce réseau, chaque atome de carbone établit trois liaisons covalentes σ par recouvrement de ses orbitales sp^2 avec celles de ses voisins immédiats. Ces liaisons sont particulièrement fortes, avec une énergie d'environ 348 kJ/mol , et contribuent de manière significative à la robustesse mécanique et à la stabilité chimique de l'architecture cristalline du graphène. La distance interatomique moyenne entre deux carbones liés est de l'ordre de $1,42 \text{ \AA}$.

En parallèle, l'orbitale p_z , qui n'est pas impliquée dans l'hybridation sp^2 , demeure intacte et se positionne orthogonalement au plan formé par les orbitales hybrides. Elle interagit latéralement avec les orbitales p_z des atomes voisins, engendrant un système de liaisons π réparties sur l'ensemble du réseau cristallin. Bien que ces liaisons soient plus faibles (énergie moyenne autour de 250 kJ/mol), elles jouent un rôle crucial dans la mobilité électronique.

Les électrons délocalisés associés à ces liaisons π ne sont pas confinés à une position précise mais circulent librement sur la surface du matériau. Cette délocalisation électronique bidimensionnelle est à l'origine de la conductivité remarquable du graphène, en facilitant le transport rapide des porteurs de charge à travers son réseau atomique.

En résumé, la structure particulière du graphène, reposant sur des liaisons covalentes σ robustes et un réseau d'électrons π délocalisés, est à l'origine de ses propriétés électriques exceptionnelles et de sa grande stabilité chimique [86].

Le graphène se présente comme un système électronique strictement bidimensionnel, constitué d'une seule couche d'atomes de carbone. Ces atomes sont reliés par des liaisons covalentes très fortes, assurant la cohésion du réseau. La distance moyenne entre deux atomes adjacents est d'environ $1,42 \text{ \AA}$. Du point de vue cristallographique, le graphène adopte une structure hexagonale formant un réseau triangulaire, avec deux atomes de carbone distincts par cellule élémentaire.

Le réseau cristallin du graphène peut être caractérisé dans l'espace réel à l'aide de deux vecteurs fondamentaux, $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Le vecteur $\vec{a}_1$ correspond à la distance entre deux atomes de carbone situés sur une même ligne de la maille triangulaire, tandis que $\vec{a}_2$ relie des atomes proches selon une autre orientation dans cette même maille. Ces deux vecteurs jouent un rôle central dans la définition de la périodicité du réseau atomique, ce qui est crucial pour l'étude des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles du graphène.

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right) \quad (4.1)$$

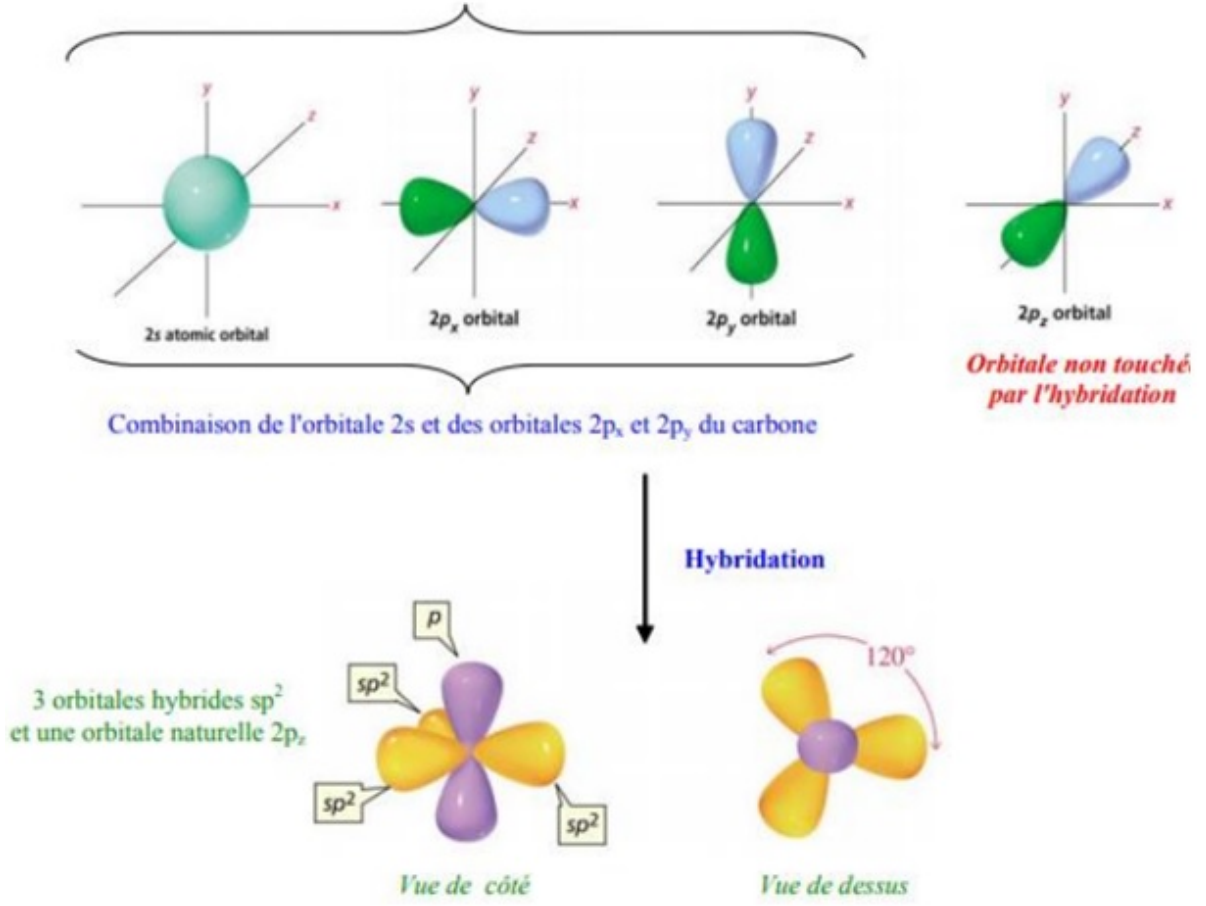


FIGURE 4.2 – Illustre un atome de carbone en hybridation sp^2 . Les trois orbitales hybrides sp^2 sont alignées dans le même plan, formant un angle de 120° entre elles. L'orbitale p_z reste perpendiculaire à ce plan [85].

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ sont définis comme suit :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (4.2)$$

Ces vecteurs sont utilisés pour définir la première zone de Brillouin, une région cruciale pour l'analyse des propriétés électroniques du graphène.

En raison de la présence de deux atomes par maille élémentaire dans la structure du graphène, il existe deux points distincts et non équivalents dans la zone de Brillouin, notés K et K'. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont données par :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (4.3)$$

Ces points, K et K', jouent un rôle crucial dans les propriétés électroniques du graphène, en particulier dans le transport des porteurs de charge dont l'énergie est proche de l'énergie de Fermi. L'analyse des résultats présentés se concentre donc sur la structure de bande à proximité de ces points K et K'.

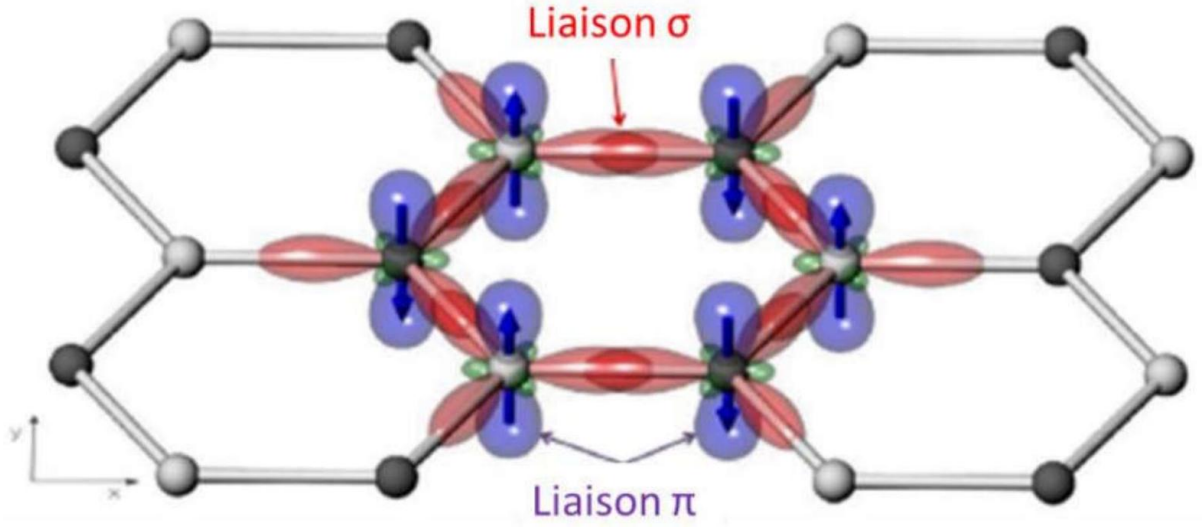


FIGURE 4.3 – Diagramme d’orbitale moléculaire illustrant la formation de la liaison σ et le recouvrement latéral π dans une liaison sp^2 du carbone [87].

4.1.1.2 Structure de bande

Chaque atome de carbone dans la structure du graphène forme trois liaisons sigma (σ) de valence, qui sont hybridées sp^2 et situées dans le plan du matériau. Les électrons de valence restants se trouvent dans des orbitales p_z , qui sont perpendiculaires au plan du graphène. Ces orbitales p_z interagissent avec celles des atomes de carbone voisins pour former des liaisons π liantes et des liaisons π^* antiliantes. Ces liaisons π et π^* sont cruciales pour les propriétés électroniques du graphène, notamment à basse énergie [88]. Pour calculer la structure de bande électronique du graphène, on utilise la méthode des liaisons fortes, introduite par Wallace en 1947. Cette approche s’appuie sur le calcul de l’intégrale de recouvrement γ_0 , représentant l’interaction entre les orbitales p_z des atomes de carbone adjacents. Ensuite, les propriétés électroniques du graphène sont dérivées en diagonalisant une matrice, comme décrit par Cresti en 2008. Ce processus permet de quantifier les niveaux d’énergie et les dispersions des électrons dans le graphène, fournissant ainsi une compréhension approfondie de ses caractéristiques électroniques fondamentales [89].

$$H(k) = \begin{pmatrix} 0 & f^*(\vec{k}) \\ f(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

avec $f(k) = \gamma_0 \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_m}$, où $\vec{\delta}_m$ sont les vecteurs qui connectent les atomes de type A à leurs trois plus proches voisins de type B (voir Figure 4.1). On peut montrer que :

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[3 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{k_y a}{2} \right) + \cos(k_y a) \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

avec $\gamma_0 \approx -2,7 \text{ eV}$.

Les signes (+) et (−) dans la structure de bande électronique du graphène désignent respectivement les bandes π liantes et π^* antiliantes, comme présenté dans la Figure 4.5. La bande de valence et la bande de conduction se chevauchent en six points spécifiques

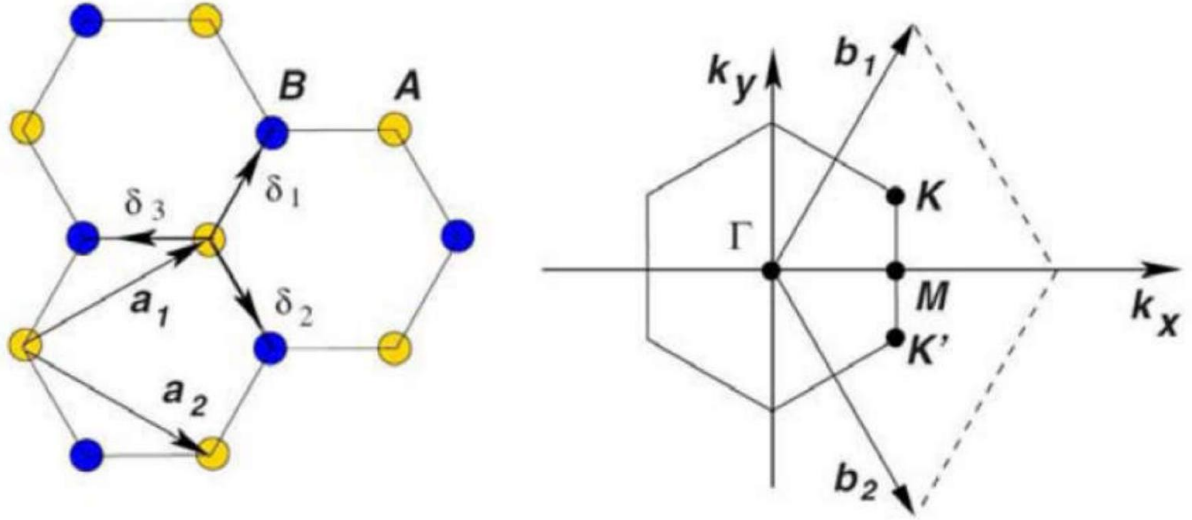


FIGURE 4.4 – Le réseau direct et réciproque du graphène est illustré ici. Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ définissent le réseau direct. Leur rôle est essentiel pour comprendre les propriétés électroniques et structurales distinctives du graphène [91].

de la zone de Brillouin, connus sous les noms de points K et K'. Cette configuration engendre la formation de deux vallées énergétiques distinctes où les bandes de conduction et de valence se rencontrent, entraînant ainsi une dégénérescence de vallée caractérisée par un facteur $g_v = 2$. À l'état d'équilibre thermodynamique et à température nulle, la bande π (bande de valence) est entièrement remplie, tandis que la bande π^* (bande de conduction) reste complètement vide. Cela signifie qu'aucun porteur de charge n'est disponible pour la conduction électrique. Cette propriété fait du graphène un semi-métal, car il présente un gap d'énergie nul entre la bande de conduction et la bande de valence, permettant une conductivité électrique particulière. Les caractéristiques électroniques uniques du graphène sont largement déterminées par la structure de bande spécifique près des points K et K', où de petites variations dans le vecteur d'onde par rapport à ces points produisent des variations linéaires d'énergie, telles que décrites par l'équation de Wallace de 1947 [88].

$$E_{\pm}(\delta k) = \pm \hbar \delta k v_F \quad (4.6)$$

Dans le graphène, le vecteur d'onde δk est défini par rapport au point de Dirac, qui constitue le point de croisement des bandes π et π^* . La vitesse de Fermi v_F , associée au déplacement des porteurs de charge, s'exprime par $v_F = \frac{3\gamma_0 a}{2\hbar}$, avec une valeur typique proche de 1×10^6 m/s. Alors que dans les gaz électroniques bidimensionnels classiques, l'énergie dépend quadratiquement du vecteur d'onde ($E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$), le graphène se distingue par une dispersion linéaire : $E(\delta k) = \pm \hbar v_F |\delta k|$. Ce comportement linéaire des bandes induit une masse effective nulle pour les électrons et les trous, conférant au graphène des propriétés électroniques comparables à celles de particules relativistes. À basse énergie, les porteurs de charge dans le graphène présentent des propriétés qui rappellent celles des particules relativistes décrites par l'électrodynamique quantique, où la vitesse de la lumière est remplacée par la vitesse de Fermi. Contrairement aux particules classiques, la vitesse de Fermi dans le graphène ne dépend pas de l'énergie ou de l'impulsion (habituellement $v_F = \hbar k/m$).

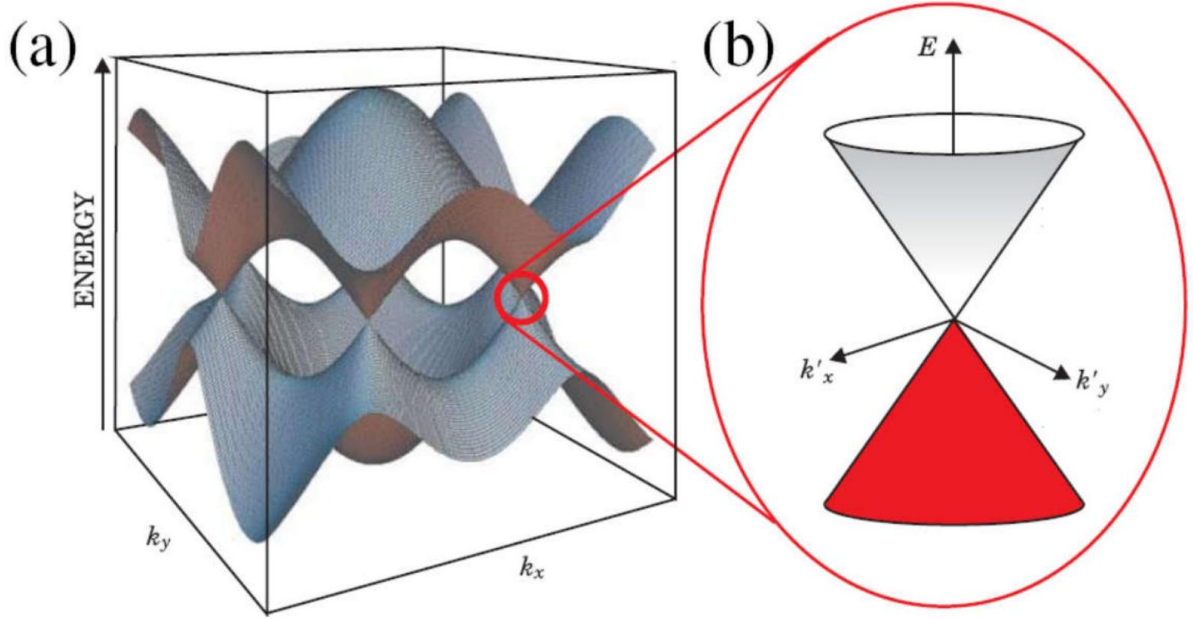


FIGURE 4.5 – (a) montre la structure de bande du graphène, tandis que (b) illustre un zoom sur les points K ou K', mettant en évidence le comportement de Dirac caractéristique [90].

L'approximation linéaire de la dispersion est valide tant que $|\delta k|$ est beaucoup plus petit que $|K|$, le vecteur d'onde du point de Dirac. En dehors de cette limite de validité, des interactions avec les défauts du réseau peuvent introduire des déviations à la linéarité. Pour quantifier ces effets, on peut considérer que si l'énergie des porteurs $E_C = \delta k_C v_F$ est inférieure à γ_0 , ces déviations peuvent être négligées [90].

Cette dispersion particulière a des implications significatives sur les propriétés de transport électronique du graphène, telles qu'une très grande mobilité des porteurs de charge et une quantification non conventionnelle en niveaux de Landau.

4.1.2 Dérivées du graphène

4.1.2.1 Ruban de graphène

Les nanorubans de graphène (GNRs) sont des structures étroites obtenues à partir de feuillets de graphène découpés suivant des axes cristallographiques bien définis. Lorsque leur largeur est réduite en dessous de 100nm, des effets de confinement quantique apparaissent, modifiant la distribution des états électroniques. L'orientation de la coupe influence la nature des bords — typiquement armchair ou zigzag — ce qui a un impact direct sur les propriétés électroniques et magnétiques des GNRs. Leur élaboration repose sur différentes méthodes, notamment la lithographie par faisceau d'électrons, qui offre une haute précision mais reste coûteuse, et les techniques de gravure chimique, plus adaptées aux procédés à grande échelle [91]. Les différences structurales liées aux configurations des bords sont illustrées à la Figure 4.6 [219].

4.1.2.1.1 Nanoruban de graphène de type “armchair”

Dans cette partie, nous analysons le comportement électronique d'un nanoruban de graphène de type armchair dont les bords ont été chimiquement stabilisés par des atomes

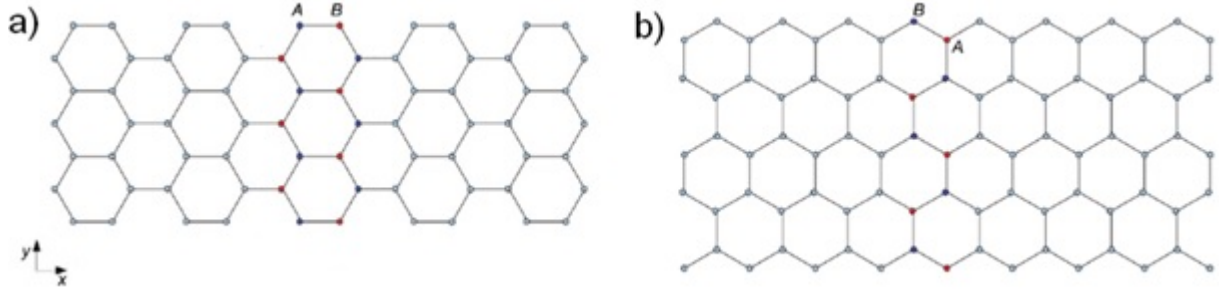


FIGURE 4.6 – (a) Représentation cristallographique d'un ruban avec structure "armchair". (b) Représentation cristallographique d'un ruban avec structure "zigzag". Les atomes distincts de la cellule unitaire sont marqués comme A et B. [219]

d'hydrogène. En raison du confinement spatial imposé dans la direction transverse, la structure électronique initialement bidimensionnelle se transforme en une série de niveaux d'énergie discrets caractéristiques d'un système unidimensionnel. La géométrie du nanoruban reprend celle du graphène, composée de deux sous-réseaux distincts — notés A et B — comprenant chacun N atomes dans la cellule unitaire. Cette cellule est répétée de manière périodique le long de l'axe longitudinal (axe x), permettant de reconstruire l'ensemble du ruban. Pour chaque sous-réseau, les fonctions d'onde sont définies de manière spécifique, comme détaillé dans la référence [219].

$$|\psi\rangle_A = \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^n \sum_{x_j} e^{ik_x x_{A_i}} \Phi_A(i) |A_i\rangle \quad (4.7)$$

$$|\psi\rangle_B = \frac{1}{N_B} \sum_{i=1}^n \sum_{x_j} e^{ik_x x_B} \Phi_{A_i}(i) |B_i\rangle \quad (4.8)$$

Dans ces équations, les fonctions $\Phi_A(i)$ et $\Phi_B(i)$ représentent respectivement les composantes associées aux sous-réseaux A et B, suivant l'axe y , c'est-à-dire perpendiculaire aux bords longitudinaux du nanoruban. Afin de respecter les propriétés physiques du système, la fonction d'onde est soumise à une normalisation rigoureuse, conformément à la méthode proposée dans [220]. De plus, des conditions de bord de Dirichlet sont imposées : $\Phi_A(0) = \Phi_B(0) = \Phi_A(n+1) = \Phi_B(n+1)$. Ces contraintes garantissent que la fonction d'onde des électrons π est nulle aux extrémités du ruban, comme illustré à la Figure 4.7 [220]. Dans le cas particulier des nanorubans armchair, ces conditions impliquent une annulation simultanée de la fonction d'onde sur les deux sous-réseaux, favorisant ainsi un couplage entre les états électroniques issus des points K et K' de la zone de Brillouin.

La relation de dispersion s'exprime alors par :

$$E(k, q_y) = \pm \left| \gamma_0 \left(2e^{ika/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}q_y a}{2}\right) + e^{-ika} \right) \right| \quad (4.9)$$

où $q_y = \frac{2p\pi}{\sqrt{3}a(N+1)}$ (avec p entier) est le vecteur d'onde quantifié suivant la direction y . Le signe $\pm$ dénote respectivement la bande de conduction et la bande de valence. Le ruban étant invariant suivant une translation de $3a$ le long de l'axe x , la première zone de Brillouin est définie par :

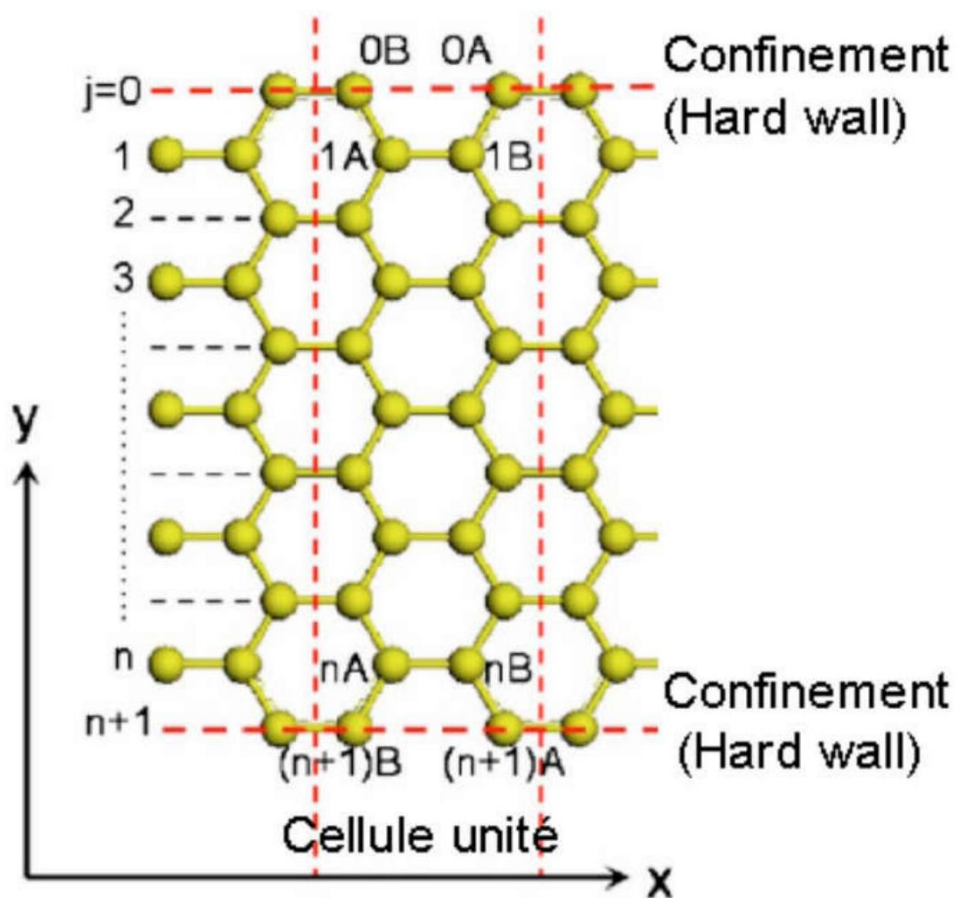


FIGURE 4.7 – Schéma d'un nanoruban "armchair" mettant en évidence les deux sous-réseaux A et B. La largeur du ruban est caractérisée par le paramètre N , avec N atomes appartenant aux types A et B dans chaque cellule unitaire. Les frontières du potentiel carré sont positionnées aux indices $j = 0$ et $j = n + 1$. [220]

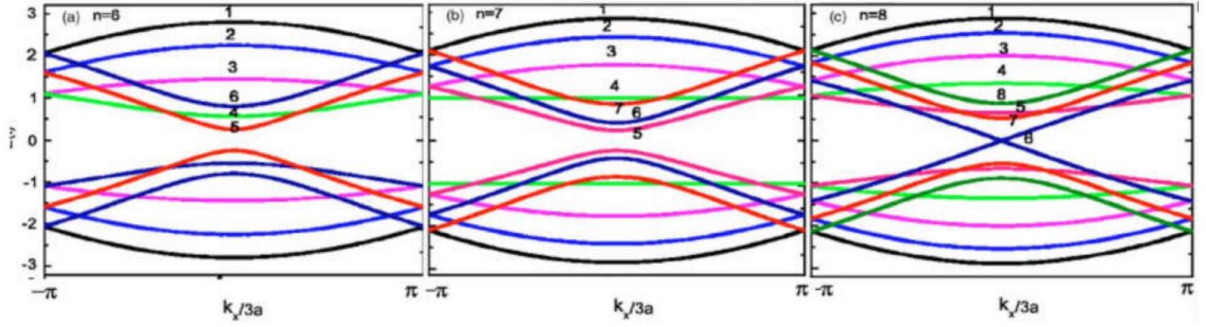


FIGURE 4.8 – Représentation de la structure de bande électronique pour un nanoruban de type “armchair” avec des largeurs variées : (a) $N = 6$, (b) $N = 7$, (c) $N = 8$. [220]

$$-\frac{\pi}{3a} < k_x < \frac{\pi}{3a} \quad (4.10)$$

La Figure 4.8 présente les relations de dispersion pour trois nanorubans de type “armchair” de différentes largeurs. On observe que le bas de la bande de conduction et le sommet de la bande de valence sont situés à $k = 0$, contrairement au graphène, où les points K et K’ ne se trouvent pas au centre de la zone de Brillouin. De plus, deux des nanorubans (avec $N = 6$ et $N = 7$) se comportent comme des semi-conducteurs, tandis que le troisième (avec $N = 8$) est métallique et montre une dispersion linéaire. Pour $k = 0$, la relation de dispersion (3.12) peut être reformulée comme suit [219] :

$$E_c = \pm \left| \gamma_0 \left(2 \cos \left(\frac{p\pi}{N+1} \right) + 1 \right) \right| \quad (4.11)$$

Pour les nanorubans de largeur $N = 3m + 2$ (avec m un entier), la bande $p = 2m + 2$ présente une énergie nulle à $k = 0$, ce qui en fait un conducteur métallique. Ainsi, une légère variation dans la largeur d’un nanoruban de type “armchair” peut avoir un impact significatif sur sa structure de bande, pouvant par exemple altérer son caractère métallique. En raison des conditions aux limites, la dégénérescence des vallées est levée, et chaque sous-bande est seulement dégénérée en spin. Il est également possible de déduire la structure de bande d’un nanoruban de type “armchair” en discrétisant la structure de bande du graphène 2D selon les vecteurs d’onde transversaux discrets Q_y (voir Figure 4.8). Cela confirme de manière intuitive les observations précédentes : (i) les nanorubans dont une sous-bande intersecte les points K ou K' seront métalliques, et (ii) le minimum de la bande de conduction dans les nanorubans de type “armchair” se trouve au centre de la zone de Brillouin.

4.1.2.1.2 Nanoruban de type zigzag

Les nanorubans présentant une géométrie zigzag se différencient de ceux de type armchair par l’arrangement spécifique des atomes le long de leurs bords. Comme illustré à la Figure 4.6, les extrémités supérieure et inférieure d’un nanoruban zigzag sont formées uniquement d’atomes appartenant au sous-réseau B (ou A). Cette disposition engendre des conditions de bord distinctes : la fonction d’onde associée aux atomes du sous-réseau concerné doit s’annuler à la frontière correspondante. Ce comportement implique un couplage entre les deux sous-réseaux dans les états électroniques des nanorubans zigzag, contrairement au cas armchair, où les effets de bord sont principalement localisés sur les

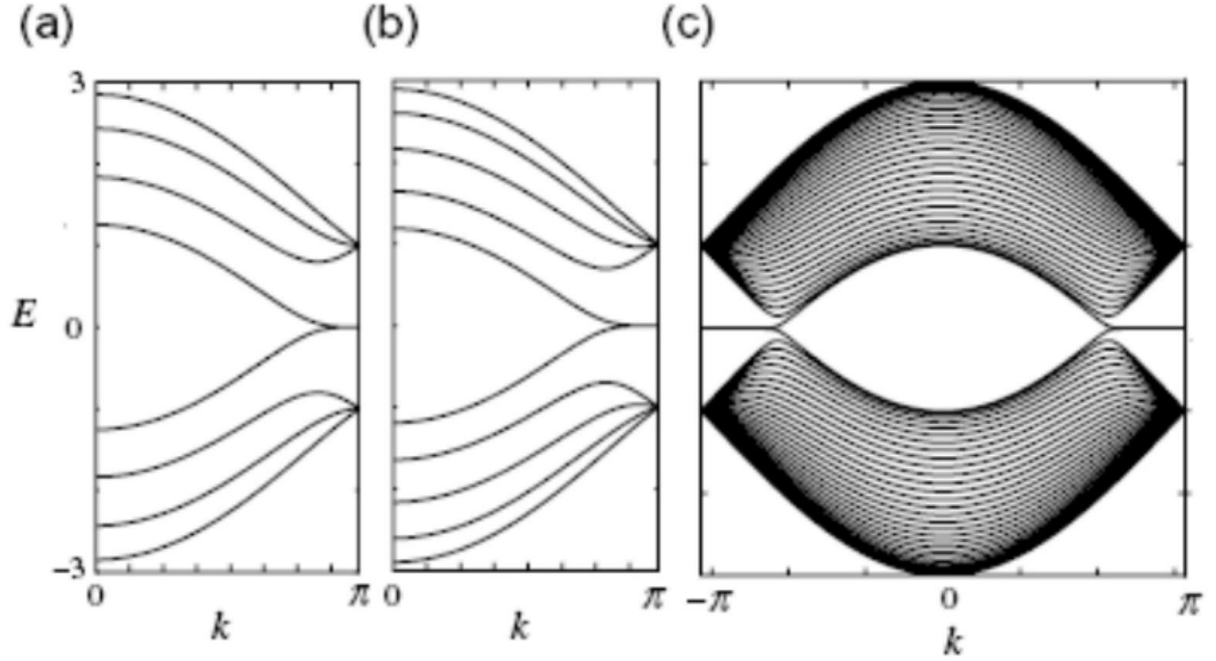


FIGURE 4.9 – Relations de dispersion électronique $E(k)$ pour des nanorubans de type zigzag avec des largeurs distinctes : (a) $N = 4$, (b) $N = 5$, (c) $N = 30$. [91]

sous-réseaux pris individuellement.

La Figure 4.9 illustre la structure de bande électronique des nanorubans de type zigzag de différentes largeurs, calculée en utilisant le modèle des liaisons fortes limitées aux premiers voisins. On observe que les nanorubans de type zigzag présentent un comportement métallique : les bandes de valence et de conduction se rejoignent pour $k = \pi$, indépendamment de la largeur N du ruban. En outre, à mesure que la largeur du ruban augmente, les bandes deviennent de plus en plus plates. Les sous-bandes deviennent quasi-plates dans la région $2\pi/3 \leq |k| \leq \pi$, avec une énergie nulle dans cette zone.

L'examen de la distribution de la densité de charge pour divers vecteurs d'onde, illustrée à la Figure 4.10, indique que ces états à dispersion presque nulle se trouvent principalement localisés aux extrémités du nanoruban. Lorsque $k = \pi$, la fonction d'onde reste strictement confinée aux bords. En s'approchant de la valeur $k = \frac{2\pi}{3}$, cette fonction d'onde se propage graduellement vers l'intérieur du ruban, ce qui correspond à un état électronique étendu. Cette particularité, où la fonction d'onde se concentre sur un seul des deux sous-réseaux, est directement liée aux conditions aux limites spécifiques aux nanorubans zigzag et ne reflète pas une propriété fondamentale du graphène lui-même [222, 223].

Pour les nanorubans de type zigzag, seule la bande ayant la plus basse énergie présente un caractère localisé pour les vecteurs d'onde k supérieurs à $2\pi/3$. Les bandes de valence et de conduction d'énergies plus élevées sont entièrement dispersives pour toutes les valeurs de k et présentent deux maxima et deux minima. La position de ces maxima et minima en fonction de k est influencée par le nombre d'atomes N dans le ruban, et est donnée par la relation $k_c = 2 \arccos\left(\pm \frac{1}{1+1/N}\right)$ (voir Figure 4.9). Contrairement aux nanorubans de type "armchair", la relation de dispersion des nanorubans de type zigzag dépend également du vecteur d'onde longitudinal.

Lorsque les interactions avec les troisièmes voisins sont prises en compte pour les nanorubans de type zigzag, leur caractère métallique reste inchangé, à condition que le

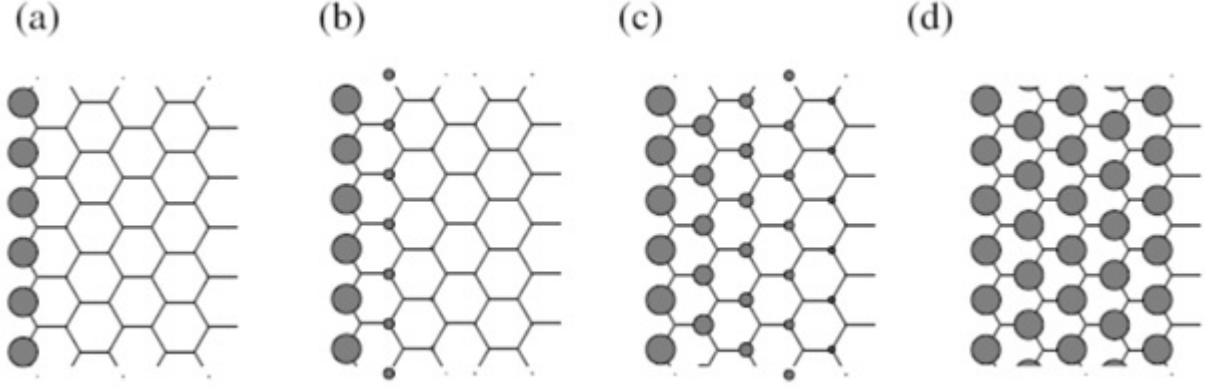


FIGURE 4.10 – Distribution de la densité de charge pour les états de bord d'un feuillet de graphène semi-infini présentant des bords de type zigzag, pour différentes valeurs du vecteur d'onde : (a) $k = \pi$, (b) $k = 8\pi/9$, (c) $k = 7\pi/9$, et (d) $k = 2\pi/3$. La densité de charge est représentée proportionnellement au rayon du cercle. [222]

spin ne soit pas pris en compte. Cependant, ces interactions rendent les états de bord plus dispersifs.

4.1.2.2 Boîtes quantique du graphène (GQDs)

Les GQDs correspondent à de petits fragments de graphène dont la taille est réduite à l'échelle nanométrique, généralement inférieure à 20 nanomètres. Cette réduction dimensionnelle induit des effets quantiques significatifs dus au confinement des électrons dans les trois directions spatiales. Contrairement au graphène, où les électrons peuvent se mouvoir librement dans un plan bidimensionnel, conduisant à une bande de conduction continue sans gap énergétique, les GQDs présentent un confinement quantique tridimensionnel. Ce confinement provoque la quantification des niveaux d'énergie, engendrant ainsi un effet de taille quantique. En conséquence, les propriétés électroniques et optiques des GQDs diffèrent notablement, se traduisant notamment par une photoluminescence prononcée et des caractéristiques électroniques modulables selon divers paramètres [6–9, 227]. De plus, les GQDs présentent des avantages considérables par rapport aux points quantiques semi-conducteurs traditionnels, en particulier leur faible toxicité et leur facilité d'intégration. Contrairement à certains points quantiques colloïdaux, qui peuvent poser des problèmes de toxicité et de stabilité, les GQDs sont généralement biocompatibles et offrent des propriétés électro-optiques prometteuses pour un large éventail d'applications [6–9, 26–28, 227, 229].

Dans le matériau qu'est le graphène, les excitons — paires électron-trou liées — ont un diamètre de Bohr extrêmement grand, ce qui signifie qu'ils peuvent se déplacer librement sur une large surface sans être confinés. Cependant, dès que le graphène est fragmenté en très petites portions, appelées GQDs, ces fragments deviennent assez petits pour que les effets de confinement quantique prennent le dessus. Cette réduction de taille modifie considérablement leurs propriétés électroniques, notamment en introduisant une bande interdite, contrairement au graphène en grande feuille où celle-ci est absente [230]. Plusieurs paramètres, tels que la taille des GQDs, la présence d'atomes dopants, la nature des groupes chimiques en bordure, la forme des fragments et même les défauts structuraux, peuvent influencer sur leurs caractéristiques, notamment sur la luminescence qu'ils émettent [264]. Des études théoriques, notamment basées sur la théorie de la fonction-

nelle de densité, montrent que la valeur de cette bande interdite dépend fortement de la taille : par exemple, un GQD contenant une vingtaine d’anneaux aromatiques peut avoir une bande interdite d’environ 2 eV, tandis qu’une molécule plus petite comme le benzène peut atteindre une valeur plus élevée, proche de 7 eV [231].

Les GQDs présentent des propriétés optiques intéressantes. Leur spectre d’absorption contient plusieurs pics distincts, liés aux transitions électroniques entre les états π et π^* des liaisons π [232]. De plus, les groupes fonctionnels présents à la surface des GQDs peuvent modifier ces propriétés optiques en ajoutant de nouvelles bandes d’absorption et en influençant la photoluminescence, un phénomène souvent associé à l’effet des bords [233]. Le rendement quantique, qui mesure l’efficacité de l’émission lumineuse, varie selon les traitements chimiques ou physiques appliqués aux GQDs [?]. Comparés aux points quantiques semi-conducteurs traditionnels, les GQDs ont une photoluminescence beaucoup plus étendue en termes de largeur de bande [234, 235]. Il a également été observé des phénomènes de luminescence par conversion ascendante, c’est-à-dire une émission de photons d’énergie plus élevée que celle des photons excitants, dont les mécanismes restent cependant encore à élucider [236–238]. Une hypothèse envisage que cette conversion pourrait correspondre à un processus anti-Stokes, où des électrons excités dans les orbitales π montent au niveau LUMO, puis redescendent vers un état inférieur en émettant un photon de longueur d’onde plus courte lorsqu’ils retournent à l’orbitale σ [227].

Les GQDs sont essentiellement composés de carbone, un élément abondant et naturellement peu toxique. Leur structure leur confère également une bonne solubilité dans divers solvants, ce qui facilite leur manipulation en laboratoire [239]. En outre, il est possible de modifier chimiquement la surface des GQDs en y fixant différents groupes fonctionnels, ce qui ouvre la voie à de nombreuses applications technologiques [9]. Cette capacité à être fonctionnalisées, combinée à leur excellente stabilité chimique, permet d’envisager leur usage dans des domaines variés comme la détection ou la bio-ingénierie [6, 9, 239].

Sur le plan mécanique, les GQDs présentent un équilibre intéressant entre rigidité et flexibilité, deux propriétés influencées par leur structure atomique et notamment par la présence de défauts au niveau de leurs bords. Les études ont démontré que ces effets de bord modifient sensiblement leurs caractéristiques mécaniques, ce qui rend ces nanostructures très attractives pour renforcer des matériaux composites. Ces qualités mécaniques sont donc essentielles pour leur intégration dans diverses applications industrielles [242]. Cependant, malgré les nombreuses recherches menées, une grande partie des propriétés électroniques des GQDs reste encore méconnue. Pour pleinement exploiter leur potentiel dans les technologies futures, des investigations plus poussées sont nécessaires afin de mieux comprendre ces comportements électroniques complexes.

4.1.3 Synthèse des GQDs

Les méthodes de fabrication des GQDs se classent principalement en deux grandes familles : les approches descendantes (top-down) et les approches ascendantes (bottom-up) [30, 31].

4.1.3.1 Approche descendante

Dans l’approche descendante, les nanoparticules de carbone sont créées en réduisant des matériaux plus grands. Les matériaux de base incluent le charbon, le graphène, le graphite, les nanotubes de carbone et l’oxyde de graphène. Les techniques employées pour

fragmenter ces structures massives sont variées : traitement hydrothermal ou solvothermal, oxydation chimique, exfoliation électrochimique, irradiation micro-ondes, oxydation plasma ou encore ultrasonication. Bien que ces procédés soient efficaces pour réduire la taille des matériaux, ils manquent de précision, ce qui empêche un contrôle exact de la forme et de la taille des GQDs obtenus [243]. Ces dernières présentent ainsi une grande hétérogénéité morphologique, influençant leurs propriétés et applications potentielles.

Nous détaillons ci-dessous les principales techniques descendantes.

4.1.3.1.1 Découpe électrochimique

Les GQDs peuvent être synthétisées par exfoliation électrochimique du graphite, suivie d'une réduction chimique à l'hydrazine à température ambiante, sans chauffage intensif. Cette méthode permet d'obtenir des GQDs de taille homogène avec un rendement élevé. Les GQDs ainsi produites présentent une fluorescence jaune attribuée à la présence de groupes hydrazide en surface. À température ambiante, l'hydrazine réduit principalement les groupes époxyde et hydroxyle, mais peut également réagir avec les groupements carboxyles des bords du graphène, menant à la formation de groupes hydrazide et phtalhydrazide par couplage de groupes carboxyles voisins [244].

4.1.3.1.2 Nanolithographie

La nanolithographie permet d'obtenir des GQDs de dimensions précises et homogènes, bien que son rendement soit faible en raison de la complexité et du coût élevé des équipements nécessaires [227, 245]. Deux approches sont couramment utilisées : (i) la lithographie par faisceau d'électrons à haute résolution, permettant une découpe très précise du graphène, et (ii) l'utilisation de copolymères blocs auto-assemblés (BCP) comme masques de gravure sur des films de graphène obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Malgré leur faible rendement, ces méthodes permettent de produire des GQDs uniformes, favorisant l'étude des effets de taille et de fonctionnalisation [246].

4.1.3.1.3 Découpage assisté par micro-ondes

Une méthode hydrothermale assistée par micro-ondes (MAH) a été utilisée pour synthétiser des GQDs à partir de glucose, composé d'atomes de C, H et O. Ces éléments sont présents sous forme de groupes carbonyle, hydroxyle et carboxyle, susceptibles de subir des réactions de déshydratation en conditions hydrothermales. Cette méthode, ne nécessitant pas d'agent passivant, permet de contrôler la taille des GQDs en ajustant le temps d'irradiation. Les GQDs obtenues ont un diamètre moyen compris entre 3,35 et 3,45 nm, avec une gamme allant de 1,65 à 21 nm selon la durée de chauffage. Elles présentent une émission énergétique à 4,1 eV (longueur d'onde de 303 nm), soit l'une des plus courtes longueurs d'onde d'émission obtenues pour des GQDs en solution [247].

4.1.3.1.4 Synthèse hydrothermale

Des GQDs luminescentes et hydrosolubles ont été obtenues par un processus de découpe hydrothermale, avec des diamètres compris entre 5 et 13 nm [247, 251, 252]. La méthode consiste en une réduction thermique de l'oxyde de graphène, suivie d'une oxydation acide et d'une réduction hydrothermale. L'oxydation génère des groupes époxy qui rompent les liaisons C-C, formant des groupes carbonyle et rendant les GQDs dispersibles dans l'eau. À température élevée, les GQDs sont bien cristallisées, avec une forte luminescence verte et un diamètre moyen de 3,6 nm [250].

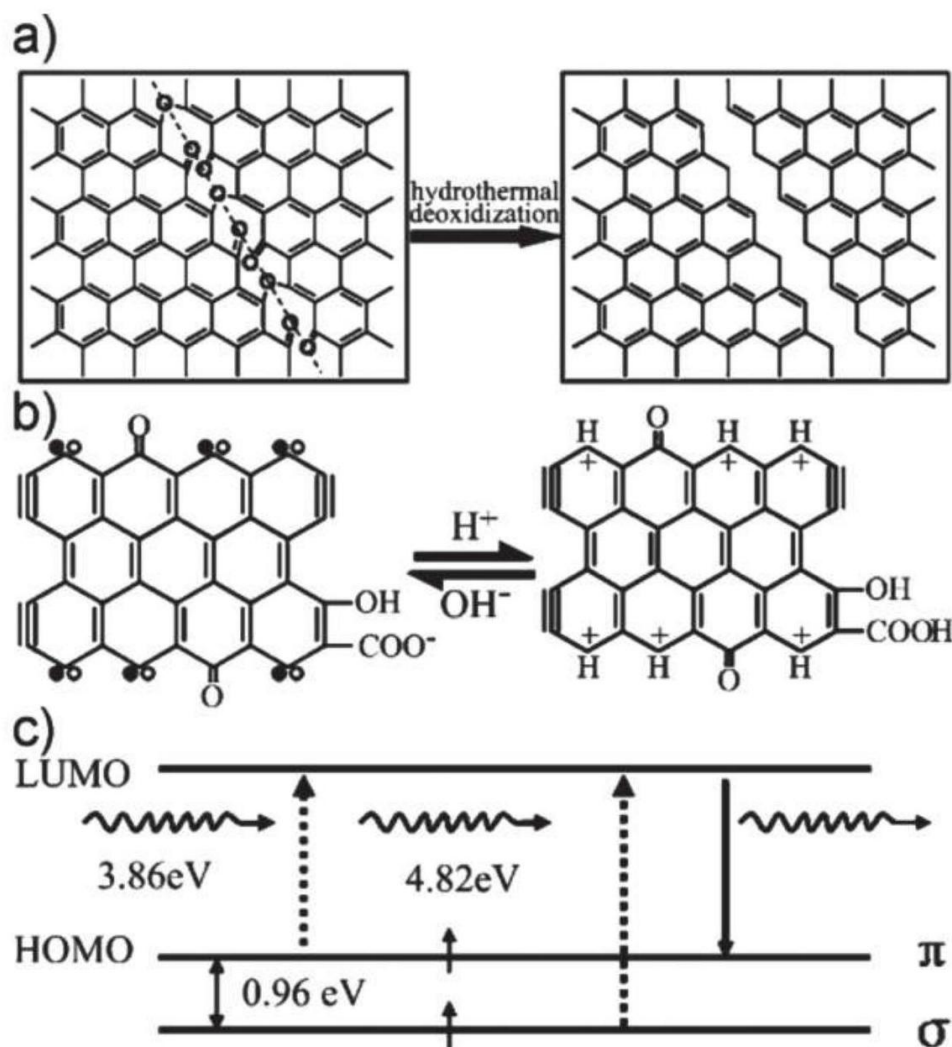


FIGURE 4.11 – Transformation des feuilles de graphène en GQDs par oxydation, suivie de fragmentation lors de la réduction. [251]

Une autre étude rapporte la synthèse de GQDs à partir de fibres de carbone micrométriques traitées en une seule étape acide. Les GQDs obtenues ont un diamètre de 1 à 4 nm et contiennent entre une et trois couches. Elles émettent principalement en vert ou en bleu, mais la photoluminescence peut être modulée par la température de réaction [251].

4.1.3.1.5 Méthode solvothermale

Une méthode solvothermale en une seule étape, utilisant le diméthylformamide (DMF) à la fois comme solvant et réducteur, permet de découper et réduire l'oxyde de graphène simultanément. La purification par chromatographie sur colonne permet d'obtenir des GQDs avec différents niveaux d'oxydation, et donc une photoluminescence plus définie. Ces GQDs présentent des propriétés optiques et électroniques améliorées, favorables à des applications technologiques avancées [253, 254].

4.1.3.1.6 Exfoliation assistée par nanotomie

Une technique de nanotomographie utilisant un bord de diamant permet de découper le graphite en fragments exfoliables. Des GQDs de formes variées (rectangles, triangles,

carrés, rubans) peuvent ainsi être obtenues avec un contrôle précis des dimensions, convenant à des applications nécessitant des géométries spécifiques [255].

4.1.3.1.7 Cisaillement à ultrasons

Les GQDs peuvent également être synthétisées par cisaillement ultrasonique, une méthode simple et accessible [256]. Les GQDs obtenues présentent une émission indépendante de l'excitation, incluant des luminescences ascendantes et descendantes. Elles sont proposées comme agents photosensibilisateurs pour des systèmes photocatalytiques à base de rutile et d'anatase.

4.1.3.2 Approche ascendante

Les méthodes ascendantes synthétisent des GQDs par assemblage de petites molécules, contrairement aux approches descendantes qui réduisent des matériaux plus volumineux. Cette stratégie est avantageuse grâce à la disponibilité facile des précurseurs et à ses coûts de production réduits, ce qui facilite une large diffusion de cette technique. De plus, ces méthodes permettent un contrôle plus précis de la taille et de la forme, adapté à diverses applications technologiques et scientifiques. Plusieurs matières, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, peuvent être employées pour produire des GQDs. Parmi les matières naturelles figurent le lait naturel, l'extrait de feuille de neem et la poudre de café. Concernant les composés organiques peu coûteux, certains comme le glucose, le fructose et l'acide citrique proviennent de sources naturelles, alors que d'autres tels que l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), l'acétylacétone et l'acide humique peuvent être fabriqués par des procédés synthétiques. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques servent également de matière première synthétique. Pour la production des GQDs à partir de ces ressources, l'irradiation hydrothermale et par micro-ondes est couramment utilisée. Ces approches sont favorisées pour leur capacité à maîtriser la taille et la forme des GQDs, tout en assurant une bonne répétabilité des résultats [243, 256].

4.1.3.2.1 GQDs à partir d'HBC

Des GQDs ont été créés à partir de l'hexa-périhexabenzocoronène, qui est un hydrocarbure aromatique polycyclique [258]. Le HBC, considéré comme des fragments nanométriques de graphène, s'assemble par interactions $\pi - \pi$. Les GQDs obtenus présentent une forme discoïdale, avec un diamètre de 60 nm et une épaisseur comprise entre 2 et 3 nm. De plus, ils sont monodispersés. Le procédé de fabrication comporte une pyrolyse, suivie d'une oxydation, d'une fonctionnalisation, puis d'une réduction de l'HBC, comme l'illustre la figure 4.12.

4.1.3.2.2 Synthèse organique des GQDs

Des GQDs ont été créés avec succès en utilisant une méthode en plusieurs étapes basée sur des techniques organiques [259]. Ces GQDs contenaient 132, 137 et 168 atomes de carbone organisés, formés à partir de l'oxydation de précurseurs dendritiques en polyphénylène. Pour assurer la stabilité de ces points quantiques, des groupes de trialkylphényle ont été ajoutés. Dans une phase suivante, les scientifiques ont réussi à rendre les GQDs plus solubles dans l'eau [260]. Ils ont observé qu'une augmentation de la taille des points quantiques, tout en fournissant plus de zones pour les chaînes flexibles, entraînait aussi une attraction plus forte entre les graphènes, favorisant leur empilement. Pour résoudre

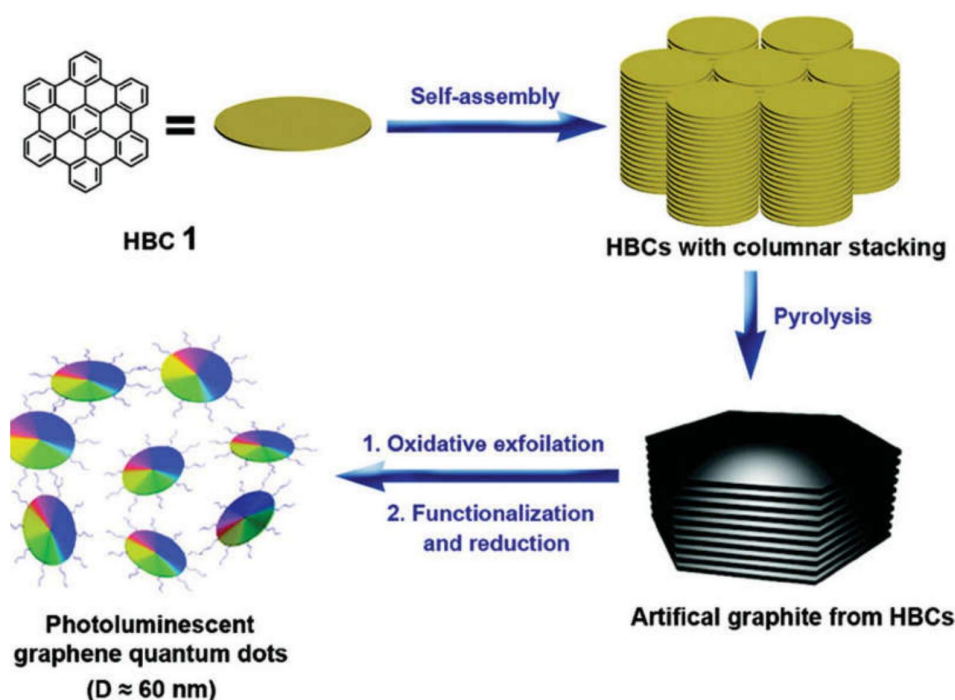


FIGURE 4.12 – Représentation schématique de la conversion de l'HBC en GQDs. [258]

ce problème, ils ont modifié les groupes trialkylphényle afin de garder les GQDs confinés en trois dimensions, évitant ainsi leur empilement.

4.1.3.2.3 À partir de C60

Cette méthode utilise le ruthénium (Ru) comme catalyseur pour accélérer la conversion du C60 en petits GQDs, tout en contrôlant la température afin d'obtenir des tailles et morphologies précises [261]. En se liant vigoureusement aux molécules de C60, le Ru crée des vides à sa surface, ce qui aide à leur intégration. À des températures élevées, les molécules de C60 se divisent en petits morceaux de carbone, qui forment ensuite des groupes. Ces groupes se déplacent et s'unissent pour donner naissance à des GQDs. En modifiant la température du recuit, il est possible de contrôler la morphologie des GQDs produits.

4.2 Première contribution : Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots

4.2.1 Effet des hétéroatomes dans les GQDs

4.2.1.1 Types d'hétéroatome

Le dopage par hétéroatomes est une méthode efficace pour ajuster les propriétés électroniques, optiques et chimiques du graphène et des GQDs. Parmi les hétéroatomes utilisés, l'azote (N) est le plus courant en raison de sa taille similaire à celle du carbone et de son électron de valence supplémentaire. Plusieurs études montrent que les GQDs dopés

à l'azote présentent des résultats exceptionnels pour des applications avancées. D'autre part, les GQDs dopés au soufre (S-GQDs) présentent des profils d'absorption à différentes longueurs d'onde, notamment à 310 nm, 270 nm et 400 nm, en raison des variations des méthodes et des conditions de synthèse. Outre le N et le S, d'autres éléments proches du carbone dans le tableau périodique, tels que l'oxygène, le phosphore et le bore, ont été spécifiquement étudiés pour leur capacité à influencer les propriétés structurales, électroniques et optiques des GQDs [6].

Le dopage par des atomes d'oxygène, malgré leur grande électronégativité et leur taille importante, crée une polarisation dans le réseau de carbone et peut entraîner des distorsions dans la structure des GQDs. Il est à noter que ces distorsions modifient considérablement les propriétés optoélectroniques, donnant naissance à de nouvelles caractéristiques exploitables pour les applications optoélectroniques. En revanche, le dopage au soufre confère une plus grande résistivité à la structure du graphène par rapport à sa forme pure, en raison du transfert de charge négligeable dans la liaison C–S, dû à la similarité d'électronégativité entre le soufre et le carbone [6].

Le dopage combiné des GQDs à l'aide de deux hétéroatomes, tels que le soufre et l'azote, représente une méthode avancée pour ajuster leurs propriétés physico-chimiques. Ce procédé peut être optimisé en modulant les paramètres thermiques lors de la fabrication. Par exemple, l'utilisation de la thiourée comme précurseur riche en soufre et en azote dans une synthèse hydrothermale permet d'obtenir des GQDs co-dopés (S,N-GQDs) présentant un rendement quantique notable pouvant atteindre (71 %). Ces nanostructures affichent également une capacité d'absorption élargie dans la plage visible du spectre électromagnétique. L'introduction du soufre, en particulier, induit des modifications significatives des états de surface, influençant directement les performances optiques des nanomatériaux. Dans le cadre de nos recherches, nous avons eu recours à des simulations numériques basées sur la DFT pour explorer, à l'échelle atomique, les effets du dopage hétéroatomique sur les propriétés fondamentales des GQDs [6].

La première contribution explore l'impact du dopage par hétéroatomes sur les propriétés optoélectroniques des GQDs en forme de diamant (DSGQDs). Nous avons préalablement étudié ces nanostructures, qui se distinguent par leur forte stabilité ainsi que leurs caractéristiques structurales et électroniques remarquables. Ces DSGQDs présentent des propriétés d'absorption et de photoluminescence significatives dans les régions visible et infrarouge du spectre solaire, ce qui les rend pertinentes pour des applications technologiques. Nous nous intéressons particulièrement à l'effet des atomes dopants N, B, O, P et S, en mettant en évidence les modifications fondamentales qu'ils induisent sur les propriétés électroniques et optiques des DSGQDs. Nous évaluons également leur potentiel pour des dispositifs tels que les diodes électroluminescentes (LEDs), les cellules solaires, les systèmes de diagnostic et de délivrance de médicaments, ainsi que pour les technologies de stockage et de conversion d'énergie [6].

La deuxième contribution se concentre sur un dopage basé sur l'incorporation d'anneaux hétérocycliques — Morpholine, Oxazole et Thiazole — à la surface des GQDs. Nous avons utilisé les mêmes calculs *ab initio* dans le cadre de la DFT pour examiner l'effet de ces dopages sur les propriétés électroniques, optiques et structurales des GQDs. Nous mettons en lumière les modifications induites par ce dopage et leur potentiel dans des applications telles que les LEDs, les lasers, les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), ainsi que dans des applications nanomédicales [7].

Avant d'examiner nos deux contributions en profondeur, il est judicieux de présenter un aperçu général des effets du dopage sur les GQDs, en s'appuyant sur les recherches déjà

réalisées dans ce champ d'étude.

4.2.1.2 Effet de dopage

Dans cette première contribution [6], nous proposons une étude théorique détaillée portant sur l'impact du dopage par hétéroatomes dans les GQDs en forme de diamant (DSGQDs). Le dopage consiste à introduire des atomes étrangers tels que l'azote (N), le bore (B), le soufre (S), le phosphore (P) ou l'oxygène (O) dans la structure carbonée des GQDs, dans le but de moduler leurs propriétés électroniques et optiques [6].

Cette modification intentionnelle permet d'ajuster les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, influençant directement la structure de bande, l'écart HOMO-LUMO, la conductivité électronique, la réactivité chimique ainsi que les capacités d'absorption et d'émission lumineuse.

Dans ce travail, nous avons étudié des DSGQDs composés de 40 atomes, dont 30 atomes de carbone et 10 atomes d'oxygène fixés en bordure. À l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons analysé l'incorporation des hétéroatomes dans trois emplacements distincts : les bords zigzag (ZZ), les coins de type fauteuil (AC) et la surface centrale (IN), afin d'identifier les configurations les plus stables et les plus performantes. Les calculs effectués à l'aide des approches GGA-DFT et GW révèlent que l'introduction d'hétéroatomes dans les GQDs entraîne une diminution marquée de l'énergie de l'écart HOMO-LUMO, notamment lorsque ces atomes sont localisés en position IN au sein de la structure. Néanmoins, certaines configurations dopées induisent des distorsions géométriques significatives. Ces modifications structurales sont généralement attribuées aux caractéristiques atomiques des dopants, telles que leur taille atomique ou leur électronégativité, pouvant altérer l'hybridation sp^2 du réseau carboné et perturber la stabilité de la structure.

L'étude du transfert électronique entre les atomes dopants et les carbones adjacents met en lumière des comportements contrastés selon la nature des éléments impliqués : le bore, le phosphore et le soufre ont tendance à perdre des électrons, tandis que l'azote et l'oxygène agissent comme des accepteurs d'électrons. Ces échanges électroniques entraînent une redistribution des orbitales frontières, ce qui influence directement la largeur de la bande interdite.

Sur le plan optique, les spectres d'absorption calculés au niveau GW+BSE indiquent un décalage des pics vers les basses énergies (effet de *red shift*), en particulier pour les structures dopées par l'oxygène en position AC ou IN. On observe également une augmentation de l'intensité des pics d'absorption, notamment avec les dopants O, B et S. Les énergies de liaison des excitons E_{X_b} sont comprises entre 2,07 et 2,7 eV, ce qui rend ces nanostructures particulièrement intéressantes pour des applications en photovoltaïque et bio-imagerie, notamment dans la région du spectre visible et infrarouge.

Dans la suite de cette section, nous procéderons à une analyse détaillée de l'effet du dopage, en examinant son influence sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des DSGQDs selon la nature et la position des hétéroatomes incorporés.

Une exploration détaillée à l'aide des méthodes DFT et TDDFT met en évidence l'impact significatif du dopage hétéroatomique sur les propriétés électroniques et optiques des boîtes quantiques de graphène (GQDs) [266]. La figure (4.13) illustre la variation des niveaux d'énergie frontières (HOMO et LUMO) ainsi que la réponse spectrale des GQDs, selon qu'ils soient vierges ou fonctionnalisés. L'écart énergétique HOMO-LUMO se révèle particulièrement sensible au type de dopant introduit et à sa position dans le réseau. À titre d'exemple, la structure $C_{42}S_2-h$ se distingue par une valeur de bande interdite qui

contraste fortement avec celles obtenues pour les GQDs dopés au B, N ou P. Cette différence s'accompagne de variations perceptibles dans leurs spectres d'absorption, comme le montre la figure (4.13.b). La possibilité d'ajuster les niveaux d'énergie réside dans le choix des dopants, qui peuvent induire une élévation du niveau HOMO, une diminution du niveau LUMO, ou les deux à la fois. De plus, les modifications géométriques causées par ces dopants influencent fortement les caractéristiques électroniques et optiques des nanostructures [266].

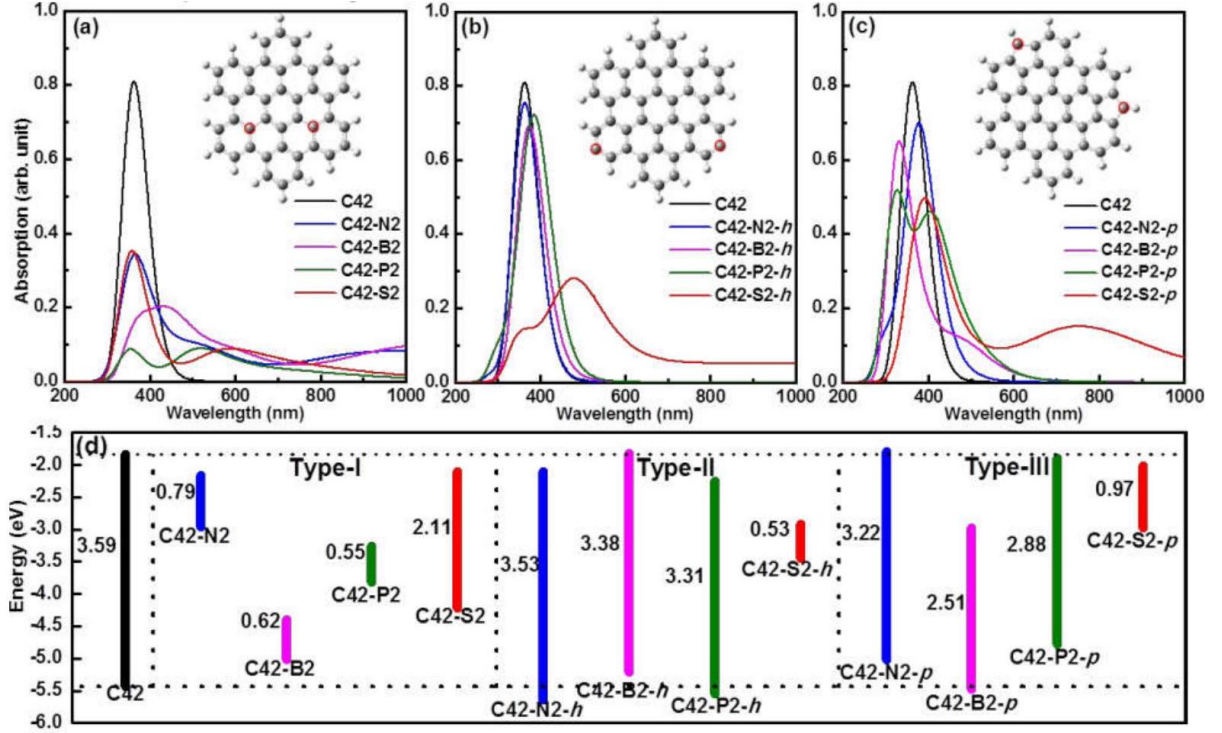


FIGURE 4.13 – Spectres d'absorption des GQDs dopés avec différentes configurations de hétéroatomes : (a) surface plane (type-I), (b) bord avec anneau hexagonal (type-II), (c) anneau pentagonal (type-III). Les atomes de carbone sont remplacés par des hétéroatomes (N/B/P/S). (d) Écart HOMO-LUMO pour les GQDs avec divers dopants et positions. [266]

La figure (4.13) présente les spectres d'absorption des GQDs, qu'ils soient purs ou dopés avec divers hétéroatomes (N, B, P, S) à différentes positions (plan de surface, anneau hexagonal, anneau pentagonal sur les bords). L'énergie d'excitation des GQDs non dopés est de 363 nm, et elle subit des modifications en raison du dopage. Les GQDs de type I, dopées sur le plan de surface, montrent un décalage des courbes d'absorption vers des longueurs d'onde plus longues pour C₄₂-B₂ et C₄₂-P₂, tandis que C₄₂N₂ et C₄₂-S₂ se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes. On observe également une diminution marquée de l'intensité d'absorption (figure 4.13.a). Dans le cas des GQDs dopées en périphérie (type II), les courbes d'absorption restent en grande partie comparables à celles des structures non dopées, à l'exception de C₄₂-S₂-h, qui présente un décalage notable vers des longueurs d'onde plus élevées. Ce phénomène est lié à la taille des atomes de soufre et à leurs électrons de valence supplémentaires (figure 4.13.b). Les GQDs de type III montrent que les dopages avec N et S induisent un décalage vers des longueurs d'onde plus longues, alors que les dopages avec B et P entraînent un décalage vers des longueurs d'onde plus courtes (figure 4.13.c). Ces observations soulignent que les propriétés optiques des

GQDs peuvent être modifiées de manière significative par le dopage avec des hétéroatomes, illustrant ainsi l'impact crucial de la nature des hétéroatomes et de leur emplacement sur les caractéristiques d'absorption des GQDs [266].

4.2.2 Études structurales et stabilité énergétique

4.2.2.1 Propriétés géométriques des GQDs dopés

Dans cette étude, nous nous intéressons à un GQD de formule chimique $C_{30}H_{14}$, comportant un total de 44 atomes, dont 30 sont des atomes de carbone formant le noyau, et 14 sont des atomes d'hydrogène servant à passiver les bords du point quantique. Les liaisons pendantes à l'extrémité sont saturées par des atomes d'hydrogène afin de garantir une bonne stabilité structurale.

Ces QDs, appelés *dibenzo[bc,kl]coronène*, présentent une combinaison de bords zigzag et de coins en fauteuil. Les atomes de carbone dans la structure de l'anneau sont hybridés sp^2 , ce qui confère à la structure une géométrie plane. Le GQD $C_{30}H_{14}$ a été identifié comme la configuration la plus adaptée au dopage parmi les autres configurations étudiées dans nos travaux antérieurs, notamment le pyrene ($C_{16}H_{10}$) et les QDs $C_{48}H_{18}$, ces derniers ne disposant pas encore de méthode de synthèse adéquate. En outre, le coronène dibenzo présente des caractéristiques favorables aux applications visées [6].

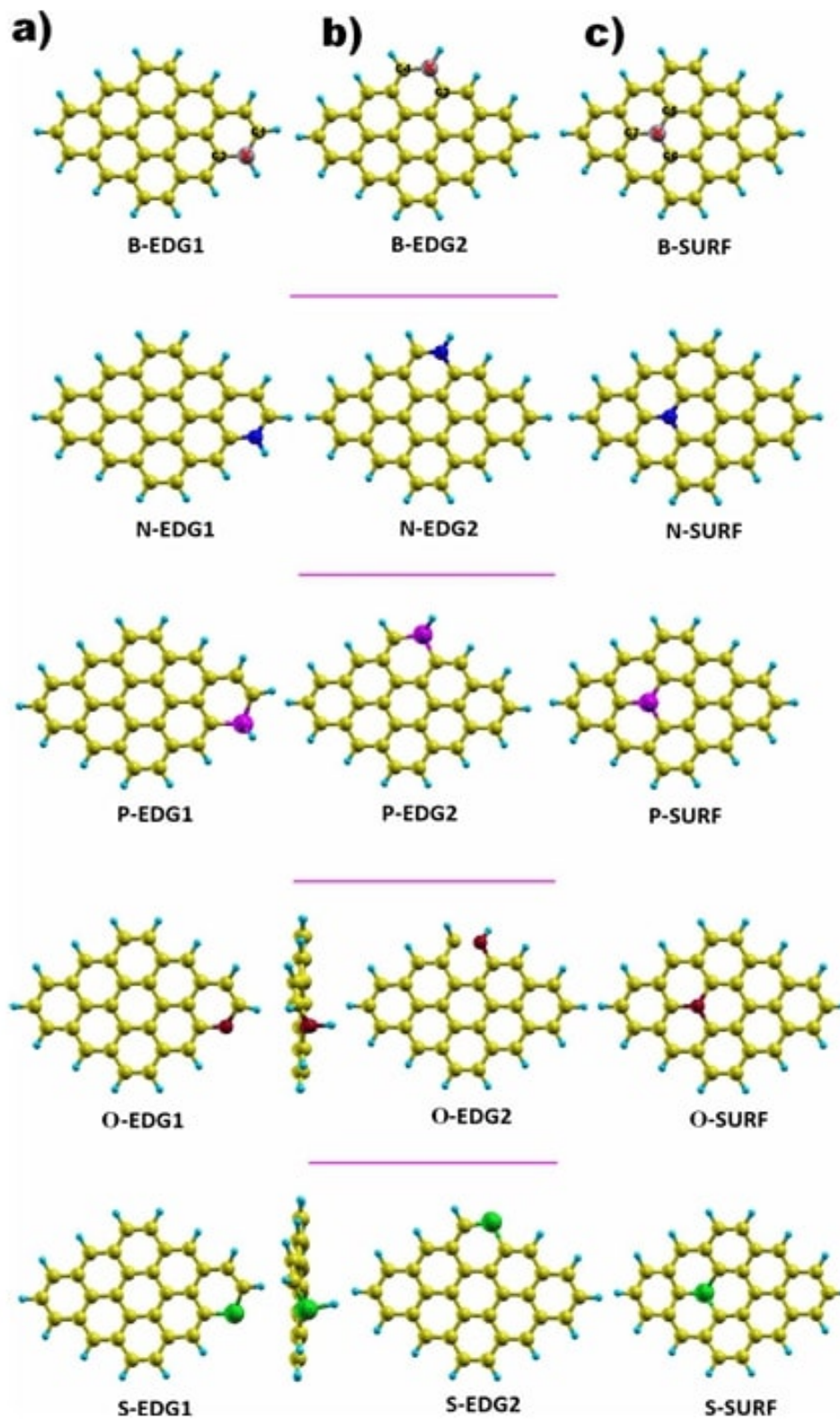


FIGURE 4.14 – Structures de GQD dopées avec $X = B, N, P, O$ et hétéroatomes dans trois positions. (a) Position X-EDG1, (b) Position X-EDG2 et (c) Position X-SURF.

Comme illustré dans la Fig. 4.14, chaque atome dopant X est inséré dans trois positions distinctes :

- (i) l'extrémité zigzag (X-ZZ), appelée également X-EDG1,
- (ii) l'extrémité en fauteuil (X-AC), désignée aussi X-EDG2,
- (iii) la surface intérieure ou centrale (X-IN ou X-SURF).

Les longueurs des liaisons covalentes et les angles entre les dopants et leurs atomes de carbone voisins, répertoriés dans le tableau 1, indiquent que le dopage entraîne une distorsion structurale des GQDs. En examinant d'abord la position située à l'intérieur de la surface (X-IN), on observe que la longueur de la liaison C–C, qui est de 1,4 Å dans la GQD non dopée, s'allonge suite au dopage, atteignant respectivement 1,54 Å, 1,49 Å, 1,65 Å et 1,77 Å pour les dopages dOC, dBC, dPC et dSC. Un phénomène similaire d'allongement des liaisons X–C est également remarqué aux extrémités de type zigzag et fauteuil. Il convient cependant de souligner que la liaison covalente impliquant l'atome d'azote reste proche de celle de la structure originelle, avec une valeur de 1,41 Å, ce qui s'explique par la similitude des rayons atomiques du carbone et de l'azote [6].

En outre, lorsqu'on compare les distances interatomiques pour le même dopant, comme dXC3 et dXC4, on constate que l'augmentation est plus marquée dans la configuration AC par rapport à l'extrémité ZZ, en particulier pour P, O et S, tandis que cette augmentation est moins importante pour B et N. Par conséquent, nous concluons que la distorsion dans nos structures est principalement induite par la modification de la longueur de la liaison X–C provoquée par le dopage, cette modification dépendant principalement de la variation du rayon atomique et de la nature des atomes voisins [6].

De plus, les angles de liaison d'atomes de carbone (d_{CCC}) restent proches de 120° dans toutes les structures, comme dans le cas pur, tandis que la situation est différente pour les angles d_{CXC} . En effet, dans les configurations IN, l'angle d_{CXC} reste proche de 120° pour les atomes de bore (B), d'azote (N) et de phosphore (P), ce qui témoigne de la structure en réseau hexagonal avec hybridation sp^2 . On observe une réduction marquée de l'angle de liaison lorsque des atomes d'oxygène (O) ou de soufre (S) sont adsorbés. Ce phénomène est présent aussi bien lorsque l'atome dopant est introduit au niveau des bords de type zigzag que sur ceux de type armchair. Cela suggère que le dopage engendre une déformation locale significative dans la zone de substitution, perturbant ainsi l'hybridation sp^2 caractéristique du réseau graphénique. Comme le montre le tableau 4.2, les angles de liaison dans ces régions modifiées se situent entre 100° et 103° [6].

Les calculs indiquent que l'intégration d'hétéroatomes tels que le phosphore, le soufre ou l'oxygène entraîne des altérations structurales marquées au sein du réseau carboné. En revanche, l'incorporation du bore ou de l'azote provoque des perturbations géométriques plus limitées. Il est également observé que, dans certaines configurations — notamment de type armchair — le dopage à l'oxygène peut induire une rupture de la liaison covalente avec l'atome de carbone adjacent, ce qui pourrait avoir un impact conséquent sur les propriétés électroniques et optiques de la structure dopée [6].

TABLE 4.1 – Les longueurs des liaisons en Å (C–O, C–B, C–N, C–P et C–S) [6].

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
O	1.5055	1.5079	1.4437	1.7128	1.5322	1.5323	1.5460
B	1.5292	1.5450	1.5448	1.5059	1.4939	1.4939	1.4857
N	1.3807	1.3693	1.3928	1.3693	1.4112	1.4120	1.4176
P	1.7971	1.8269	1.8151	1.7532	1.6508	1.6508	1.6478
S	1.7261	1.7535	1.6709	1.7767	1.7689	1.7689	1.7662

TABLE 4.2 – Les angles de liaison (en °) des systèmes C–X–C (où X = O, B, N, P et S) [6].

	C1-X-C2	C3-X-C4	C5-X-C6	C6-X-C7	C7-X-C5
O	113.195°	114.898°	114.988°	114.174°	114.173°
B	116.522°	115.705°	120.128°	119.873°	119.876°
N	122.423°	124.158°	119.560°	120.213°	120.226°
P	100.665°	102.070°	119.676°	120.162°	120.162°
S	103.135°	102.433°	100.664°	100.752°	100.756°

4.2.2.2 Stabilité énergétique

Afin d'évaluer la stabilité énergétique des structures étudiées, nous avons calculé les valeurs de l'énergie de cohésion E_{coh} des structures dopées, définie par l'expression suivante [6] :

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}} - (E_X + n_C E_C + n_H E_H)}{N_{\text{tot}}} \quad (4.12)$$

où E_{tot} est l'énergie totale de la structure dopée, E_X représente l'énergie de l'atome de dopage ($X = \text{B, N, O, P, S}$), E_C et E_H désignent respectivement les énergies des atomes de carbone et d'hydrogène, n_C et n_H correspondent au nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, et N_{tot} est le nombre total d'atomes dans la structure [6].

Le tableau 2 récapitule les valeurs d'énergie de cohésion obtenues à partir des calculs DFT. Des valeurs plus négatives indiquent une meilleure stabilité des structures. Toutes les structures étudiées présentent des énergies de cohésion négatives, ce qui confirme leur stabilité, en accord avec la littérature [6].

La structure de GQD pure possède une énergie de cohésion de $-7,270$ eV, laquelle diminue après dopage par le bore, l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Cette diminution s'explique par les effets structuraux induits. Les structures dopées au soufre et au phosphore montrent la plus forte baisse de E_{coh} , suivies par celle dopée à l'oxygène. Le dopage avec ces éléments entraîne une distorsion de l'anneau hexagonal, avec un allongement des liaisons de 1.42 Å jusqu'à 1.80 Å, réduisant ainsi les énergies de liaison [6].

 TABLE 4.3 – Les valeurs de l'énergie de cohésion E_{coh} des systèmes étudiés (en eV) [6].

Structures	GQD	B-ZZ	B-AC	B-IN	N-ZZ	N-AC	N-IN	P-ZZ	P-AC	P-IN	O-ZZ	O-AC	O-IN	S-ZZ	S-AC	S-IN
E_{coh}	-7.270	-7.198	-7.189	-7.181	-7.244	-7.234	-7.221	-7.158	-7.144	-7.106	-7.131	-7.131	-7.098	-7.107	-7.106	-7.076

À l'inverse, le dopage par l'azote et le bore entraîne une variation plus modérée de

E_{coh} , ce qui s'explique par la proximité des rayons ioniques des atomes de B, N et C, et par une faible variation des longueurs de liaison C–B et C–N [6].

4.2.2.3 Évaluation de la stabilité des structures dopées

Afin de mieux comprendre la stabilité chimique et la réactivité des GQDs dopés, nous avons calculé certains indices de stabilité, notamment l'électrophilicité ω , exprimée par la relation [6] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.13)$$

ainsi que la dureté chimique η et le potentiel chimique μ , définis à partir des énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) selon les relations suivantes :

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2}, \quad \mu = \frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (4.14)$$

Comme indiqué dans le tableau 3 le dopage par des hétéroatomes entraîne des modifications significatives de la stabilité chimique des GQDs purs. En ce qui concerne la dureté, on observe que le dopage diminue la valeur de η , ce qui rend les structures légèrement plus molles, plus polarisables, et donc plus faciles à exciter.

En ce qui concerne l'électrophilicité, on remarque que le dopage en position périphérique (bords) réduit l'électrophilicité, tandis que le dopage en position centrale (IN) l'augmente. Ces résultats peuvent être attribués aux différences de transfert de charge liées à la nature des atomes voisins et à une hybridation significative des orbitales frontières [6].

4.2.3 Comportement optoélectronique

4.2.3.1 Analyse des niveaux HOMO-LUMO

Les gaps énergétiques HOMO–LUMO (H–L) obtenus à l'aide des méthodes GGA-DFT et GW sont présentés dans le tableau 4.4. Les résultats issus de la méthode GGA-DFT révèlent que le dopage par les hétéroatomes O, B, N, P et S, que ce soit aux bords ou au centre de la surface, affecte significativement le gap énergétique des GQDs non dopés. Ces observations sont en bon accord avec nos travaux antérieurs, démontrant que le gap énergétique est sensible aux substituants ainsi qu'à la fonctionnalisation des GQDs en forme de diamant (DSQDs) [6].

TABLE 4.4 – Global reactivity descriptors : hardness η , chemical potential μ and electrophilicity ω , as well as gap energy E_g^{GGA} and E_g^{GW} at DFT and GW level, respectively, first bright exciton binding energy E_b^X , optical gap E_{opt}^X , and the singlet–triplet energy splitting $\Delta_{\text{S-T}}^X$. All the energies are in eV. [6]

Structures	η	μ	ω	E_g^{GGA}	E_g^{GW}	E_b^X	E_{opt}^X	$\Delta_{\text{S-T}}^X$ [6].
GQD	0.6585	3.4754	3.911	1.32	4.28	1.81	2.4	1.62
B-ZZ	0.696	3.063	6.738	1.30	3.326	2.094	1.717	0.87
B-AC	0.546	3.196	5.832	1.32	2.980	2.179	1.573	0.97
B-IN	0.632	3.3947	9.105	1.265	3.210	2.070	1.691	0.94
N-ZZ	0.560	3.029	4.734	1.30	3.451	2.209	1.659	0.83
N-AC	0.315	2.568	10.458	0.630	3.435	2.164	1.271	1.23
N-IN	0.099	2.566	33.35	0.105	3.048	1.703	1.239	1.29
P-ZZ	0.667	2.649	5.258	1.311	3.253	2.639	1.614	0.73
P-AC	0.354	2.924	3.238	1.260	3.151	2.433	1.661	0.89
P-IN	0.2656	2.563	12.364	0.612	2.636	2.036	1.236	0.88
O-ZZ	0.526	2.677	6.177	1.255	3.210	2.202	1.564	0.84
O-AC	0.460	3.014	9.006	1.286	3.140	2.094	1.407	0.77
O-IN	0.269	2.982	16.497	0.551	2.955	1.894	1.323	0.57
S-ZZ	0.522	2.823	7.635	1.015	3.145	2.045	1.55	0.49
S-AC	0.555	3.145	8.898	1.188	3.075	2.145	1.608	0.58
S-IN	0.474	3.164	10.548	0.949	3.851	2.079	1.771	0.59

Plus précisément, par rapport à la nanostructure pure, l'introduction de dopants conduit à une réduction du gap H–L pour les configurations ZZ, AC et IN, montrant que les impuretés de type N et S réduisent de manière significative le gap énergétique des GQDs hexagonaux. De plus, le dopage en position centrale (IN) entraîne la diminution la plus marquée du gap H–L pour la majorité des hétéroatomes, à l'exception des dopants provoquant une distorsion structurale importante. L'introduction d'atomes dopants provoque une déformation du réseau carboné, perturbant l'hybridation sp^2 en raison des différences d'électronégativité et de taille atomique. Cette perturbation entraîne une réduction notable de la largeur de la bande interdite, ce phénomène étant particulièrement prononcé dans le cas du dopage à l'azote dans les GQDs [6].

La variation du gap H–L est donc attribuée à l'hybridation des orbitales moléculaires frontières ainsi qu'à la déformation géométrique, lesquelles dépendent principalement du type et de la position des hétéroatomes. Ces résultats sont cohérents avec les études portant sur le dopage par hétéroatomes et la liaison covalente avec des groupes fonctionnels spécifiques dans les GQDs hexagonaux [6].

D'autre part, les corrections quasiparticulaires apportées par la méthode GW montrent une amélioration significative du gap énergétique par rapport aux résultats GGA. Ce comportement est attribué au rôle des hétéroatomes en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui augmente l'effet d'écran et modifie les interactions électron–électron. Nos résultats sont en bon accord avec les études de type many-body réalisées sur des GQDs hexagonaux fonctionnalisés [6].

La figure 4.15 illustre les distributions de densité de charge associées aux niveaux HOMO et LUMO obtenues par la méthode GGA. La majorité des structures étudiées présentent une densité de charge localisée au niveau des bords, similaire à la structure pristine. Cependant, on observe une grande variation de la contribution atomique selon le type et la

position du dopant [6].

Concernant le dopage en position zigzag, toutes les structures présentent une contribution significative du dopant X soit au niveau du HOMO, soit du LUMO. Pour les dopants N, P et O, la contribution au HOMO provient des atomes de carbone situés dans le sous-site A de la structure hexagonale, tandis que celle du LUMO provient des atomes de carbone voisins. Cela rend compte de la baisse simultanée des niveaux d'énergie HOMO et LUMO, conduisant ainsi à une réduction du gap H-L. En revanche, les GQDs dopés avec du bore (B), un atome de type donneur, affichent une implication significative du dopant dans les états HOMO et LUMO, ce qui entraîne une élévation de leurs énergies respectives, comme le montre le tableau 3. Cette élévation justifie l'augmentation modérée observée du gap H-L. Un comportement comparable est remarqué pour la structure dopée au soufre (S), bien que l'effet se limite à l'augmentation du niveau HOMO, ce qui provoque une diminution du gap, à l'instar des dopages avec les éléments N, P et O [6].

Le dopage en bordure de type armchair (AC) montre un impact différent sur la densité de charge, dépendant du type et de la position du dopant. Seuls quelques atomes de carbone contribuent au niveau HOMO, ce qui augmente son énergie, tandis que le niveau LUMO montre peu de variation, aboutissant à une diminution du gap H-L (méthode GGA) [6]. Dans le cas du dopage en surface (IN ou IN_{ace}), la distribution de la densité de charge pour une structure dopée au bore reste similaire à celle de la structure pristine, ce qui entraîne une faible variation du gap H-L. Pour les structures dopées au N et au P, la contribution au LUMO provient principalement du dopant et des atomes IN_{ace}, modifiant considérablement l'énergie E_{LUMO} . L'énergie HOMO subit une augmentation significative, la contribution provenant essentiellement des bords zigzag caractérisés par des états de bord, d'où une réduction rapide du gap H-L (GGA) [6].

À l'opposé, pour le dopage par O et S, la contribution au HOMO provient du dopant et des atomes de surface, tandis que la densité de charge du LUMO est principalement localisée sur les bords zigzag. Cela entraîne une légère diminution de E_{LUMO} et une augmentation de E_{HOMO} , expliquant ainsi la diminution du gap énergétique [6].

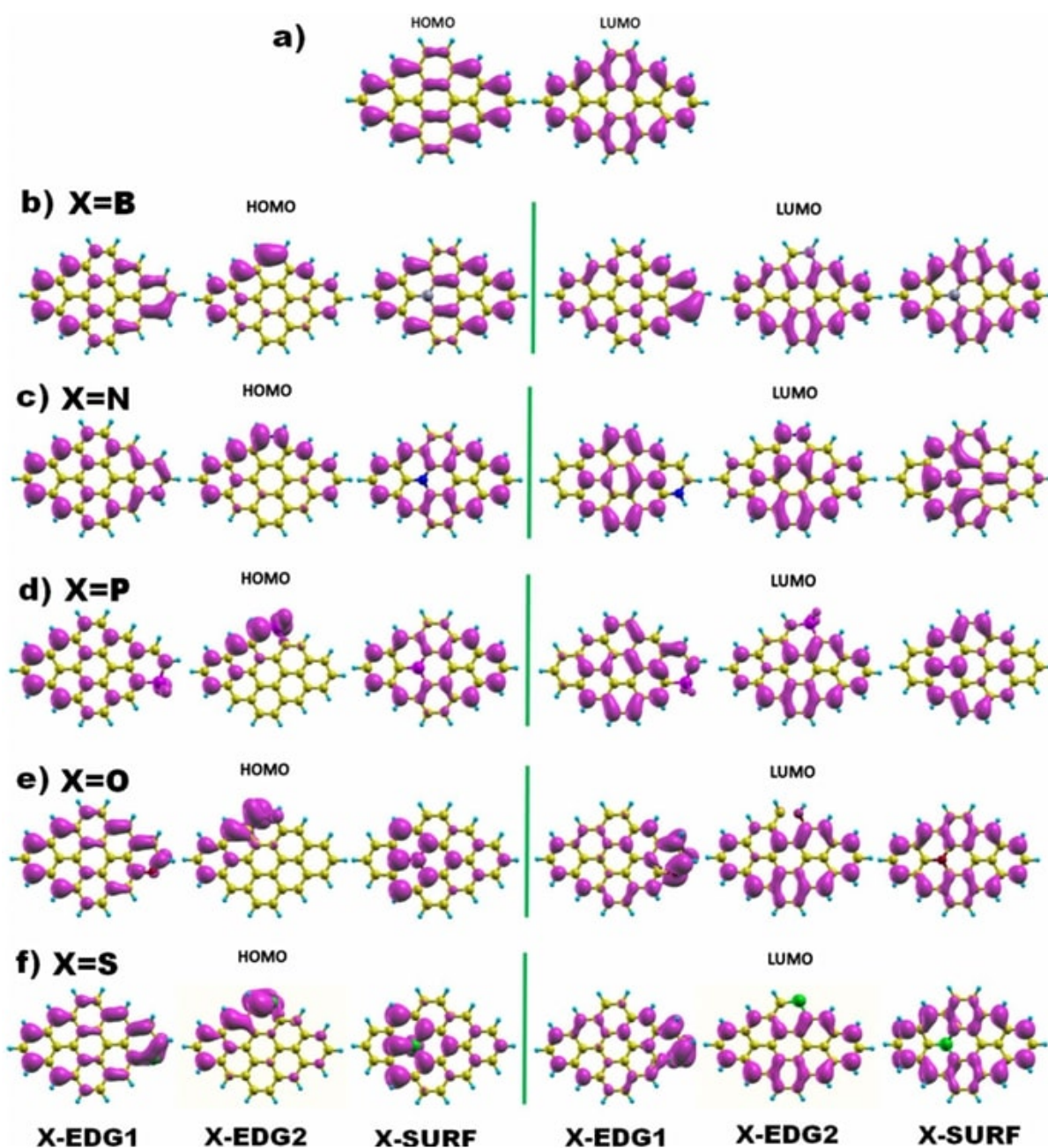


FIGURE 4.15 – Distribution de la densité de charge électronique du HOMO et du LUMO de (a) les DSGQDs purs, et (b–f) les DSGQDs dopés avec $X = B, N, P, O$ ou S [6].

En résumé, le dopage par hétéroatomes, selon leur type et leur position, modifie considérablement les propriétés électroniques des DSGQDs. Ces modifications sont dues à la compétition entre une forte hybridation des orbitales moléculaires frontières et les effets de distorsion géométrique [6].

4.2.3.2 Transfert de charge et comportement magnétique

4.2.3.2.1 Transfert de charge

Le tableau 4 présente le transfert de charge entre les différents hétéroatomes et leurs atomes de carbone voisins, calculé à l'aide de l'analyse de Bader [6].

L'interprétation des transferts électroniques entre les dopants et le réseau carboné montre que les éléments B, P et S tendent à libérer des électrons au profit des atomes de carbone voisins. En revanche, les atomes d'azote (N) et d'oxygène (O) manifestent un comportement inverse, en attirant des électrons depuis leur environnement carboné. Cette tendance est étroitement liée à leur électronégativité, selon l'échelle de Pauling : O (3,44), N (3,04), C (2,55), S (2,58), B (2,04) et P (2,19) [6].

En ce qui concerne la nature des liaisons chimiques formées, il apparaît que les dopants B, N et O s'associent au carbone par des liaisons covalentes polarisées, en raison de leur différence d'électronégativité avec ce dernier. À l'opposé, les éléments P et S forment plutôt des liaisons covalentes peu polarisées, voire quasi apolaires, avec les atomes de carbone voisins [6].

TABLE 4.5 – Transfert de charge de Bader pour le dopant $X = \text{B, N, P, O}$ ou S ; (+) indique une perte d'électron et (–) un gain d'électron.

Structures	B-ZZ	B-AC	B-IN	N-ZZ	N-AC	N-IN	P-ZZ	P-AC	P-IN	O-ZZ	O-AC	O-IN	S-ZZ	S-AC	S-IN
X	+2.99	+2.99	+2.99	-0.35	-0.41	-0.81	+3.40	+3.56	+4.99	-1.42	-1.55	-0.83	+0.36	+0.46	+1.94

4.2.3.2.2 Comportement magnétique

Ce paragraphe présente les résultats issus de calculs DFT intégrant la prise en compte de la polarisation de spin, dans le but d'évaluer l'influence du dopage par des hétéroatomes sur un GQD à l'état fondamental non magnétique [6].

Les moments magnétiques obtenus permettent de regrouper les structures dopées en deux familles distinctes : celles qui restent non magnétiques et celles chez qui un moment magnétique apparaît suite au dopage. Plus précisément, l'introduction des atomes d'oxygène (O) et de soufre (S) ne modifie pas le caractère non magnétique des GQDs, tandis que le dopage avec le bore (B), l'azote (N) ou le phosphore (P) induit une réponse magnétique dans ces nanostructures auparavant non magnétiques [6].

L'introduction d'atomes étrangers dans la structure des GQDs modifie profondément la configuration électronique, créant des régions où les électrons cessent d'être appariés. Ce type de réorganisation électronique, provoqué par le dopage, engendre une asymétrie dans la répartition des spins, ce qui se traduit par l'apparition d'un comportement magnétique global au sein de la structure. On peut voir cela comme une sorte de déséquilibre dans la répartition des spins, provoqué par la modification locale du potentiel électronique. Ce phénomène, absent dans les GQDs purs, confère ainsi aux structures dopées une nouvelle propriété magnétique. Cette caractéristique ouvre de nombreuses possibilités, notamment dans la conception de dispositifs spintroniques, qui exploitent précisément le comportement de ces spins désappariés [6].

4.2.3.3 Absorption et effets excitoniques

Dans ce qui suit, nous étudions l'impact du dopage par hétéroatomes sur le profil optique des DSGQDs à travers l'analyse des spectres d'absorption, en l'absence et en présence des interactions électron-trou. L'inclusion des effets excitoniques modifie radicalement la position des pics d'absorption ainsi que l'intensité du premier exciton brillant, rendant ainsi les résultats GW + RPA négligeables. Pour cette raison, la figure 4.16 illustre uniquement les spectres d'absorption optique au niveau GW + BSE, pour une polarisation de la lumière selon la direction X [6].

La réponse optique sous polarisation Y montre un comportement anisotrope suite au dopage. Comparé au comportement optique de la structure pristine, la figure 4.16 montre que les configurations dopées de type ZZ, AC et IN induisent un décalage des courbes d'absorption vers des énergies plus faibles. Il est à noter que les structures O-AC et O-IN présentent l'effet le plus prononcé sur les spectres d'absorption, avec les courbes les plus décalées vers le rouge. En revanche, le spectre d'absorption de la structure B-IN-GQD est le moins affecté, suivi des structures B-ZZ-GQD et P-ZZ-GQD [6].

Il convient également de noter que le dopage contribue à une augmentation de l'intensité des pics d'absorption par rapport à la structure pristine, en particulier lors du dopage avec les hétéroatomes O, B et S. En conséquence directe de ce décalage vers le rouge induit par le dopage, le premier exciton apparaît sous forme d'un pic d'absorption situé à une énergie inférieure à celle de la structure non dopée [6].

Le tableau ?? montre comment la nature et la position du dopant permettent d'obtenir une série de GQDs présentant des absorptions variées dans les régions visible et infrarouge du spectre solaire. En effet, la majorité des énergies de liaison excitonique E_X^b se situent dans l'intervalle [2.07, 2.7] eV, ce qui confirme que nos structures représentent des candidats prometteurs pour les applications photovoltaïques. Les structures caractérisées par un large gap quasiparticulaire GW, et donc un gap optique situé dans les régions visible-infrarouge, pourraient également convenir à d'autres applications, notamment en bio-imagerie [6].

Afin de prédire le type de processus photophysique ainsi que l'effet du mécanisme de dopage sur le comportement luminescent des GQDs dopés, le tableau ?? présente également le décalage énergétique singulet-triplet Δ_{S-T} . Comparé aux GQDs pristines, les hétéroatomes B, N, P, O et S induisent une diminution des valeurs de Δ_{S-T} . Les valeurs calculées varient de 1,46 eV pour la configuration B-IN, jusqu'à un minimum de 0,19 eV observé pour la structure O-AC [6].

De plus, les structures N-ZZ et O-AC présentent des valeurs très faibles de Δ_{S-T} (inférieures à 0,37 eV), ce qui indique un comportement caractéristique de la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF). Il en découle que la fluorescence est possible dans les QDs dont la valeur de Δ_{S-T} est comprise entre 0,5 et 1 eV, à l'exception de la structure P-ZZ, pour laquelle on observe des processus d'annihilation triplet-triplet. Quant aux structures S-ZZ, B-ZZ et B-IN, elles sont caractérisées par un phénomène de fission de singulet, en accord avec les résultats du travail portant sur le contrôle de la séparation singulet-triplet dans la manipulation des excitons organiques [6].

Nos résultats sont comparables à d'autres structures de GQDs de taille similaire, présentant un comportement TADF, telles que les structures moléculaires de SiCQDs fonctionnalisées en bord avec des groupements H, OH et COOH, ainsi que les SiQDs bordés par des groupements H et OH [6].

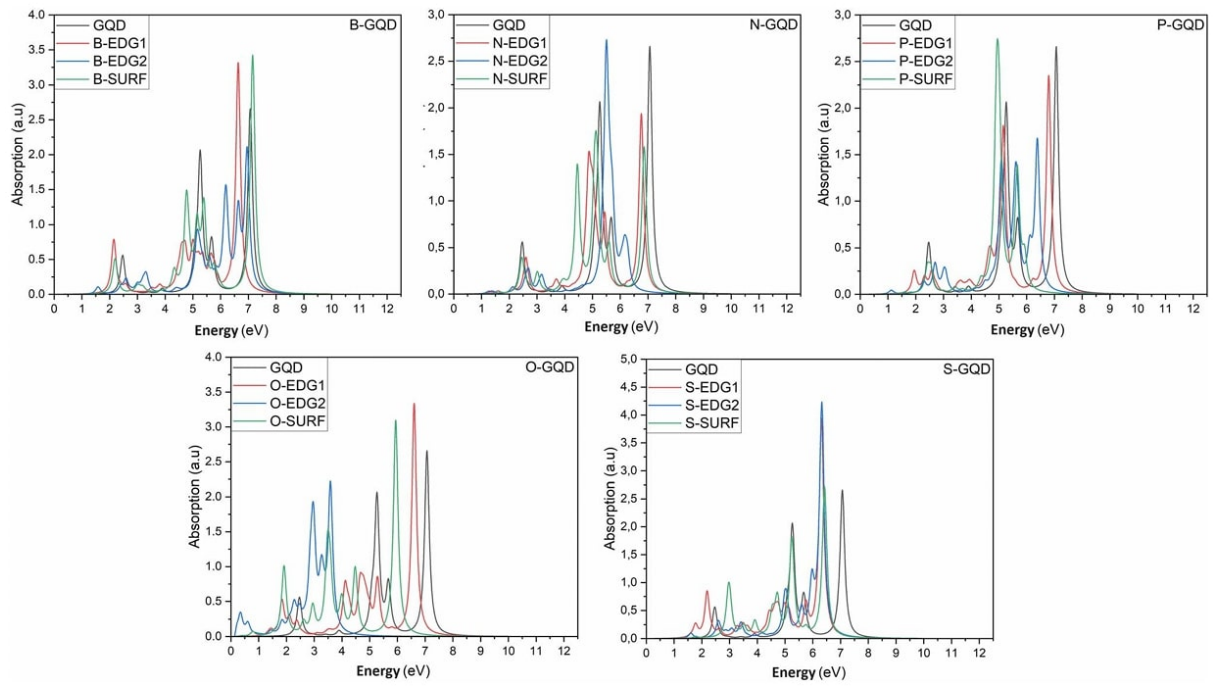


FIGURE 4.16 – Spectres d'absorption optique des structures pures et dopées par hétéroatomes avec $X = \text{B, N, O, P}$ ou S , au niveau $\text{GW} + \text{BSE}$ [6].

4.3 Deuxième contribution : Underlying mechanism of hetero ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications

4.3.1 GQDs dopés par hétérocycle

4.3.1.1 Configuration et propriétés structurales des GQDs dopés

Dans le cadre de cette étude, nous considérons un modèle de GQD en forme de diamant, caractérisé par la présence simultanée de bords de type zigzag et de coins armchair, comme représenté à la Figure 4.17. Ce système de référence, composé de 30 atomes de carbone dont les bords sont passivés par 14 atomes d'hydrogène ($C_{30}H_{14}$), sert de base à l'investigation des effets induits par le dopage [7].

Nous proposons une nouvelle classe de GQDs fonctionnalisés par substitution atomique, dans laquelle des cycles hétéroatomiques tels que la morpholine, l'oxazole et le thiazole sont incorporés à la structure de départ. Cette modification structurale implique la substitution localisée d'atomes de carbone par des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre, réalisée spécifiquement au niveau des bords zigzag et des coins armchair [7]. Parmi les neuf cycles hexagonaux composant la boîte quantique, deux ont été retenus et désignés I et II, respectivement situés au bord zigzag et au coin armchair. Les atomes constituant ces cycles ainsi que leurs voisins proches, numérotés de 1 à 15, sont remplacés par les cycles d'hétéroatomes mentionnés [7].

Les structures M1-GQD et M2-GQD résultent du remplacement des cycles I et II par un cycle de Morpholine. Concernant les structures Ox1-GQD et Ox2-GQD, les cycles I et II sont transformés par la suppression des atomes C1 et C6 avant d'être substitués par un cycle d'Oxazole. De même, les structures T1-GQD et T2-GQD sont obtenues en modifiant les cycles I et II par suppression des atomes C2 et C9, suivie d'une substitution par un cycle de Thiazole [7].

Ainsi, les différentes configurations Morpholine1-GQD (M1-GQD), Morpholine2-GQD (M2-GQD), Oxazole1-GQD (Ox1-GQD), Oxazole2-GQD (Ox2-GQD), Thiazole1-GQD (T1-GQD) et Thiazole2-GQD (T2-GQD) sont générées, comme présenté dans la Figure 4.17 [7].

Les valeurs des longueurs de liaison X-C ainsi que les angles C-X-C (avec X = O, N et S) sont présentées respectivement dans les Tables 1 et 2. Il est intéressant de noter que des déformations structurales se produisent à la surface du GQD lors de l'incorporation des cycles de Morpholine, d'Oxazole et de Thiazole. En ce qui concerne les liaisons C-C qui varient entre 1.3707 Å et 1.447 Å, nous avons examiné le rôle du dopage sur les déformations structurales. Commençons par la liaison O-C, qui varie de 1.61 Å à 1.51 Å respectivement dans les structures M1-GQD et M2-GQD (OC4 et OC5), et de 1.54 Å à 1.50 Å dans les structures Ox1-GQD et Ox2-GQD (OC9 et OC11), soit des valeurs supérieures à la liaison C-C du GQD pur, qui est de 1.42 Å, en bonne concordance avec les résultats sur le graphène pur dans des travaux précédents. De même, pour la liaison S-C, nous avons trouvé une valeur maximale d'environ 1.79 Å dans les structures T1-GQD et T2-GQD (S-C3 et S-C14), ce qui signifie que la liaison S-C est environ 20 % plus longue par rapport à la liaison C-C, en accord avec les résultats d'une étude précédente sur le graphène dopé au soufre [7].

Par ailleurs, la longueur des liaisons covalentes N-C est très proche de celle des liaisons

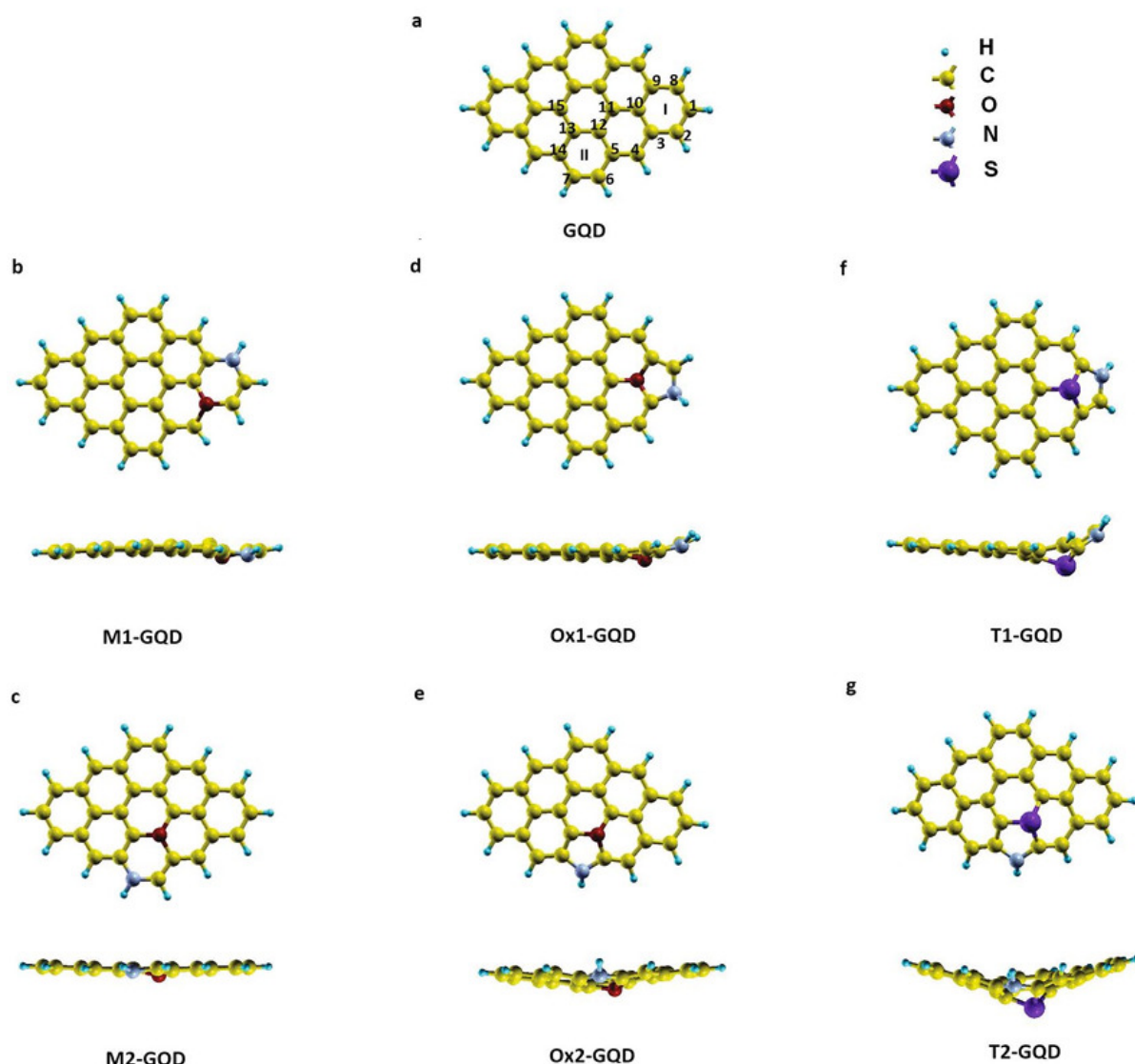


FIGURE 4.17 – Structures des GQDs étudiées : (a) GQD pur avec géométrie optimisée, et (b, c, d, e, f, g) GQD dopé avec des anneaux de Morpholine, Oxazole et Thiazole [7].

C–C, conformément aux résultats observés dans les études sur le graphène dopé à l’azote . En effet, dans les structures M1-GQD et M2-GQD, les distances N–C9 et N–C14 sont respectivement d’environ 1.40 Å et 1.39 Å. Pour les configurations Ox1-GQD et Ox2-GQD, les liaisons N–C8 et N–C14 mesurent quant à elles environ 1.40 Å et 1.43 Å. Enfin, dans les structures T1-GQD et T2-GQD, les distances N–C9 et N–C5 varient approximativement entre 1.41 Å et 1.43 Å [7].

Dans toutes les configurations contenant de l’oxygène, l’angle formé par C–O–C varie entre 104,32° (pour la liaison C13–O–C5) et 117,41° (pour C11–O–C5). Ces valeurs sont inférieures à l’angle standard de 120° observé pour les liaisons C–C–C dans la structure non modifiée. Pour ce qui est des angles C–S–C dans les structures T1-GQD et T2-GQD, ils diminuent également, avec des mesures allant de 92,17° (C9–S–C3) à 100,19° (C14–S–C15) [7].

Deux mécanismes peuvent être envisagés pour interpréter la diminution observée des angles de liaison. Le premier réside dans l’augmentation du volume atomique de l’élément central, ce qui perturbe la répartition spatiale des liaisons et entraîne une réduction des

TABLE 4.6 – Les longueurs des liaisons en Å (C–O, N–C et S–C) [7].

O	M1-GQD			M2-GQD		
	$O - C_2$	$O - C_4$	$O - C_{10}$	$O - C_5$	$O - C_{11}$	$O - C_{13}$
	1.442	1.612	1.486	1.518	1.515	1.518
	Ox1-GQD			Ox2-GQD		
	$O - C_9$	$O - C_3$	$O - C_{11}$	$O - C_5$	$O - C_{11}$	$O - C_{13}$
	1.549	1.488	1.494	1.487	1.503	1.466
N	M1-GQD			M2-GQD		
	$N - C_1$	$N - C_9$	–	$N - C_6$	$N - C_{14}$	–
	1.381	1.404	–	1.385	1.390	–
	Ox1-GQD			Ox2-GQD		
	$N - C_8$	$N - C_3$	–	$N - C_5$	$N - C_{14}$	–
	1.403	1.395	–	1.401	1.434	–
	T1-GQD			T2-GQD		
	$N - C_1$	$N - C_9$	–	$N - C_5$	$N - C_{14}$	–
	1.396	1.415	–	1.436	1.418	–
S	T1-GQD			T2-GQD		
	$S - C_3$	$S - C_9$	$S - C_{11}$	$S - C_{12}$	$S - C_{14}$	$S - C_{15}$
	1.799	1.770	1.745	1.738	1.791	1.750

angles interatomiques. Deuxièmement, les paires d'électrons non liants sur l'atome central exercent une répulsion plus forte sur les paires liantes, ce qui pousse ces dernières à se rapprocher et réduit ainsi l'angle [7].

La Figure 4.17 montre que les atomes d'oxygène et de soufre sont légèrement décalés vers l'extérieur de la surface du GQD. Cette position provoque une déformation à la fois des liaisons covalentes et des angles associés. L'atome d'azote, du fait de sa taille proche de celle du carbone, provoque uniquement des ajustements mineurs dans la structure, ce qui limite les perturbations locales au sein du réseau [7].

Pour conclure, l'intégration des cycles de Morpholine, Oxazole et Thiazole modifie significativement l'environnement local des liaisons à la surface du GQD. Cette modification est principalement due aux différences de rayons covalents des atomes impliqués — avec des valeurs de 0.76 Å pour le carbone, 0.71 Å pour l'azote, 1.05 Å pour le soufre et 0.66 Å pour l'oxygène — ainsi qu'à leurs électronégativités variées (2.5 pour le carbone, 3 pour l'azote, 2.5 pour le soufre et 3.5 pour l'oxygène). Ces altérations influencent la configuration sp^2 des atomes de carbone, ce qui conduit à des modifications notables des caractéristiques structurales, électroniques et optiques du GQD de départ [7].

TABLE 4.7 – Les angles de liaison (en °) de C–X–C, où X = O, N ou S [7].

O	M1-GQD			M2-GQD		
	$C_{10}-O-C_4$	C_4-O-C_2	C_9-O-C_3	$C_{13}-O-C_5$	$C_{11}-O-C_5$	$C_{11}-O-C_{13}$
	109.739	112.467	114.377	114.799	117.418	116.169
	Ox1-GQD			Ox2-GQD		
	C_9-O-C_3	C_9-O-C_{11}	$C_{10}-O-C_3$	$C_{11}-O-C_5$	$C_{11}-O-C_{13}$	$C_{13}-O-C_5$
	105.901	114.654	113.927	116.617	113.996	104.328
S	T1-GQD			T2-GQD		
	C_9-S-C_3	C_9-S-C_{11}	$C_{11}-S-C_3$	$C_{14}-S-C_{15}$	$C_{15}-S-C_{12}$	$C_{14}-S-C_{12}$
	92.170	99.523	99.404	100.199	98.733	98.217
N	M1-GQD	M2-GQD	Ox1-GQD	Ox2-GQD	T1-GQD	T2-GQD
	C_9-N-C_1	$C_{14}-N-C_6$	C_8-N-C_3	$C_{14}-N-C_5$	C_8-N-C_3	$C_{14}-N-C_5$
	118.899	119.747	110.616	109.718	113.518	110.442

4.3.1.2 Énergie de liaison (Cohésive)

Les valeurs de l'énergie de cohésion par atome E_{coh} , du potentiel chimique μ , de l'indice électrophile ω , ainsi que de la dureté chimique η , sont présentées dans le tableau 4.8. L'énergie de cohésion par atome correspond à la différence entre l'énergie totale de la molécule et la somme des énergies des atomes qui la composent. L'objectif de cette mesure est d'obtenir une estimation de la stabilité énergétique des différentes configurations. Des valeurs plus négatives indiquent une plus grande stabilité des structures étudiées [7].

Dans ce contexte, les valeurs calculées de l'énergie de cohésion pour toutes les structures dopées sont négatives, ce qui indique qu'elles ne sont pas susceptibles de se décomposer spontanément en leurs atomes constitutifs. Ce résultat est en bon accord avec les travaux sur les GQDs co-dopés par différents motifs azotés (Feng et al., 2021). Cela signifie que tous les GQDs dopés sont thermodynamiquement stables et pourraient être synthétisés expérimentalement [7].

Nous pouvons ainsi affirmer que l'ordre décroissant de l'énergie de cohésion des GQDs

dopés est le suivant [7] :

$$M1\text{-GQD} > M2\text{-GQD} > T1\text{-GQD} > T2\text{-GQD} > \text{Ox1-GQD} > \text{Ox2-GQD}.$$

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'énergie de cohésion dépend fortement de la taille du système. Celle-ci est influencée par deux facteurs principaux : d'une part, la réduction du nombre total d'atomes, qui diminue d'une unité dans les GQDs dopés à l'oxazole et au thiazole ; d'autre part, la taille plus importante des hétéroatomes par rapport à celle du carbone. Ainsi, les structures dopées à la morpholine apparaissent comme les plus volumineuses, tandis que celles contenant de l'oxazole sont les plus petites. Cette corrélation entre taille et composition explique l'ordre observé de stabilité énergétique, une tendance conforme aux résultats théoriques déjà rapportés pour des nanoparticules [7].

TABLE 4.8 – Les valeurs calculées comprennent la dureté chimique (η), le potentiel chimique (μ), l'indice électrophile (ω), les structures, l'énergie cohésive (E_{coh}), l'énergie du plus haut niveau occupé (E_{HOMO}) et l'énergie du plus bas niveau inoccupé (E_{LUMO}).

Toutes les énergies sont exprimées en électronvolts (eV) [7].

Structures	η	μ	ω	E_{coh}	E_{HOMO}	E_{LUMO}
GQD	1.32	-3.32	7.31	-0.534354	-3.9886	-2.6686
M1-GQD	0.68	-2.24	3.70	-0.519806	-2.5851	-1.9059
M2-GQD	0.99	-2.38	2.85	-0.519826	-2.8821	-1.8868
Ox1-GQD	0.32	-2.73	11.53	-0.522571	-2.8927	-2.5695
Ox2-GQD	0.86	-2.65	4.08	-0.522624	-3.0875	-2.2241
T1-GQD	0.78	-2.87	5.27	-0.519974	-3.2632	-2.481
T2-GQD	1.09	-2.84	3.70	-0.520011	-3.3956	-2.2999

4.3.1.3 Stabilité chimique

Pour approfondir la compréhension du comportement des configurations étudiées, nous avons analysé leur stabilité chimique via les indices globaux de réactivité. La dureté chimique joue un rôle clé dans la description des interactions : une valeur élevée indique une faible polarisabilité, une réactivité moindre et, par conséquent, une stabilité renforcée. Elle est également liée à la largeur du gap entre les orbitales HOMO et LUMO : un gap plus large correspond à une dureté plus élevée [7].

Dans le cadre de notre étude, l'introduction des cycles de Morpholine, Oxazole et Thiazole a engendré une diminution notable de la dureté chimique par rapport au GQD non dopé, comme l'illustre le tableau 4.8. Cette tendance s'explique principalement par la plus grande électronégativité des hétéroatomes introduits, comparée à celle du carbone. Par ailleurs, la variation de la dureté dépend fortement du type d'anneau dopant et de sa position sur la nanostructure. En particulier, les dopages situés sur les bords zigzag ont un impact plus marqué sur la stabilité que ceux placés aux coins en configuration fauteuil,

en raison de la contribution plus importante des atomes situés aux bords zigzag dans les propriétés physiques globales [7].

On remarque également que les nanostructures dopées par l'Oxazole présentent la stabilité la plus faible et la réactivité la plus élevée. Ce phénomène peut s'interpréter à la lumière de la théorie de Hückel, qui suggère que les cycles hétérocycliques à six membres sont généralement plus stables que ceux à cinq membres, notamment en raison des angles de liaison plus ouverts dans les cycles hexagonaux. Toutefois, cette règle s'applique essentiellement lorsque les cycles ne contiennent pas de doubles liaisons exocycliques, un aspect confirmé par diverses études antérieures sur la chimie des cycles pentagonaux et hexagonaux. Pour notre étude, la présence d'une double liaison exocyclique entre l'atome d'oxygène et celui de carbone dans les structures analysées pourrait être à l'origine de la stabilité inférieure des configurations dopées à l'Oxazole, comparées à celles dopées au Thiazole. De plus, les importantes déformations structurales observées à la surface des GQDs dopés à l'Oxazole contribuent également à cette diminution de stabilité [7].

D'autre part, nous avons déterminé l'indice électrophile, qui mesure la tendance d'un système à absorber des électrons et peut être considéré comme une propriété intrinsèque d'un nanomatériau à être électrophile. Ainsi, la nanostructure avec une valeur d'électrophilicité plus élevée sera plus réactive. Lorsque les atomes O, N et S sont utilisés comme dopants, l'indice électrophile subit une diminution considérable, en particulier lorsque le dopage se produit aux coins en configuration fauteuil, ce qui signifie que ces configurations sont moins réactives que le GQD pur. Cependant, la structure Ox1-GQD présente une augmentation remarquable de l'indice électrophile, due au fait que l'anneau hétérocyclique d'Oxazole incorpore un atome d'oxygène, connu pour sa grande électronégativité. Par conséquent, il est plus susceptible d'agir comme un électrophile par rapport au soufre présent dans l'anneau hétérocyclique de Thiazole. Cette distinction explique pourquoi l'indice ω de Ox1-GQD est plus prononcé que celui de T1-GQD [7].

De plus, comme mentionné précédemment, l'interaction entre la faible valeur de la dureté, la forte électronégativité de l'oxygène et la déformation structurale contribue à l'électrophilicité significative observée dans Ox1-GQD par rapport à son homologue thiazolé. Nous pouvons en déduire que Ox1-GQD est le plus réactif chimiquement parmi les structures étudiées. Cela implique diverses caractéristiques favorables à de nombreuses applications possibles, telles que la fabrication de percuteurs ou d'amorces électriques, d'additifs explosifs et de modificateurs de taux de propulsion. De plus, les configurations réactives peuvent être utilisées pour le traitement des eaux usées, l'élimination des contaminants inorganiques ou des polluants organiques [7].

4.3.2 Réponse électronique et comportement optique

4.3.2.1 Analyse des niveaux HOMO-LUMO et distribution des niveaux électroniques

4.3.2.2 Caractéristiques électroniques

Dans cette section, nous examinons les caractéristiques électroniques des GQDs dopés. Nous avons d'abord réalisé des calculs d'énergie à l'état fondamental en utilisant l'approximation GGA-DFT. Pour améliorer la précision des résultats, notamment concernant l'écart d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO, nous avons ensuite recours à l'approximation GW, qui s'appuie sur la théorie des perturbations à plusieurs corps afin de corriger les niveaux d'énergie des quasiparticules [7].

Comme l'illustre le tableau 4.9, les calculs à l'état fondamental réalisés à l'aide de la méthode GGA-DFT montrent que les valeurs du gap HOMO–LUMO sont fortement sensibles au dopage par les cycles Morpholine, Oxazole et Thiazole. En effet, les résultats révèlent une réduction significative de cet écart dans toutes les structures dopées par rapport au GQD non dopé. Cette réduction varie toutefois selon la nature chimique et la position du cycle dopant. Plus précisément, les structures les moins affectées sont Ox2-GQD, M2-GQD et T2-GQD, avec des valeurs d'écart respectives de 0,863 eV, 0,995 eV et 1,095 eV. À l'inverse, les configurations les plus affectées sont Ox1-GQD, M1-GQD et T1-GQD, avec des valeurs respectives de 0,323 eV, 0,682 eV et 0,782 eV [7].

TABLE 4.9 – Les valeurs calculées comprennent : le gap HOMO–LUMO obtenu par GGA-DFT et GW, respectivement E_g^{GGA} et E_g^{GW} ; l'énergie de liaison de l'exciton brillant E_b^X ; le gap optique E_{opt}^X ; la séparation énergétique singulet–triplet ΔE_{S-T}^X ; et le rapport énergétique entre le premier état excité triplet et singulet $\frac{E_{T_1}}{E_{S_1}}$. Toutes les énergies sont exprimées en électronvolts (eV) [7].

Structures	E_g^{GGA}	E_g^{GW}	E_b^X	E_{opt}^X	Δ_{S-T}^X
GQD	1.32	4.28	1.88	2.4	1.62
M1-GQD	0.682	3.588	2.416	1.171	0.880
M2-GQD	0.995	4.041	2.689	1.351	0.090
Ox1-GQD	0.323	3.167	2.770	0.397	0.966
Ox2-GQD	0.863	3.855	2.523	1.331	0.751
T1-GQD	0.782	3.658	2.807	0.850	0.447
T2-GQD	1.095	4.068	2.396	1.671	0.910

Autrement dit, les structures dopées sur les bords zigzag sont plus influencées que celles dopées aux coins de type armchair. Cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs : (i) les bords zigzag des GQDs en forme de diamant comportent des atomes jouant un rôle prépondérant dans la formation du gap H–L ; (ii) les atomes dopants, notamment N, S et O, possèdent une électronégativité plus élevée que celle du carbone, leur permettant d'attirer les électrons et ainsi de réduire l'écart ; (iii) les états de bord localisés au centre des bords zigzag sont spécifiques à ces structures et n'existent pas dans les configurations armchair, ce qui contribue à maintenir un écart H–L plus faible [7].

Il est à noter que la structure dopée par l'Oxazole présente systématiquement la plus faible valeur du H–L. Cela s'explique par la forte électronégativité de l'atome d'oxygène, comparée à celle du soufre, de l'azote et du carbone. De plus, les distorsions structurales observées dans cette nanostructure contribuent également à la réduction du gap H–L. Cette évolution rejoint les conclusions d'études antérieures sur les nanoflakes de graphène, qui mettent en lumière l'impact des modifications de bord et des déformations structurales sur leurs propriétés électroniques et optiques [7].

Un autre facteur déterminant dans la réduction de l'écart énergétique est l'hybridation des orbitales frontières : une hybridation plus prononcée entraîne une diminution plus importante de l'écart H–L. Le dopage par des hétéroatomes introduit de nouvelles orbitales

atomiques, dont les états électroniques peuvent interagir avec les orbitales moléculaires existantes, entraînant la formation de nouvelles orbitales hybrides dans le nanomatériau [7].

Afin d'approfondir l'analyse du comportement électronique des différentes configurations, nous avons examiné la distribution spatiale de la densité électronique associée aux niveaux HOMO et LUMO, aussi bien pour les structures dopées que pour la structure de référence, comme le montre la figure 4.18 [7].

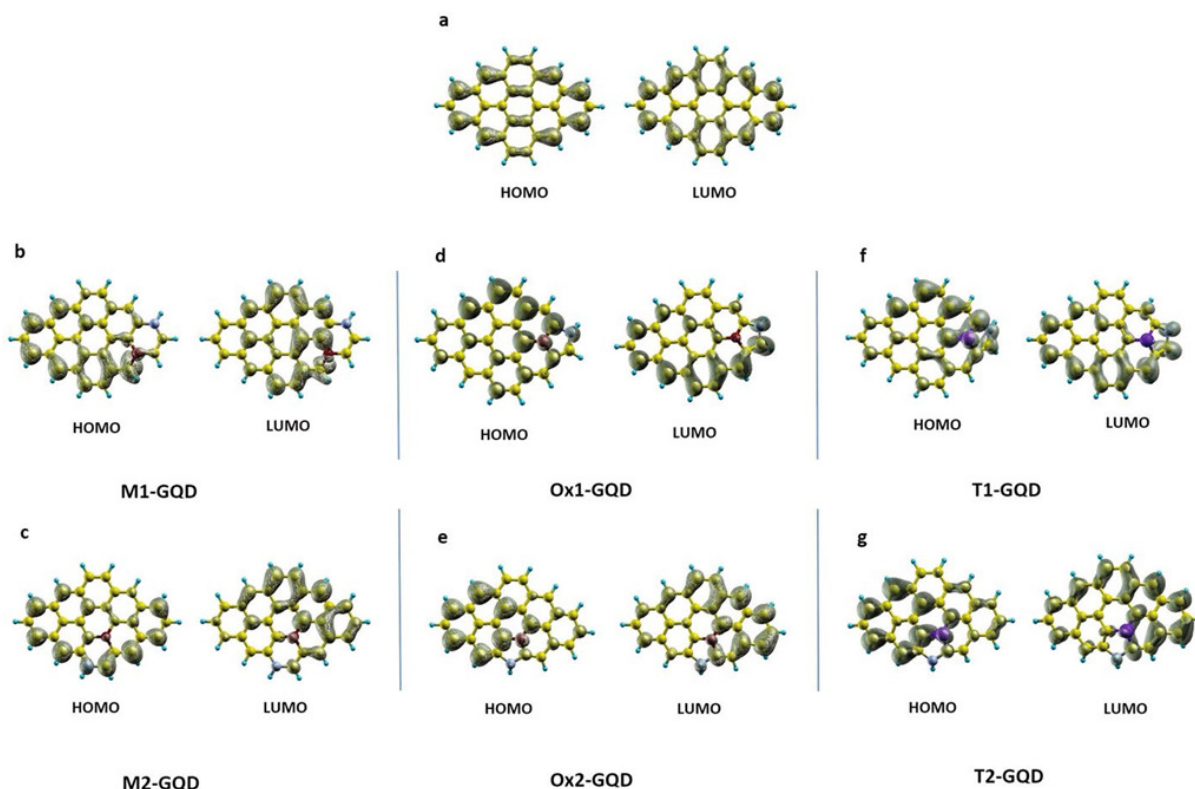


FIGURE 4.18 – Distribution de la densité de charge des niveaux HOMO et LUMO des GQDs purs et dopés [7].

L'examen des distributions de charge montre une concentration accrue de la densité au niveau des orbitales frontières, ainsi qu'une perte de régularité dans leur répartition spatiale après dopage. Ce type de réorganisation électronique est comparable à celui observé dans certaines boîtes quantiques de graphène modifiées par des fonctions oxygénées, suggérant une perturbation locale induite par les hétérocycles ajoutés [7].

Dans toutes les structures examinées, les orbitales HOMO et LUMO se concentrent principalement le long des bords zigzag et aux coins armchair. Une partie de la densité électronique est également répartie sur l'ensemble du réseau. Bien que la majorité de cette densité provienne des atomes de carbone, une contribution partielle mais significative des hétéroatomes dopants est aussi observée, variant selon le type et la position du dopage [7]. Plus précisément, pour la configuration Ox1, les atomes d'oxygène et d'azote contribuent simultanément aux orbitales HOMO et LUMO, ce qui explique la forte réduction du gap H-L. Ensuite, une compétition s'installe entre les structures M1 et T1. Pour Ox1, la contribution provient essentiellement de l'oxygène. En revanche, dans la configuration T1, les atomes de soufre et d'azote contribuent à l'HOMO, tandis que seule l'azote participe à la LUMO. Le gap H-L de T1 reste supérieur à celui de M1, en raison de la plus forte

électronégativité de l'oxygène [7].

L'étude des effets du dopage aux coins armchair révèle que la configuration Ox2 présente une diminution significative de l'écart HOMO–LUMO, attribuable à une interaction renforcée des atomes d'oxygène et d'azote avec ces niveaux électroniques. En revanche, dans le cas de T2, la contribution principale à l'HOMO provient du soufre seul, tandis que la LUMO résulte d'une participation combinée du soufre et de l'azote. Cette répartition entraîne une influence plus modérée du dopage sur les propriétés électroniques globales de la structure [7].

L'analyse des densités électroniques montre que la présence des hétéroatomes favorise une hybridation orbitale accrue, en particulier autour des sites de substitution. Cette augmentation de l'hybridation contribue à la réduction du gap HOMO–LUMO, en accord avec des travaux antérieurs portant sur les GQDs fonctionnalisés par des groupes oxygénés [7]. L'approche GGA-DFT nous a permis de caractériser efficacement le comportement électronique des structures étudiées. Cependant, les applications en optoélectronique exigent une précision accrue, justifiant l'utilisation de l'approximation GW. L'inclusion des effets à plusieurs corps a conduit à une augmentation significative des écarts d'énergie par rapport aux résultats GGA-DFT, comme l'indique le tableau 4.9. La valeur maximale obtenue est de 4,068 eV pour T1-GQD, tandis que la valeur minimale est de 3,16 eV pour Ox1-GQD, respectant le même ordre que celui observé avec GGA-DFT. Les corrections de quasiparticules varient entre 2,84 et 3,046 eV, reflétant l'influence notable des interactions électron–électron. Des résultats similaires ont été rapportés pour des DSG-QDs fonctionnalisés aux bords par des groupes COOH, CH₃ et OH (2,72 eV, 2,82 eV et 2,86 eV, respectivement) [7].

4.3.2.3 Spectre d'absorption

Afin de mettre en évidence d'autres applications potentielles des GQDs dopés par des hétérocycles, il est essentiel d'étudier leurs propriétés optiques. La figure 4.19 illustre les spectres d'absorption optique de la structure pure ainsi que des structures dopées, obtenus en utilisant l'approximation GW couplée à l'équation de Bethe–Salpeter (BSE), tenant compte des effets excitoniques. Il convient de noter que le premier pic d'absorption de la structure GQD originale est situé à une énergie de 2,4 eV, très proche de celle obtenue expérimentalement à 2,47 eV. Un examen attentif des spectres d'absorption tracés permet d'observer un décalage vers le rouge du premier pic pour toutes les structures dopées par des hétérocycles. Cela indique une diminution notable du gap optique, phénomène expliqué par le fait que le dopage peut modifier de manière significative la densité de porteurs de charge dans un semi-conducteur. Plus précisément, l'introduction d'accepteurs (tels que les atomes d'O, N ou S) crée des trous dans les orbitales occupées. Ces porteurs de charge supplémentaires peuvent renforcer l'absorption du matériau et réduire l'énergie nécessaire aux transitions électroniques, diminuant ainsi le gap optique [7].

L'examen détaillé des spectres d'absorption met en évidence l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques dans les structures dopées, absentes dans les GQDs vierges. Ces nouvelles signatures spectrales sont liées à la réduction de la séparation énergétique entre les états frontières (HOMO et LUMO), conséquence directe de la modification chimique induite à la surface. Cette diminution de l'écart énergétique entre les orbitales frontières étend la capacité d'absorption des GQDs vers des régions plus larges du spectre, en particulier dans le domaine visible et proche infrarouge [7].

Par ailleurs, l'influence du dopage ne se limite pas aux effets électroniques. Les propriétés optiques sont également sensibles aux contraintes géométriques générées par la taille

des dopants. Lorsque des atomes de dimensions différentes du carbone sont insérés, ils peuvent induire des distorsions locales, affectant l'équilibre structural et le confinement des porteurs de charge. De telles perturbations entraînent une redistribution des niveaux énergétiques, modifiant ainsi le profil d'absorption du nanomatériau [7].

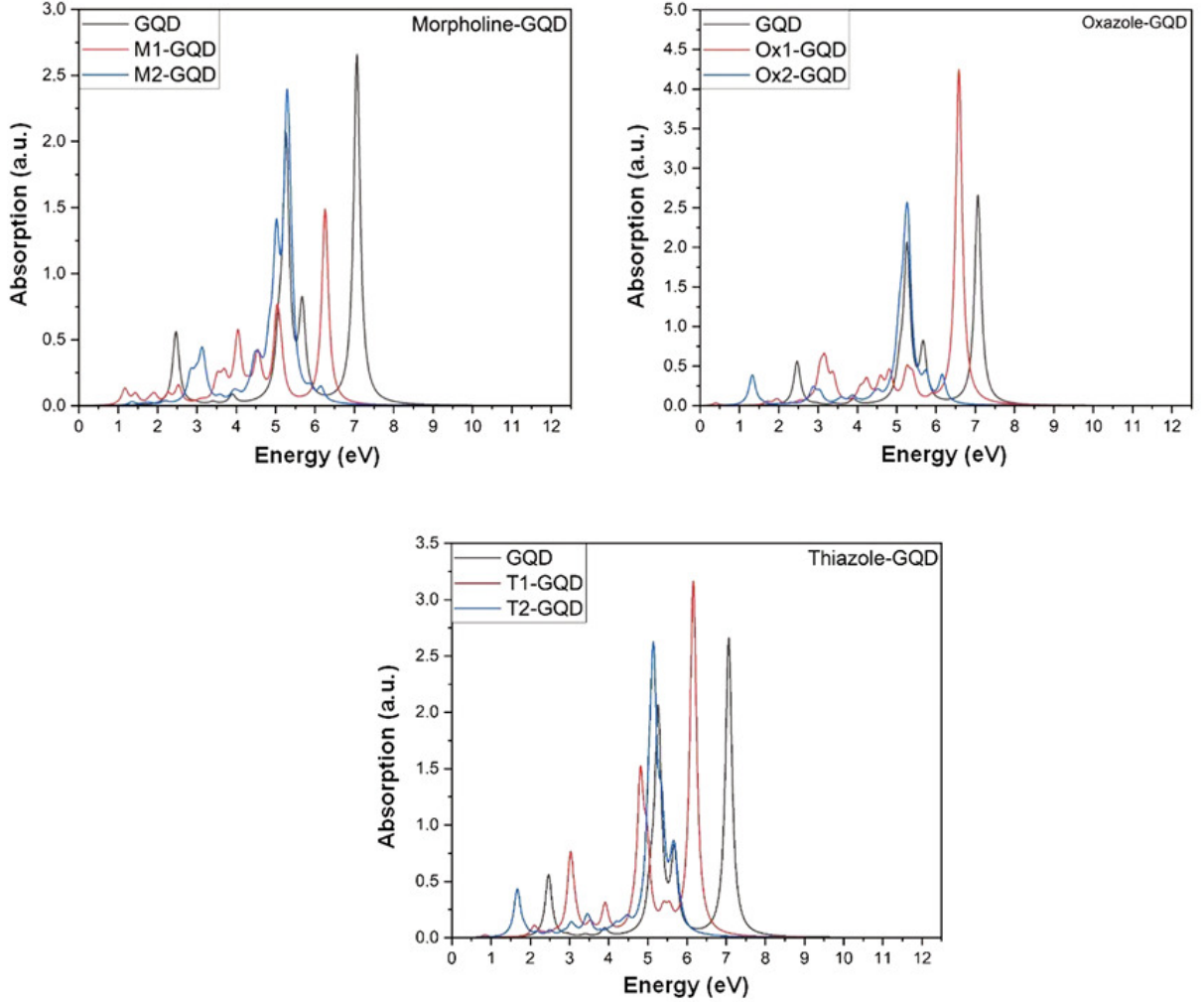


FIGURE 4.19 – Spectres d'absorption optique des GQDs purs et dopés calculés avec la méthode GW+BSE [7].

Par ailleurs, et de manière similaire aux résultats précédents, les structures dopées aux bords zigzag présentent le gap optique le plus affecté, contrairement aux configurations dopées sur les bords armchair. Les T2-GQDs sont les structures les moins affectées tandis que les Ox1-GQDs montrent le plus faible gap optique. Les valeurs obtenues pour le gap optique varient entre 1,72 et 0,85 eV, traduisant des propriétés optiques remarquables. En effet, toutes les structures présentent une absorption dans la gamme infrarouge, propriété importante pour les matériaux destinés aux dispositifs photovoltaïques et au diagnostic en nanomédecine [7].

4.3.2.4 Effets excitoniques et leur influence sur les propriétés optiques

Il convient de noter que les résultats optiques, listés dans le tableau 4.18, y compris les courbes d'absorption et l'énergie de liaison des excitons, ne dépendent pas de la

direction de polarisation de la lumière. Ainsi, nous ne présentons que les résultats correspondant à la direction X, en bon accord avec ceux obtenus pour des structures de taille similaire. Les valeurs obtenues pour l'énergie de liaison du premier exciton E_X^b sont plus élevées que celles du GQD pur, ce qui signifie que nos GQDs dopés favorisent une recombinaison efficace des excitons, conduisant à une émission lumineuse plus intense et plus performante. Ces propriétés sont avantageuses pour la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs). De plus, une énergie de liaison élevée des excitons peut être bénéfique pour la réalisation de lasers à semi-conducteurs, en permettant une inversion de population plus efficace et un courant seuil plus faible, aboutissant à un fonctionnement laser plus performant et moins énergivore [7].

L'augmentation de E_X^b peut s'expliquer par : (i) le faible effet d'écran généré par les atomes dopants ainsi que par le confinement quantique important. (i) Ce confinement spatial renforcé favorise une interaction plus intense entre l'électron et le trou, augmentant ainsi l'énergie de liaison excitonique ; (ii) la répartition asymétrique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO à la surface de la nanostructure, où les électrons se concentrent préférentiellement autour des atomes dopants. Cette localisation accrue favorise un recouvrement plus important entre l'électron et le trou, intensifiant leur interaction et résultant en des énergies de liaison excitonique plus élevées pour le premier exciton [7].

Afin de prévoir les mécanismes photophysiques susceptibles d'intervenir dans les nanostructures dopées, nous avons calculé le décalage énergétique entre les états singulet et triplet (ΔX_{S-T}), dont les résultats sont présentés dans le tableau 4.18. L'introduction de cycles hétéroatomiques modifie les propriétés photophysiques du GQD initial, comme en témoignent les variations des valeurs de ΔX_{S-T} . Ce dernier diminue, oscillant entre 0,09 et 0,96eV pour les structures dopées, alors qu'il atteint 1,62eV pour la structure non modifiée [7].

On distingue ainsi deux groupes de valeurs : les ΔX_{S-T} inférieures à 0,37eV, favorables à la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF). La structure M2-GQD illustre ce cas avec la plus faible valeur mesurée (0,09eV), lui conférant une capacité de conversion énergétique proche de 100. Les autres structures, avec des ΔX_{S-T} situés entre 0,5 et 1 eV, correspondent à des phénomènes de fluorescence ou de phosphorescence. En comparaison avec d'autres matériaux à base de carbone ou de silicium (tels que Si15C15H14, Si30H14 et sa version fonctionnalisée par COOH), les GQDs étudiés affichent une séparation singulet-triplet plus prononcée, ce qui suggère un rendement quantique de photoluminescence supérieur, promettant un potentiel accru pour des applications optoélectroniques avancées [7].

4.3.3 Domaines d'applications

4.3.3.1 Diodes électroluminescentes organiques

Les chercheurs ont fonctionnalisé les GQDs en attachant de manière covalente le bleu de méthylène (MB) au niveau du groupe carboxyle, formant ainsi un composite MB-GQD. Ce composite a ensuite été mélangé à différentes concentrations avec le poly(2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène) (MEH-PPV), et ses propriétés optiques ont été étudiées dans des conditions optimisées. Les tensions de démarrage ont été réduites d'environ 6 V pour le MEH-PPV pur à environ 4 V en présence de 1 % en poids de MB-GQD. Les spectres de fluorescence des MB-GQDs ont montré un pic net à 525 nm, décalé vers le rouge par rapport à la luminescence des GQDs seuls (430 nm), ce qui indique la formation du complexe, étant donné que le MB ne présente pas de fluorescence signifi-

tive [227, 286].

Des chercheurs [286] ont également observé une intensification de la fluorescence en incorporant des MB-GQDs dans le polymère MEH-PPV. Ils ont suggéré que la présence des MB-GQDs améliore le mécanisme d'injection de charge, expliquant ainsi la réduction de la tension de démarrage observée.

Par ailleurs, des GQDs ont été conçus pour émettre des longueurs d'onde indépendantes de leur taille, prouvant leur capacité à convertir la lumière bleue en lumière blanche. Cette propriété repose sur les caractéristiques électroniques étendues et spécifiques des GQDs. Ces nanomatériaux ont été utilisés dans des diodes électroluminescentes commerciales émettant de la lumière bleue, ce qui a permis de réduire son intensité et de générer un large pic spectral à 510 nm.

Dans une autre étude [288], une diode électroluminescente émettant une lumière blanche a été développée en utilisant un composite GQD–agar appliqué sur une LED bleue commerciale. Le composite a été obtenu en mélangeant des flocons d'agar à une solution de GQDs synthétisés par pyrolyse assistée par micro-ondes [287]. Les coordonnées de chromaticité CIE de la diode recouverte étaient (0,33, 0,38), traduisant une efficacité de conversion lumineuse de 61 % et une stabilité de couleur dépassant 100 heures.

Enfin, une publication récente [289] a signalé une amélioration notable des performances de LED blanches à base de GQDs, atteignant une luminance de 798 cd/m² grâce à l'utilisation de nanoparticules de ZnO revêtues de GQDs.

4.3.3.2 Piles à combustible

Dans une étude récente [290], des scientifiques ont étudié l'utilisation des GQDs dans les piles à combustible, en particulier pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). Les GQDs dopés à l'azote (N-GQDs) se sont révélés efficaces dans ce rôle, notamment dans les piles à membrane échangeuse de protons (PEM), où la réduction de l'oxygène est lente au niveau de la cathode.

Puisque les catalyseurs à base de platine utilisés dans les PEM sont coûteux, les N-GQDs représentent une alternative moins onéreuse et plus facile à produire. Les résultats montrent que les N-GQDs déposés sur un film de graphène présentent une activité catalytique comparable à celle des catalyseurs commerciaux à base de platine pour l'ORR.

4.3.3.3 Photovoltaïque

Le domaine photovoltaïque constitue l'un des champs d'application les plus prometteurs pour les GQDs. Grâce aux propriétés électriques remarquables du graphène et à sa capacité à absorber efficacement la lumière, les GQDs s'imposent comme des matériaux pertinents pour les cellules solaires.

Des études [291] ont mis en évidence une modification des propriétés photoélectriques des GQDs colloïdaux selon leur organisation sur des surfaces polaires. En contrôlant l'orientation moléculaire des GQDs déposés sur des substrats d'eau et de mica, les chercheurs ont analysé l'impact de cette disposition sur leurs performances photovoltaïques. L'agencement moléculaire dépendait des interactions entre les molécules d'eau et les GQDs, influençant ainsi leurs propriétés d'absorption et d'injection de charge.

Trois types de GQDs ont été élaborés avec des concentrations variées en acides carboxyliques, différentes longueurs de chaînes alkyles et des groupements phényles substitués en positions 2, 4 et 6 [292]. Les chaînes alkyles ont été introduites de façon stratégique pour éviter l'agglomération des GQDs, formant une couche tridimensionnelle autour du noyau

de graphène, ce qui améliore le transport des charges photo-induites.

Les GQDs ont été largement étudiés dans le cadre des cellules solaires sensibilisées par colorants (DSSCs). Un dispositif DSSC typique comprend une photoanode, souvent composée de TiO_2 , un électrolyte, et une contre-électrode en platine [293]. Les GQDs peuvent agir comme agents sensibilisateurs à la surface de la photoanode [293, 294] ou comme composants actifs dans les contre-électrodes [295]. Leurs propriétés — bande interdite modulable, haute mobilité électronique, grande surface spécifique et rendement quantique élevé — en font des matériaux idéaux pour améliorer l'efficacité des DSSCs.

Des GQDs composés de 168 atomes de carbone ont été développés à cet effet [296], affichant une absorbance maximale à 591 nm et un coefficient d'absorption molaire environ dix fois supérieur à celui des complexes métalliques classiques. Les niveaux HOMO et LUMO ont été évalués respectivement à 5,3 eV et 3,8 eV, rendant les GQDs compatibles avec les bandes de conduction du TiO_2 et le potentiel redox du couple I_3^-/I^- , confirmant leur capacité à sensibiliser efficacement la photoanode.

Les mesures ont révélé une tension de circuit ouvert de 0,48 V, avec des marges d'amélioration possibles via une optimisation de la chimie de surface et une meilleure affinité avec les surfaces de TiO_2 [296].

Par ailleurs, des photoélectrocatalyseurs à base de réseaux de nanotubes de TiO_2 dopés par des GQDs ont été développés [293]. Ces réseaux ont été choisis pour leur photoconductivité de type n, leur surface interne élevée et leur bonne stabilité chimique. Les GQDs ont été incorporés soit par remplissage sous vide, soit par méthode électrophorétique, cette dernière donnant de meilleurs résultats en matière d'adhésion.

Les hétérojonctions GQD–TNA ont présenté une activité photoélectrochimique supérieure à celle des nanotubes seuls, et même comparable à celle de réseaux fonctionnalisés au CdS. L'excitation lumineuse des GQDs entraîne un transfert d'électrons vers le TiO_2 , générant des trous réactifs capables d'oxyder l'eau en radicaux OH, lesquels dégradent les polluants organiques en CO_2 et H_2O , démontrant ainsi leur intérêt dans le traitement des eaux usées.

Une autre étude [293] a mis en œuvre des GQDs luminescents verts associés au poly(3-hexylthiophène) (P_3HT) pour former un polymère à hétérojonction en vrac. L'intégration des GQDs dans la couche active P_3HT a permis une augmentation de la tension de circuit ouvert à 0,67 V et une efficacité de conversion de 1,28 %, grâce à la haute mobilité électronique des GQDs.

La figure 4.20 présente l'intégration des GQDs dans les cellules photovoltaïques à base de TiO_2 nanocristallin. La partie (a) montre le spectre d'absorption en solution. La partie (b) compare les niveaux d'énergie HOMO–LUMO des GQDs à ceux du TiO_2 et au couple redox. La partie (c) illustre les performances électriques en condition éclairée et en obscurité, validant leur rôle de sensibilisateur.

Enfin, une cellule solaire solide intégrant des GQDs et des nanofils de ZnO a été développée [300]. Les GQDs, synthétisés par une méthode top-down, ont été déposés par centrifugation sur des nanofils de ZnO croissant sur un substrat d'oxyde d'aluminium dopé au zinc (AZO). Une couche de transport de trous à base de TPD a été déposée (60–70 nm), puis recouverte d'une électrode d'or. Des analyses spectroscopiques et photovoltaïques ont montré un transfert de charge efficace entre les GQDs et les nanofils de ZnO, avec une tension à vide atteignant 0,8 V sans étapes d'optimisation supplémentaires.

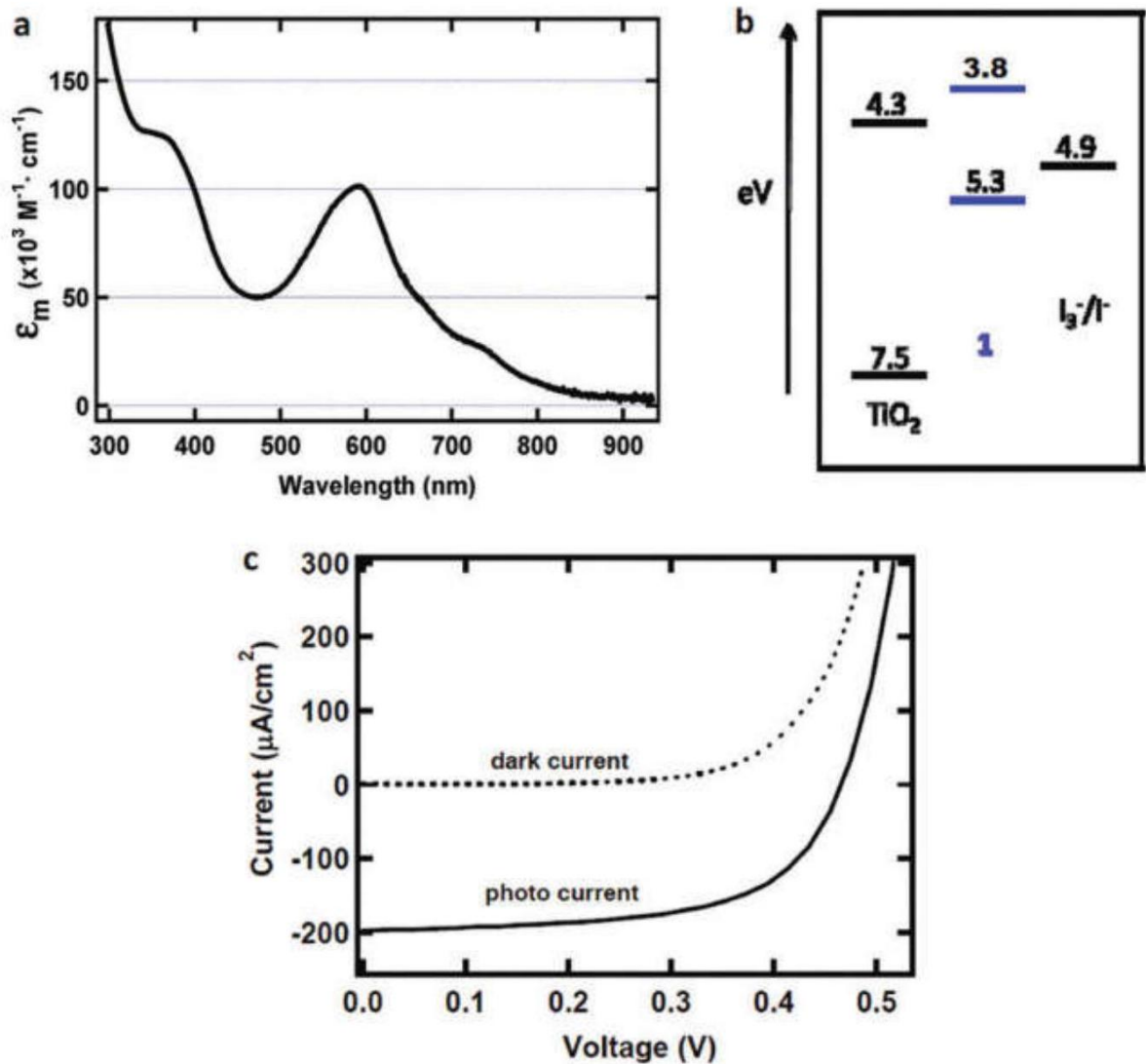


FIGURE 4.20 – Spectre d’absorption des GQDs employés comme agents sensibilisateurs dans les cellules solaires nanocristallines [296].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une analyse approfondie de l’ingénierie des propriétés des GQDs à travers deux approches distinctes de dopage, en vue d’explorer leur potentiel dans diverses applications technologiques. Nous avons d’abord introduit le graphène et ses dérivés structuraux, en mettant l’accent sur les caractéristiques des nanorubans ainsi que sur les différentes méthodes de synthèse des GQDs. Ces éléments ont servi de fondement à la compréhension des effets du dopage sur ces nanostructures.

La première contribution a porté sur le dopage atomique par des éléments légers (B, N, P, O, S) dans des structures de type DSGQDs. Les résultats ont mis en évidence une forte dépendance des propriétés électroniques et optiques vis-à-vis de la nature et de la position des atomes dopants. Un comportement optoélectronique amélioré a notamment été observé pour les structures dopées en bordure avec des atomes d’azote, de phosphore et d’oxygène, traduisant une plus grande réactivité chimique et une plus faible dureté électronique, deux facteurs clés pour les applications en photonique et en photovoltaïque.

Dans un second temps, notre étude s'est orientée vers une stratégie de dopage moléculaire basée sur l'incorporation d'anneaux hétérocycliques (Morpholine, Oxazole, Thiazole) à la surface des GQDs. Cette approche a révélé des effets structuraux et électroniques significatifs, tels qu'une réduction de l'écart HOMO–LUMO, une augmentation de l'énergie de liaison du premier exciton, ainsi qu'une diminution de l'écart singulet–triplet, renforçant ainsi les processus d'émission lumineuse. Les codopages (N,O) et (S,N) se sont révélés particulièrement prometteurs dans ce contexte.

Enfin, nous avons identifié plusieurs domaines d'application des GQDs dopés, notamment dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les piles à combustible, et les dispositifs photovoltaïques. Ces résultats démontrent que la fonctionnalisation des GQDs, qu'elle soit atomique ou moléculaire, constitue un levier stratégique pour ajuster leurs propriétés et les adapter à des applications avancées dans les domaines de l'énergie et de l'optoélectronique.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'est concentrée sur l'exploration des caractéristiques électroniques et optiques des nanomatériaux, en mettant l'accent sur les GQDs. À travers trois chapitres et deux contributions spécifiques, nous avons examiné les méthodes théoriques utilisées pour modéliser ces matériaux, les effets des excitons sur leurs réponses optiques, et les particularités des GQDs qui les rendent attractifs pour diverses applications technologiques. D'abord, nous avons analysé les approches théoriques qui décrivent les matériaux à l'échelle quantique. Pour résoudre l'équation de Schrödinger de manière plus simple, nous avons utilisé des approximations comme celle de Born-Oppenheimer et la méthode de Hartree-Fock. Toutefois, ces modèles présentent certaines limites, notamment en ce qui concerne les interactions électroniques, ce qui conduit à l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En outre, afin d'améliorer la précision des résultats, nous avons examiné l'approximation GW qui permet de mieux représenter les interactions électroniques et d'affiner les calculs énergétiques. Nous avons ensuite étudié l'impact des excitons et les mécanismes de photoluminescence dans les nanomatériaux semiconducteurs. L'application de l'équation de Bethe-Salpeter s'est révélée plus efficace que la DFT pour décrire les états excités et les interactions entre électrons et trous. Nous avons également analysé les transitions électroniques liées aux processus d'émission de lumière, en mettant l'accent sur les états singulet et triplet, illustrés par le diagramme de Jablonski. Cette recherche est essentielle pour optimiser les performances des dispositifs optoélectroniques.

Finalement, notre projet a porté sur les GQDs, dont les propriétés varient largement selon la taille et la structure. Nous avons examiné les différentes méthodes de fabrication, qu'elles soient descendantes ou ascendantes, tout en soulignant l'impact de divers facteurs significatifs comme les défauts, la structure des bords et le dopage chimique. Ces éléments influencent directement les caractéristiques électroniques et optiques des GQDs, leur offrant un potentiel énorme pour de nombreuses applications, allant de la bioimagerie aux cellules photovoltaïques et aux capteurs optiques.

Dans le cadre de notre étude, nous avons analysé en profondeur comment le dopage peut améliorer les propriétés des GQDs. Notre première contribution porte sur les GQDs en forme de diamant (DSGQDs), nous avons exploré de quelle manière les hétéroatomes (N, B, O, P, S) impactent leurs performances optoélectroniques, particulièrement dans le domaine de l'énergie solaire. Cependant, la deuxième contribution a porté sur l'introduction d'anneaux contenant des hétéroatomes (Morpholone, Oxazole, Thiazole) dans la structure des GQDs, en appliquant des méthodes de DFT et de perturbation à plusieurs corps permet de comprendre comment ces modifications influencent leurs propriétés électroniques et optiques.

En conclusion, cette recherche permet d'approfondir notre connaissance des mécanismes fondamentaux qui influencent les nanomatériaux et propose des pistes d'amélioration pour les GQDs dans des applications avancées. Ces études ouvrent la voie à des développements futurs, en envisageant d'autres types de dopage et en peaufinant les techniques de production pour maximiser le potentiel des GQDs dans les technologies optoélectroniques et photovoltaïques de l'avenir.

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. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano letters*, **8** (2008) 902-907.
- [3] A. E. E. Galashev and O. R. Rakhmanova, Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials, *Physics*, **57** (2014) 970.
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, **321** (2008) 385–388.
- [5] R.R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, **320** (2008) 1308–1308.
- [6] Y. El Haddad, H. Ouarrad, and L. B. Drissi, Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots, *RSC Advances*, **14** (2024) 12639-12649.
- [7] Y. El Haddad, H. Ouarrad, and L. B. Drissi, Underlying mechanism of hetero-ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications, *Optical and Quantum Electronics*, **56** (2024) 966.
- [8] H. Ouarrad, F. Z. Ramadan, and L. B. Drissi, Engineering silicon-carbide quantum dots for third generation photovoltaic cells, *Optics Express*, **28** (2020) 36656-36667.
- [9] L. B. Drissi, et al., Graphene and silicene quantum dots for nanomedical diagnostics, *RSC Advances*, **10.2** (2020) 801-811.
- [10] S. E. Lowe and Y. L. Zhong, Challenges of Industrial-Scale Graphene Oxide Production, *Graphene Oxide : Fundamentals and Applications*, (2016) 410-431.
- [11] Y. L. Zhong, et al., Scalable production of graphene via wet chemistry : progress and challenges, *Materials Today*, **18** (2015) 73-78.
- [12] C. M. Nolen, et al., High-throughput large-area automated identification and quality control of graphene and few-layer graphene films, *ACS Nano*, **5** (2011) 914-922.
- [13] F. Bonaccorso, et al., Graphene photonics and optoelectronics, *Nature Photonics*, **4** (2010) 611-622.
- [14] B. Sensale-Rodriguez, Graphene-based optoelectronics, *Journal of Lightwave Technology*, **33** (2015) 1100-1108.
- [15] X. Wang, et al., Heteroatom-doped graphene materials : syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, **43** (2014) 7067-7098.
- [16] N. Liu, et al., Graphene synthesis : method, exfoliation mechanism and large-scale production, *Crystals*, **12** (2021) 25.

- [17] Y. Li and C. Nitin, Progress in large-scale production of graphene. Part 1 : chemical methods, *JOM*, **67** (2015) 34-43.
- [18] T. Kuila, et al., Chemical functionalization of graphene and its applications, *Progress in Materials Science*, **57** (2012) 1061-1105.
- [19] A. K. Sood, et al., Review of graphene technology and its applications for electronic devices, London, UK : InTech, 2015.
- [20] P. Avouris and X. Fengnian, Graphene applications in electronics and photonics, *MRS Bulletin*, **37** (2012) 1225-1234.
- [21] Y. Yano, et al., A quest for structurally uniform graphene nanoribbons : synthesis, properties, and applications, *The Journal of Organic Chemistry*, **85** (2019) 4-33.
- [22] S. Nanda, G. Atirek, and K. D. Rajendra, Synthesis, properties and applications of graphene oxide : An overview, *World Scientific News*, **143** (2020) 17-27.
- [23] H. Ouarrad, Contribution à l'étude des boîtes quantiques et leurs applications en photovoltaïque et nanomédecine, (2021).
- [24] Y. Li, et al., Electronic and optical properties of graphene quantum dots : the role of many-body effects, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 4983-4989.
- [25] N. Nesakumar, S. Soorya, and A. Subbiah, Graphene quantum dots : synthesis, properties, and applications to the development of optical and electrochemical sensors for chemical sensing, *Microchimica Acta*, **189** (2022) 258.
- [26] S. H. Choi, Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **50** (2017) 103002.
- [27] J. R. Seibert, et al., Infusion of graphene quantum dots to modulate thermal conductivity and dynamic mechanical properties of polymers, *Polymer*, **185** (2019) 121988.
- [28] F. Sedaghat and F. Yousefi, Synthesizes, characterization, measurements and modeling thermal conductivity and viscosity of graphene quantum dots nanofluids, *Journal of Molecular Liquids*, **278** (2019) 299-308.
- [29] Z. Jin, et al., Graphene, graphene quantum dots and their applications in optoelectronics, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **20** (2015) 439-453.
- [30] C. Zhao, et al., Synthesis of graphene quantum dots and their applications in drug delivery, *Journal of Nanobiotechnology*, **18** (2020) 1-32.
- [31] W. Chen, et al., Synthesis and applications of graphene quantum dots : a review, *Nanotechnology Reviews*, **7** (2018) 157-185.
- [32] 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) 7461-7467.
- [33] 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.
- [34] L. Hedin, *Phys. Rev.*, **139A** (1965) 796-823.
- [35] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [36] L. Reining, 10 Linear Response and More : The Bethe-Salpeter Equation, *Quantum Materials : Experiments and Theory*, (2011).

- [37] 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.
- [38] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 2021.
- [39] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927).
- [40] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24** (1928) 89.
- [41] V. Fock, *Z. Phys.*, **61** (1930) 126.
- [42] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23** (1927) 542–548.
- [43] C. Trindle and D. Shillady, *Electronic Structure Modeling : Connections Between Theory and Software*, 2008.
- [44] R. Martin and R. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, 2004.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, **136** (1964).
- [46] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, **140** (1965) A1133–A1138.
- [47] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [48] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters*, **45** (1980) 566–569.
- [49] 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.
- [50] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, **98** (1993) 5648–5652.
- [51] F. Nogueira, C. Alberto, and M. A. Marques, A tutorial on density functional theory, in *A Primer in Density Functional Theory*, (2003) 218–256.
- [52] Y. Saad, J. R. Chelikowsky, and S. M. Shontz, Numerical methods for electronic structure calculations of materials, *SIAM Review*, **52** (2010) 3–54.
- [53] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, Finite-difference-pseudopotential method : Electronic structure calculations without a basis, *Physical Review Letters*, **72** (1994) 1240.
- [54] T. L. Beck, Real-space mesh techniques in density-functional theory, *Reviews of Modern Physics*, **72** (2000) 1041.
- [55] K. Capelle, A bird’s-eye view of density-functional theory, *Brazilian Journal of Physics*, **36** (2006) 1318–1343.
- [56] J. Ihm, et al., Momentum-space formalism for the total energy of solids, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **12** (1979) 4409.
- [57] S. F. Boys, Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **200** (1950) 542–554.
- [58] H. Taketa, et al., Gaussian-expansion methods for molecular integrals, *Journal of the Physical Society of Japan*, **21** (1966) 2313–2324.

- [59] P. M. Gill, Molecular integrals over gaussian basis functions, in *Advances in Quantum Chemistry*, **25**, Academic Press, (1994) 141-205.
- [60] S. Mohr, et al., Daubechies wavelets for linear scaling density functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, **140** (2014).
- [61] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B*, **12** (1975) 3060.
- [62] M. Weinert, et al., FLAPW : applications and implementations, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **21.8** (2009) 084201.
- [63] X. Gonze, et al., ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties, *Computer Physics Communications*, **180** (2009) 2582-2615.
- [64] 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.
- [65] P. Mavropoulos and N. Papanikolaou, *Computational Nanoscience*, **31** (2006) 131-158.
- [66] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh, and P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter : A Theoretical and Computational Treatise*, Springer Science and Business Media, (Vol. 147), (2006).
- [67] P. Mavropoulos and N. Papanikolaou, *Computational Nanoscience*, **31** (2006) 131-158.
- [68] B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **79** (1950) 469.
- [69] L. Hedin and S. Lundquist, *J. Phys. C : Solid State Phys*, **4** (1970) 2064.
- [70] C. Friedrich and A. Schindlmayr, *NIC Series*, **31** (2006) 335.
- [71] X. Blase, I. Duchemin, and D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, **47** (2018) 1022-1043.
- [72] L. Hedin, *Physical Review*, **139**(3A) (1965) A796.
- [73] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Physical Review B*, **34**(8) (1986) 5390.
- [74] E. Maggio and G. Kresse, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **13**(10) (2017) 4765-4778.
- [75] J. Bisquert, *The Physics of Solar Cells*, CRC Press, Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, [2018], 2017.
- [76] 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.
- [77] S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry*, **79** (2007) 293-465.
- [78] G. G. Stokes, XXX. On the change of refrangibility of light, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **142** (1852) 463-562.
- [79] 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.
- [80] J. L. F. J. Faria, M. P. Mariette, and J. Faria, *Catalysis from Theory to Application : An Integrated Course*, Imprensa da Universidade de Coimbra/Coimbra University Press, 2008.

- [81] D. Frackowiak, The Jablonski diagram, *Journal of Photochemistry and Photobiology B : Biology*, **2** (1988) 399.
- [82] H. H. Jaffe and A. L. Miller, The fates of electronic excitation energy, *Journal of Chemical Education*, **43** (1966) 469.
- [83] E. B. Priestley and A. Haug, Phosphorescence Spectrum of Pure Crystalline Naphthalene, *The Journal of Chemical Physics*, **49** (1968) 622–629.
- [84] 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.
- [85] S. B. Salk, *Graphène et matériaux 2D : techniques de transfert, fabrication d'hétérostructures et applications*, Diss. Université de Lille, 2020.
- [86] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review*, **71** (1947) 622.
- [87] J. Schneider, *Electronic properties of graphite*, Diss. Grenoble ; Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2010.
- [88] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review*, **71** (1947) 622.
- [89] A. Cresti, et al., Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials, *Nano Research*, **1** (2008) 361-394.
- [90] S. Das Sarma, E. H. Hwang, and E. Rossi, Theory of carrier transport in bilayer graphene, *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, **81** (2010) 161407.
- [91] J. M. Poumirol, *Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses*, Diss. INSA de Toulouse, 2011.
- [92] Y. Ahmad, et al., Enhanced performances in primary lithium batteries of fluorinated carbon nanofibers through static fluorination, *Electrochimica Acta*, **114** (2013) 142-151.
- [93] M. Dubois, et al., Tuning the discharge potential of fluorinated carbon used as electrode in primary lithium battery, *Electrochimica Acta*, **59** (2012) 485-491.
- [94] C. Delabarre, et al., Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries, *Carbon*, **44** (2006) 2543-2548.
- [95] J. Giraudet, et al., Comparative performances for primary lithium batteries of some covalent and semi-covalent graphite fluorides, *Journal of Power Sources*, **158** (2006) 1365-1372.
- [96] R. Yazami, et al., Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries, *Electrochemistry Communications*, **9** (2007) 1850-1855.
- [97] D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, P. H. Holloway, (2010), Quantum dots and their multimodal applications : a review. *Materials*, **3**(4), 2260-2345.
- [98] Y. Masumoto, and T. Takagahara, (2013), Semiconductor quantum dots : physics, spectroscopy and applications. Springer Science Business Media.
- [99] G. Liu, Y. Dong, X. Zhang, 2D phosphorene nanosheets, quantum dots, nanoribbons : synthesis and biomedical applications, *Biomater. Sci.* **9** (2021) 2768–2803.
- [100] C. Cornet, Propriétés électroniques, optiques et dynamiques de boîtes quantiques auto-organisées et couplées sur substrat InP, Thèse de doctorat, INSA de Rennes (2006).

- [101] D. Lee, W. D. Kim, K. Lee, S. Lee, S. Lee, and J. Y. Lee, Design of photocatalysts based on heterostructure quantum dots, 8th Int. Conf. Quantum Dots (ICQD) (2014) 60–60.
- [102] J. Kim, J. Roh, M. Park, and C. Lee, Recent advances and challenges of colloidal quantum dot light-emitting diodes for display applications, *Adv. Mater.* 36 (2024) 2212220.
- [103] C. H. Chiu, Y. T. Chen, and J. L. Shen, Quantum dots derived from two-dimensional transition metal dichalcogenides : synthesis, optical properties and optoelectronic applications, *Nanotechnology* 34 (2023) 482001.
- [104] Wagner, A. M., Knipe, J. M., Orive, G., Peppas, N. A. (2019). Quantum dots in biomedical applications. *Acta biomaterialia*, 94, 44-63.
- [105] Medintz, I. L., Uyeda, H. T., Goldman, E. R., Mattoussi, H. (2005). Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature materials*, 4(6), 435-446.
- [106] A. M. Wagner, J. M. Knipe, G. Orive, and N. A. Peppas, Quantum dots in biomedical applications, *Acta Biomater.* 94 (2019) 44–63.
- [107] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, *Nat. Mater.* 4 (2005) 435–446.
- [108] A. S. Bracker, D. Gammon, and V. L. Korenev, Fine structure and optical pumping of spins in individual semiconductor quantum dots, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 114004.
- [109] M. A. Mimona, M. I. H. Rimon, F. T. Zohura, J. M. Sony, S. I. Rim, M. M. R. Arup, and M. H. Mobarak, Quantum dot nanomaterials : Empowering advances in optoelectronic devices, *Chem. Eng. J. Adv.* (2025) 100704.
- [110] D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, and P. H. Holloway, Quantum dots and their multimodal applications : a review, *Materials* 3 (2010) 2260–2345.
- [111] Y. Masumoto and T. Takagahara (Eds.), *Semiconductor quantum dots : physics, spectroscopy and applications*, Springer, Berlin (2013).
- [112] C. Y. Ngo, S. F. Yoon, W. J. Fan, and S. J. Chua, Effects of size and shape on electronic states of quantum dots, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 245331.
- [113] A. Keshavarz and N. Zamani, Optical properties of spherical quantum dot with position-dependent effective mass, *Superlattices Microstruct.* 58 (2013) 191–197.
- [114] J. You and K. Guo, Electronic and optical properties of cubic quantum dots subjected to terahertz laser field, *Photonics Nanostruct.* 49 (2022) 100994.
- [115] E. Kasapoglu, M. B. Yücel, S. Sakiroglu, H. Sari, and C. A. Duque, Optical properties of cylindrical quantum dots with hyperbolic-type axial potential under applied electric field, *Nanomaterials* 12 (2022) 3367.
- [116] E. Pelucchi, V. Dimastrodonato, L. O. Mereni, G. Juska, and A. Gocalinska, Semiconductor nanostructures engineering : Pyramidal quantum dots, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 45–51.
- [117] S. P. Gavalajyan, G. A. Mantashian, G. T. Kharatyan, H. A. Sarkisyan, P. A. Mantashyan, S. Baskoutas, and D. B. Hayrapetyan, Optical properties of conical quantum dot : Exciton-related Raman scattering, interband absorption and photoluminescence, *Nanomaterials* 13 (2023) 1393.

- [118] M. Choubani, H. Maaref, and F. Saidi, Nonlinear optical properties of lens-shaped core/shell quantum dots coupled with a wetting layer : effects of transverse electric field, pressure, and temperature, *J. Phys. Chem. Solids* 138 (2020) 109226.
- [119] P. Rani, R. Dalal, and S. Srivastava, Study of electronic and optical properties of quantum dots, *Appl. Nanosci.* 12 (2022) 2127–2138.
- [120] S. Kadian, S. K. Sethi, and G. Manik, Progrès récents dans la synthèse et le contrôle des propriétés des points quantiques de graphène pour les applications biomédicales et optoélectroniques, *Front. Chim. Matér.* 5 (2021) 627–658.
- [121] C. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715.
- [122] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, et al., (CdSe)ZnS coreshell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9463–9475.
- [123] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, Core/shell semiconductor nanocrystals, *Small* 5 (2009) 154–168.
- [124] H. N. Noori and A. F. Abdulameer, Study of optical and structural properties of CdTe quantum dots capped with 3MPA using hydrothermal method, *Chem. Methodol.* 6 (2022) 842–850.
- [125] B. Chen, D. Li, and F. Wang, InP quantum dots : synthesis and lighting applications, *Small* 16 (2020) 2002454.
- [126] H. B. Jalali, L. De Trizio, L. Manna, and F. Di Stasio, Indium arsenide quantum dots : an alternative to lead-based infrared emitting nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 51 (2022) 9861–9881.
- [127] K. Sears, S. Mokkapati, M. Buda, H. H. Tan, and C. Jagadish, In(Ga)As/GaAs quantum dots for optoelectronic devices, *Micro- and Nanotechnol. : Mater., Process., Packag. Syst. III*, Proc. SPIE 6415 (2006) 44–54.
- [128] S. W. Clark, J. M. Harbold, and F. W. Wise, Resonant energy transfer in PbS quantum dots, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7302–7305.
- [129] L. Sun, L. Bao, B. R. Hyun, A. C. Bartnik, Y. W. Zhong, J. C. Reed, et al., Electrogenerated chemiluminescence from PbS quantum dots, *Nano Lett.* 9 (2009) 789–793.
- [130] I. Kang and F. W. Wise, Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 1632–1646.
- [131] I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, F. Vanhaecke, D. Poelman, J. C. Martins, et al., Composition and size-dependent extinction coefficient of colloidal PbSe quantum dots, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6101–6106.
- [132] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, and Y. Y. Proskuryakov, Inter-level Ge/Si quantum dot infrared photodetector, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5676–5681.
- [133] H. Ouarrad, F. Z. Ramadan, and L. B. Drissi, Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots, *RSC Adv.* 9 (2019) 28609–28617.
- [134] D. Grützmacher, T. Fromherz, C. Dais, J. Stangl, E. Müller, Y. Ekinici, et al., Three-dimensional Si/Ge quantum dot crystals, *Nano Lett.* 7 (2007) 3150–3156.

- [135] L. Tian, Z. Li, P. Wang, X. Zhai, X. Wang, and T. Li, Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis, *J. Energy Chem.* 55 (2021) 279–294.
- [136] D. L. Zhao and T. S. Chung, Applications of carbon quantum dots (CQDs) in membrane technologies : A review, *Water Res.* 147 (2018) 43–49.
- [137] Z. Zeng, S. Chen, T. T. Y. Tan, and F. X. Xiao, Graphene quantum dots (GQDs) and its derivatives for multifarious photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Catal. Today* 315 (2018) 171–183.
- [138] A. Ghaffarkhah, E. Hosseini, M. Kamkar, A. A. Sehat, S. Dordanihaghighi, A. Allahbakhsh, et al., Synthesis, applications, and prospects of graphene quantum dots : a comprehensive review, *Small* 18 (2022) 2102683.
- [139] Y. El Haddad, H. Ouarrad, and L. B. Drissi, Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots, *RSC Adv.* 14 (2024) 12639–12649.
- [140] Y. El Haddad, H. Ouarrad, and L. B. Drissi, Underlying mechanism of hetero-ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications, *Opt. Quantum Electron.* 56 (2024) 966.
- [141] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. Ledentsov, Quantum dot heterostructures, John Wiley Sons (1999). ISBN : 0471973882.
- [142] E. Dupuy, Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d’InAs/InP (001) pour des applications nanophotoniques à 1,55 μm , Thèse, École Centrale de Lyon Université de Sherbrooke (2009).
- [143] A. K. Saxena, Conduction and valence band offsets in GaAlAs/GaAs/GaAlAs quantum wells from photo-luminescence and deep level transient spectroscopy under hydrostatic pressure, vol. 113 (2000) 201–206.
- [144] J. Zribi, Croissance et caractérisation des boîtes quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaïques, Thèse, Université de Sherbrooke (2014).
- [145] J. M. Gérard, E. Moreau, I. Robert, I. Abram, and B. Gayral, Les boîtes quantiques semi-conductrices : des atomes artificiels pour l’optique quantique, *C. R. Phys.* 3 (2002) 29–40.
- [146] D. Riabinina, La dynamique des porteurs dans des structures à boîtes quantiques dopées InAsGaAs, National Library of Canada, Ottawa (2004).
- [147] A. Robin, Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux - Application au photo-transport, Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2016).
- [148] Zh. Alferov, The history and future of semiconductor heterostructures, *Semicond.* 32 (1998) 1–14.
- [149] C. Cornet, Propriétés électroniques, optiques et dynamiques de boites quantiques auto-organisées et couplées sur substrat InP, Thèse, INSA de Rennes (2006).
- [150] G. Bester and A. Zunger, Cylindrically shaped zinc-blende semiconductor quantum dots do not have cylindrical symmetry : Atomistic symmetry, atomic relaxation, and piezoelectric effects, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 045318.
- [151] A. Reigue, Boîte quantique en interaction avec son environnement : excitation résonante pour l’étude des processus de décohérence, Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2017).

- [152] D. König, J. Rudd, M. A. Green, and G. Conibeer, Impact of interface on the effective band gap of Si quantum dots, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 753–758.
- [153] M. Zouaoui, Étude des propriétés électroniques des boîtes quantiques InAs/InP par spectroscopie de défauts profonds (DLTS) pour des applications optoélectroniques, Thèse, INSA de Lyon (2013).
- [154] A. Robin, Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux—Application au photo-transport, Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2016).
- [155] A. Pankratov, Propriétés des boîtes quantiques GaAs/AlGaAs obtenues par remplissage des nanotrous, Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2017).
- [156] J. Frenkel, On the transformation of light into heat in solids. I, *Phys. Rev.* 37 (1931) 17–44.
- [157] G. H. Wannier, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, *Phys. Rev.* 52 (1937) 191–197.
- [158] G. Chehade, Dynamique de recombinaison et propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides 2D, Thèse, Université Paris-Saclay (2022).
- [159] H.-D. Kim and O. V. Prezhdo, Multiple exciton generation and recombination dynamics in small Si and CdSe quantum dots : An ab initio time-domain study, *ACS Nano* 6 (2012) 1239–1250.
- [160] P. St-Jean, Dynamics of Excitonic Complexes Bound to Isoelectronic Centers : Toward the Realization of Optically Addressable Qubits, École Polytechnique, Montréal (2016).
- [161] O. E. Semonin, J. C. Johnson, J. M. Luther, A. G. Midgett, A. J. Nozik, and M. C. Beard, Absolute photoluminescence quantum yields of IR-26 dye, PbS, and PbSe quantum dots, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2445–2450.
- [162] V. I. Klimov, Nanocrystal quantum dots—From fundamental photophysics to multicolor lasing, *Los Alamos Sci.* 28 (2003) 214–220.
- [163] V. I. Klimov, Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 635–673.
- [164] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature* 370 (1994) 354–357.
- [165] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, and M. C. Beard, Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100
- [166] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent, and D. V. Talapin, Building devices from colloidal quantum dots, *Science* 353 (2016) aac5523.
- [167] J. Zribi, Croissance et caractérisation des boîtes quantiques InAs/GaAs pour des applications photovoltaïques, Thèse, Université de Sherbrooke (2014).
- [168] E. Dupuy, Croissance et spectroscopie de boîtes quantiques diluées d’InAs/InP(001) pour des applications nanophotoniques à 1.55 μm , Thèse, Université de Sherbrooke (2009).
- [169] M. Baira, Propriétés optiques et modélisation des structures à base de boîtes quantiques pour l’émission à 1.3 μm , Thèse, INSA de Lyon (2009).
- [170] A. Narayanaswamy, L. F. Feiner, A. Meijerink, and P. J. Van der Zaag, The effect of temperature and dot size on the spectral properties of colloidal InP/ZnS core-shell quantum dots, *ACS Nano* 3 (2009) 2539–2546.

- [171] R. Leon, P. M. Petroff, D. Leonard, and S. Fafard, *Science* 267 (1995) 1966–1968.
- [172] I. N. Stranski and L. Krastanow, *Naturwissenschaftlichen Klasse IIb* (1938).
- [173] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, et al., *Nanoscale thermal transport*, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 793–818.
- [174] A. A. Balandin, *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*, *Nat. Mater.* 10 (2011) 569–581.
- [175] D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, and P. H. Holloway, *Quantum dots and their multimodal applications : a review*, *Materials* 3 (2010) 2260–2345.
- [176] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, and D. V. Talapin, *The surface science of nanocrystals*, *Nat. Mater.* 15 (2016) 141–153.
- [177] S. Ithurria and B. Dubertret, *Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level*, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16504–16505.
- [178] M. Nirmal and L. Brus, *Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals*, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 407–414.
- [179] S. Singh, C. Rao, C. K. Nandi, and T. K. Mukherjee, *Quantum dot-embedded hybrid photocatalytic nanoreactors for visible light photocatalysis and dye degradation*, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 7427–7439.
- [180] K. Kourentzi and R. C. Willson, *Nanobiotechnology for medical diagnostics*, *Rev. Mex. Ing. Quím.* 13 (2014) 9–18.
- [181] J. S. Shaikh, N. S. Shaikh, S. S. Mali, J. V. Patil, K. K. Pawar, P. Kanjanaboos, et al., *Nanoarchitectures in dye-sensitized solar cells : metal oxides, oxide perovskites and carbon-based materials*, *Nanoscale* 10 (2018) 4987–5034.
- [182] S. A. Empedocles, *Detection and spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots*, Thèse, MIT (1999).
- [183] L. Zhang, Q. Xu, M. Liu, L. Kong, M. Jiao, H. Mu, et al., *Temperature and wavelength dependence of energy transfer process between quantized states and surface states in CdSe quantum dots*, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1–7.
- [184] A. M. Smith and S. Nie, *Semiconductor nanocrystals : structure, properties, and band gap engineering*, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 190–200.
- [185] E. R. Goldman, I. L. Medintz, and H. Mattoussi, *Luminescent quantum dots in immunoassays*, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 560–563.
- [186] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing*, *Nat. Mater.* 4 (2005) 435–446.
- [187] F. Chen and D. Gerion, *Fluorescent CdSe/ZnS nanocrystal-peptide conjugates for long-term, nontoxic imaging and nuclear targeting in living cells*, *Nano Lett.* 4 (2004) 1827–1832.
- [188] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 545–610.
- [189] A. M. Smith and S. Nie, *Semiconductor nanocrystals : structure, properties, and band gap engineering*, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 190–200.
- [190] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, and H. Mattoussi, *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing*, *Nat. Mater.* 4 (2005) 435–446.

- [191] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 545–610.
- [192] F. Chen and D. Gerion, Fluorescent CdSe/ZnS nanocrystal–peptide conjugates for long-term, nontoxic imaging and nuclear targeting in living cells, *Nano Lett.* 4 (2004) 1827–1832.
- [193] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. J. Doose, J. J. Li, et al., Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science* 307 (2005) 538–544.
- [194] A. P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science* 271 (1996) 933–937.
- [195] H. Arshad, A. Majid, and M. A. U. Khan, Quantum dots : synthesis, properties, and applications, in *Quantum Dots for Plant Systems*, Springer International Publishing, Cham (2022) 11–45.
- [196] H. Ouarrad, F. Z. Ramadan, and L. B. Drissi, Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots, *RSC Adv.* 9 (2019) 28609–28617.
- [197] S. Wang et al., The toxicity of graphene quantum dots, *RSC Adv.* 6 (2016) 89867–89878.
- [198] M. Nurunnabi et al., In vivo biodistribution and toxicology of carboxylated graphene quantum dots, *ACS Nano* 7 (2013) 6858–6867.
- [199] X. Hai et al., An acid-free microwave approach to prepare highly luminescent boron doped graphene quantum dots for cell imaging, *J. Mater. Chem. B* 3 (2015) 9109–9114.
- [200] R. Li et al., Bottom-up fabrication of single-layered nitrogen-doped graphene quantum dots through intermolecular carbonization arrayed in a 2D plane, *Chem.–Eur. J.* 22 (2016) 272–278.
- [201] T. Wang et al., Toxicity mechanism of graphene oxide and nitrogen-doped graphene quantum dots in RBCs revealed by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, *Toxicol. Res.* 4 (2015) 885–894.
- [202] X. Wu et al., Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 4676–4684.
- [203] P. Roy et al., Photoluminescent graphene quantum dots for in vivo imaging of apoptotic cells, *Nanoscale* 7 (2015) 2504–2510.
- [204] D. Jiang et al., Synthesis of luminescent graphene quantum dots with high quantum yield and their toxicity study, *PLoS One* 10 (2015) e0144906.
- [205] X. Li et al., The effect of pristine carbon-based nanomaterial on the growth of green gram sprouts and pH of water, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–6.
- [206] T. Zhang et al., Electrolytic exfoliation synthesis of boron doped graphene quantum dots : a new luminescent material for electrochemiluminescence detection of oncogene microRNA-20a, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 1150–1158.
- [207] Y. Chong et al., The in vitro and in vivo toxicity of graphene quantum dots, *Biomaterials* 35 (2014) 5041–5048.

- [208] Y. Sun et al., Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite with tunable fluorescence properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 9907–9913.
- [209] X. Yuan et al., Cellular distribution and cytotoxicity of graphene quantum dots with different functional groups, *Nanoscale Res. Lett.* **9** (2014) 1–9.
- [210] A. Chandra et al., Mitigating the cytotoxicity of graphene quantum dots and enhancing their applications in bioimaging and drug delivery, *ACS Macro Lett.* **3** (2014) 1064–1068.
- [211] S. Ouyang et al., Envelopment–internalization synergistic effects and metabolic mechanisms of graphene oxide on single-cell *Chlorella vulgaris* are dependent on the nanomaterial particle size, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 18104–18112.
- [212] O. Akhavan and G. Elham, Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria, *ACS Nano* **4** (2010) 5731–5736.
- [213] H. Sun et al., The effects of composition and surface chemistry on the toxicity of quantum dots, *J. Mater. Chem. B* **1** (2013) 6485–6494.
- [214] H. Kang et al., Pharmacokinetics, pharmacodynamics and toxicology of theranostic nanoparticles, *Nanoscale* **7** (2015) 18848–18862.
- [215] R. Li et al., Bottom-up fabrication of single-layered nitrogen-doped graphene quantum dots through intermolecular carbonization arrayed in a 2D plane, *Chem.–Eur. J.* **22** (2016) 272–278.
- [216] Z. M. Markovic et al., Graphene quantum dots as autophagy-inducing photodynamic agents, *Biomaterials* **33** (2012) 7084–7092.
- [217] M. C. Biswas, M. T. Islam, P. K. Nandy, and M. M. Hossain, Graphene quantum dots (GQDs) for bioimaging and drug delivery applications : a review, *ACS Mater. Lett.* **3** (2021) 889–911.
- [218] G. M. Saladino, N. I. Kilic, B. Brodin, B. Hamawandi, I. Yazgan, H. M. Hertz, and M. S. Toprak, Carbon quantum dots conjugated rhodium nanoparticles as hybrid multimodal contrast agents, *Nanomaterials* **11** (2021) 2165.
- [219] A. Cresti, et al., Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials, *Nano Research*, **1** (2008) 361–394.
- [220] H. Zheng, et al., Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons, *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, **75** (2007) 165414.
- [221] D. Gunlycke and T. W. Carter, Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips, *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, **77** (2008) 115116.
- [222] M. Fujita, et al., Peculiar localized state at zigzag graphite edge, *Journal of the Physical Society of Japan*, **65** (1996) 1920–1923.
- [223] K. Wakabayashi, et al., Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions, *Science and Technology of Advanced Materials*, **11** (2010) 054504.
- [224] J. P. Rourke, et al., The real graphene oxide revealed : stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets, *Angewandte Chemie International Edition*, **50** (2011) 3173–3177.
- [225] J. W. Hummers, S. W. and E. O. Richard, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, **80** (1958) 1339–1339.

- [226] K. S. Novoselov, L. Colombo, P. R. Gellert, and K. A. J. N. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature*, vol. 490, pp. 192-200, 2012.
- [227] M. Bacon, J. B. Siobhan, and Thomas Nann, "Graphene quantum dots," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 31, pp. 415-428, 2014.
- [228] K. A. Geim and N. S. Konstantin, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [229] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, "Core/shell semiconductor nanocrystals," *Small*, vol. 5, pp. 154-168, 2009.
- [230] L. Li and X. Yan, "Colloidal graphene quantum dots," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 2572-2576, 2010.
- [231] G. Eda et al., "Adv. Mater.," vol. 22, pp. 505, 2010.
- [232] L. Tang et al., "Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 5102-5110, 2012.
- [233] S. H. Jin et al., "Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1239-1245, 2012.
- [234] J. Shen et al., "One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light," *New Journal of Chemistry*, vol. 36, pp. 97-101, 2012.
- [235] D. Pan et al., "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 734-738, 2010.
- [236] S. Zhuo et al., "Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots : ultrasonic preparation and photocatalysis," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 1059-1064, 2012.
- [237] M. Li et al., "Synthesis and upconversion luminescence of N-doped graphene quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 101, 103107, 2012.
- [238] J. Shen et al., "Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 2580-2582, 2011.
- [239] S. Zhu et al., "Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 6858-6860, 2011.
- [240] F. Zhang et al., "Effect of lateral size of graphene quantum dots on their properties and application," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 2104-2110, 2016.
- [241] L. Tong et al., "Recent progress in the preparation and application of quantum dots/graphene composite materials," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 47999-48018, 2017.
- [242] M. Rahmandoust, "Computational evaluation of the mechanical properties of synthesized graphene quantum dots under consideration of defects," *Carbon Letters*, vol. 31, pp. 427-440, 2021.
- [243] R. Zhang and Z. Ding, "Recent Advances in Graphene Quantum Dots as Bioimaging Probes," *Journal of Analysis and Testing*, vol. 2, pp. 45-60, 2018.
- [244] 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*, vol. 22, pp. 7461-7467, 2012.
- [245] L. A. Ponomarenko et al., "Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots," *Science*, vol. 320, pp. 356-358, 2008.

- [246] J. Lee et al., "Uniform graphene quantum dots patterned from self-assembled silica nanodots," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 6078-6083, 2012.
- [247] L. Tang et al., "Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 5102-5110, 2012.
- [248] S. Zhu et al., "Graphene quantum dots with controllable surface oxidation, tunable fluorescence and up-conversion emission," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 2717-2720, 2012.
- [249] D. V. Kosynkin et al., "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 458, pp. 872-876, 2009.
- [250] D. Pan et al., "Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 3314-3318, 2012.
- [251] D. Pan et al., "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 734-738, 2010.
- [252] D. Pan et al., "Electrophoretic fabrication of highly robust, efficient, and benign heterojunction photoelectrocatalysts based on graphene-quantum-dot sensitized TiO₂ nanotube arrays," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 3551-3555, 2013.
- [253] J. Zong et al., "Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 764-766, 2011.
- [254] S. Zhu et al., "Graphene quantum dots with controllable surface oxidation, tunable fluorescence and up-conversion emission," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 2717-2720, 2012.
- [255] N. Mohanty et al., "Nanotomy-based production of transferable and dispersible graphene nanostructures of controlled shape and size," *Nature Communications*, vol. 3, p. 844, 2012.
- [256] S. Zhuo et al., "Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots : ultrasonic preparation and photocatalysis," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 1059-1064, 2012.
- [257] X. T. Zheng et al., "Glowing graphene quantum dots and carbon dots : Properties, syntheses, and biological applications," *Small*, vol. 11, pp. 1620-1636, 2015.
- [258] R. Liu et al., "Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 15221-15223, 2011.
- [259] X. Yan et al., "Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 5944-5945, 2010.
- [260] X. Yan et al., "Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1869-1873, 2010.
- [261] J. Lu et al., "Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 247-252, 2011.
- [262] J. Lu et al., "Transforming C₆₀ molecules into graphene quantum dots," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 247-252, 2011.
- [263] M. A. Abdelati et al., "Pristine and holey graphene quantum dots : Optical properties using time independent and dependent density functional theory," *Physica E : Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 128, p. 114602, 2021.

- [264] M. A. Sk et al., "Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, pp. 6954-6960, 2014.
- [265] Y. Li et al., "Electronic and optical properties of graphene quantum dots : the role of many-body effects," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 4983-4989, 2015.
- [266] J. Feng et al., "Theoretical study on the optical and electronic properties of graphene quantum dots doped with heteroatoms," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, pp. 15244-15252, 2018.
- [267] J. Feng et al., "The optical and electronic properties of graphene quantum dots with oxygen-containing groups : a density functional theory study," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, pp. 5984-5993, 2017.
- [268] H. Zhao et al., "A universal immunosensing strategy based on regulation of the interaction between graphene and graphene quantum dots," *Chemical Communications*, vol. 49, pp. 234-236, 2013.
- [269] J. J. Liu et al., "Glutathione-functionalized graphene quantum dots as selective fluorescent probes for phosphate-containing metabolites," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 1810-1815, 2013.
- [270] X. Ran et al., "Ag nanoparticle-decorated graphene quantum dots for label-free, rapid and sensitive detection of Ag⁺ and biothiols," *Chemical Communications*, vol. 49, pp. 1079-1081, 2013.
- [271] J. Zhao et al., "Graphene quantum dots-based platform for the fabrication of electrochemical biosensors," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, pp. 31-33, 2011.
- [272] Y. Dong et al., "One-step and high yield simultaneous preparation of single-and multi-layer graphene quantum dots from CX-72 carbon black," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 8764-8766, 2012.
- [273] L. Zhang et al., "Preparation of graphene quantum dots for bioimaging application," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, pp. 2924-2928, 2012.
- [274] S. Zhu et al., "Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots : from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 4732-4740, 2012.
- [275] 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*, vol. 22, pp. 7461-7467, 2012.
- [276] J. Peng et al., "Graphene quantum dots derived from carbon fibers," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 844-849, 2012.
- [277] D. Pan et al., "Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 3314-3318, 2012.
- [278] M. Li et al., "Synthesis and upconversion luminescence of N-doped graphene quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 103107, 2012.
- [279] S. Zhu et al., "Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots : from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 4732-4740, 2012.

- [280] H. Sun et al. "Improvement of photoluminescence of graphene quantum dots with a biocompatible photochemical reduction pathway and its bioimaging application," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 1174-1179, 2013.
- [281] S. Zhu et al., "Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 6858-6860, 2011.
- [282] Z. M. Markovic et al., "Graphene quantum dots as autophagy-inducing photodynamic agents," *Biomaterials*, vol. 33, pp. 7084-7092, 2012.
- [283] X. Zhou et al., "Photo-Fenton reaction of graphene oxide : a new strategy to prepare graphene quantum dots for DNA cleavage," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 6592-6599, 2012.
- [284] H. Han and H. H. Laurence, "G-quadruplex DNA : a potential target for anti-cancer drug design," *Trends in Pharmacological Sciences*, vol. 21, pp. 136-142, 2000.
- [285] X. Chen et al., "Stabilization and induction of oligonucleotide i-motif structure via graphene quantum dots," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 531-537, 2013.
- [286] V. Gupta et al., "Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 9960-9963, 2011.
- [287] L. Tang et al., "Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 5102-5110, 2012.
- [288] C. M. Luk et al., "An efficient and stable fluorescent graphene quantum dot-agar composite as a converting material in white light emitting diodes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 22378-22381, 2012.
- [289] D. I. Son et al., "Y. J. Yi, B. Angadi, C.-L. Lee, and W. K. Choi," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, pp. 465, 2012.
- [290] Y. Li et al., "Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 15-18, 2012.
- [291] I. P. Hamilton et al., "Alignment of colloidal graphene quantum dots on polar surfaces," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1524-1529, 2011.
- [292] D. Pan et al., "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 734-738, 2010.
- [293] D. Pan et al., "Electrophoretic fabrication of highly robust, efficient, and benign heterojunction photoelectrocatalysts based on graphene-quantum-dot sensitized TiO₂ nanotube arrays," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 3551-3555, 2013.
- [294] Y. Li et al., "An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics," *Advanced Materials*, vol. 6, pp. 776-780, 2011.
- [295] L. Chen et al., "Graphene quantum-dot-doped polypyrrole counter electrode for high-performance dye-sensitized solar cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 2047-2052, 2013.
- [296] X. Yan et al., "Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1869-1873, 2010.
- [297] I. P. Hamilton et al., "Alignment of colloidal graphene quantum dots on polar surfaces," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1524-1529, 2011.
- [298] J. K. Kim et al., "Balancing light absorptivity and carrier conductivity of graphene quantum dots for high-efficiency bulk heterojunction solar cells," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 7207-7212, 2013.

- [299] Y. Li et al., "An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics," *Advanced Materials*, vol. 6, pp. 776-780, 2011.
- [300] M. Dutta et al., "ZnO/graphene quantum dot solid-state solar cell," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 20127-20131, 2012.
- [301] K. M. Shahil and A. B. Alexander, "Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 861-867, 2012.
- [302] V. Goyal and A. B. Alexander, "Thermal properties of the hybrid graphene-metal nano-micro-composites : Applications in thermal interface materials," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 123103, 2012.
- [303] Y. Dong et al., "Graphene quantum dot as a green and facile sensor for free chlorine in drinking water," *Analytical Chemistry*, vol. 84, pp. 8378-8382, 2012.

Annexes

Annexe I : Insights into the
optoelectronic behaviour of heteroatom
doped diamond-shaped graphene
quantum dots


Cite this: *RSC Adv.*, 2024, 14, 12639

Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots

Yassine El Haddad,^{ab} Hala Ouarrad^{ab} and Lalla Btissam Drissi^{abc}

In this study we aim to manipulate the optoelectronic and photoluminescence properties of diamond-shaped graphene quantum dots (DSGQDs) in order to make them suitable for solar cells and photovoltaic devices. Using DFT and performing many-body effects studies, we investigate the impact of N, B, O, P and S heteroatom doping on DSGQDs in three different positions, namely the zigzag edge, the armchair corner and the surface, in order to identify the most appropriate and promising configurations. All the doped GQDs are found to be chemically stable making it possible to realize them experimentally. Additionally, the obtained results show that substitution with heteroatoms has a remarkable effect on the electronic energy gap, noticeably decreasing it. Doping also has a significant effect on the optical response by shifting the absorption peaks towards the visible energy range. The excitonic behaviour has revealed that these nanostructures are potential candidates for photovoltaic devices. One can deduce that doping DSGQDs with heteroatoms is useful and promising for the targeted applications.

Received 23rd January 2024

Accepted 1st April 2024

DOI: 10.1039/d4ra00603h

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Since the first exfoliation of a 2D graphene monolayer in 2004,¹ this hexagonal lattice of carbon atoms has received a lot of attention from scientists for its excellent properties,² in particular, the charge carriers of graphene that can reach very high mobility values,^{3,4} the high thermal and chemical stability,⁵ the excellent optical transparency,⁶ its absorption in a very wide energy range,⁷ the low resistivity and the high mechanical strength.⁸ Graphene is interesting for photonics,⁹ microelectronics, in particular for the production of transistors,¹⁰ and so on. However, it is a zero gap semi-conductor,¹¹ which reduces its application in optoelectronics.¹²

Many promising strategies, have been introduced to create a band gap in graphene-based materials, including the addition of a transverse electric field, surface chemical functionalization and the hybridization between atoms.^{13–15} Another strategy consists of quantum confinement of electrons along the armchair and zigzag edges by producing 1D graphene-nanoribbons¹⁶ or 0D graphene quantum dots (GQDs) which is the subject of the present work. To manufacture GQDs, two main

approaches have been adopted:^{17–20} namely the top-down method which relies on cutting macroscale systems, such as graphite, carbon black or carbon fibers, to obtain nanoscale quantum dots; and the bottom-up approach based on organic chemistry, which aims to generate GQDs from small-scale systems to a larger one. GQDs are therefore small fragments of graphene having excellent and tunable features, namely gap energy, optical absorption, photoluminescence and quantum confinement effects.^{21,22} These excellent properties make these zero-dimensional nanostructures more attractive for optical and optoelectrical devices used in industrial and medical fields, such as, photovoltaic devices, catalysis (electrocatalysis, photocatalysis) bio-imaging, medical diagnosis.²³ Several experimental and theoretical studies have shown that it is possible to control and enhance the optical and electronic properties of GQDs through the adjustment of size,²⁴ edge configuration,²⁵ shape,²⁶ chemical functionalities,²⁷ heteroatom doping²⁸ and defects²⁹ for desired and specific applications.

Interestingly, heteroatoms doping of 5 to 10 nm diameter GQDs, like nitrogen (N), has been successfully done using high-yield hydrothermal methods.³⁰ The resulting circular structures (N-GQDs) emit a strong blue emission under 365 nm UV light excitation and exhibit a high fluorescence quantum yield up to 75.2%, which is close to the conventional semiconductor QDs. Consequently, these high-yield N-GQDs seem to be promising for new avenues in the field of cell labelling, bioimaging and environmental detection.³⁰ In the same context, a hydrothermal approach has been developed for the synthesis of N-GQDs of about (1–7 nm) in diameter and a ratio atomic N/C of 5.6%,

^aLPHE, Modeling and Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco. E-mail: lalla-btissam.drissi@fsr.ac.ma; b.drissi@academiesciences.ma

^bCPM – Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

^cCollege of Physical and Chemical Sciences, Hassan II Academy of Sciences and Technology, Rabat, Morocco



which are characterized by bright blue photoluminescence and excellent up-conversion luminescence properties.³¹ Otherwise, the theoretical study³² on N-doping circular graphene quantum dots with a diameter ranging from 1 to 5 nm, reveals that nitrogen edge doping improves the fluorescence properties of GQDs compared to non-doped structure, and causes a blue or red shift in the absorption and emission spectra depending on the hybridization of the boundary orbitals. It was also shown that the effect of N-doping is related to the different N-doping pattern and positions, namely pyrazole, pyridazine, graphitic, pyridinic at center or edge, pyrrolic at center or edge, amido at center or edge.

Other types of substituent have also been investigated. Sulfur doped GQDs (S-GQDs), with a spherical shape and an average diameter of 2.46 nm, have been synthesized by the co-combustion method (TXJ method) of a liquid mixture of paraffin oil and sulfide of carbon (CS₂) as a source of carbon and sulfur. These nanostructures show a blue shift of the absorption peaks compared to the non-doped GQDs, which indicates an increment in the absorption of the S-GQDs in the ultraviolet-visible region.³³ Besides, round-shaped sulfur-doped GQDs with a relatively uniform size of about 5.2 nm have been prepared *via* a hydrothermal process using fructose and sulfuric acid as the raw materials. They can emit a variety of colors, covering most colors in the visible light region, compared to pristine GQDs which have only two absorption peaks centred at 228 and 282 nm.³⁴ Similarly, S-GQDs with a narrow size distribution of about 3 nm and with phenolic hydroxyl decorated edges, synthesized by the top-down method from the graphite quantum dots based on sulfur-doped graphene, have shown blue-green fluorescence and improved electronic properties compared to non-doped GQDs, which renders S-GQDs potential candidates for a fluorescent probe for the detection of Fe³⁺ ions.³⁵

Phosphorus-doped graphene quantum dots (P-GQD), characterized by their excellent monodispersity, a spherical shape and a small and narrow size distribution mostly in the range 2 to 4 nm, have been synthesized *via* a bottom-up electrochemical approach with a high P/C ratio; showing excellent ability to scavenge free radicals and several potential uses in biotechnology and medicine.³⁶ Likewise, P-GQDs have also been prepared with different concentrations of emission wavelengths (457–632 nm) and high quantum efficiency (0.54–0.73) for application in bioimaging.³⁷ Furthermore, oxygen doping is typically studied using specifically engineered GQDs that inherently contain oxygen-rich chemical groups capable of altering the electronic characteristics of the GQDs. Indeed, O-rich groups make an important contribution in observing blue shifted absorption peaks in the photoluminescence emission of experimentally synthesized N-GQDs due to the localization of electron–hole pairs, which gives GQDs excellent hydrophilicity, unique optical performance, favourable biocompatibility and no toxicity.³⁸ Furthermore, an electrochemical method was adapted to synthesize functional GQDs characterized with a uniform size of 3–5 nm and exhibiting a green luminescence.³⁹ These structures have O-containing groups on the surface which makes them soluble in aqueous

media and suitable for functionalization and various applications such as lasing, and light emitting diodes.

Inspired by all of these experimental works exploring the effect of heteroatoms on the optoelectronic properties of GQDs, we aim to examine how heteroatoms impact the physical properties of diamond-shaped graphene quantum dots (DSGQDs), which we have previously investigated and found to exhibit strong stability alongside intriguing structural and electronic characteristics. Furthermore, DSGQDs display significant absorption and photoluminescence properties in both the visible and infrared regions of the solar spectrum, making them highly relevant for various applications. In this study, our objectives are twofold: (i) investigate the impact of heteroatom doping—employing N, B, O, P, and S heteroatoms—on the optoelectronic properties of DSGQDs. These DSGQDs possess a distinctive diamond shape characterized by zigzag edges and armchair corners connected by a seam atom. Our focus is to uncover the fundamental alterations induced by heteroatom doping in these properties. (ii) Explore the potential utilization of heteroatom-doped DSGQDs across various fields, including optoelectronics and photovoltaics. Specifically, we aim to explore their applicability in devices such as light-emitting diodes (LEDs) and solar cells. Additionally, we aim to investigate their potential in nanomedical applications, particularly in diagnostic devices and drug delivery systems, as well as their suitability for use in energy storage and conversion technologies. Based on our previous publications,^{51–55} the shape of DSGQDs was found to have a considerable effect on the optoelectronic, excitonic and photoluminescence behaviours, especially upon functionalization. So exploiting these findings, we focus on studying the special response of DS nanostructures to the heteroatom doping process and its associated factors as a function of the type and position of five dopants, including zigzag or armchair corners, or inside the surface. Notice that the choice of these five heteroatoms is mainly for their nanomedical and safety use as proven in experimental works cited in previous sections. To do so, three different doping configurations are modelled and investigated for each heteroatom. Our findings have shown, among others, that the heteroatom doping has noticeably affected the electronic energy gap as well as the absorption character of pristine GQDs through shifting the absorption peaks towards smaller energy ranges. All these findings elect the heteroatom doping process as a useful strategy to adjust the GQDs behaviour and to tune the absorption and the photoluminescence of GQDs, making them promising for photovoltaic devices and nanomedical applications.

This paper is organised as follows, we start by detailing the computational method used for performing our calculations, then we report the findings and discuss the obtained results in the next section. We summarize with a conclusion.

II. Computational details

We aim in this work, to determine the electronic and optical properties of our graphene-based quantum dot structures. The numerical simulation procedures that we used are the



following. First, we performed geometry optimization and ground state calculation using density functional theory (DFT) with a plane wave approach in the generalized gradient approximation (GGA) with a Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation function,⁴¹ implemented in the quantum espresso (QE) simulation package.⁴² We used conserved norm pseudo-potentials and a set of plane wave bases with a kinetic energy cutoff of 60 Ry. In order to avoid non-physical interactions between periodic images in the study of isolated systems, a 20 Å vacuum is used in all three dimensions. To build the dielectric matrix and Green's function, we used a total of 600 bands for all structures. In all the calculations, a single gamma point is taken into account due to the zero-dimensional character of the structures considered. The considered configurations are totally optimized under stresses and forces until the components of all the forces are lower than 10^{-3} eV.

In the second step of simulation, we ensure precise quasi-particle energies by utilizing the many-body perturbation theory (MBPT) within the GW approximation. This method relies on the Green's function (G) and the projected Coulomb interaction (W).⁴¹ Our calculations are carried out using the Yambo code.⁴⁴ The quasiparticle (QP) corrections to the GGA eigenvalues are determined using the followed equation:

$$E_{nk}^{\text{QP}} = E_{\text{KS}}^{\text{QP}} + \langle \Psi_{nk} | \sum (E_{nk}^{\text{QP}}) - V_{xc}^{\text{KS}} | \Psi_{nk} \rangle \quad (1)$$

where $\langle \Psi_{nk} |$ is the wave-function, $E_{\text{KS}}^{\text{QP}}$ the Kohn–Sham (KS) energy, V_{xc}^{KS} the exchange–correlation potential and $\sum (E_{nk}^{\text{QP}})$ is the self-energy operator.

Moreover, we studied the optical behaviour of the structures by solving the Bethe–Salpeter equation (BSE) combined with the GW method. It is generally rated GW + ESB.

We studied the excitonic properties using the Bethe–Salpeter (BSE) equation:

$$(E_{ck}^{\text{QP}} - E_{vk}^{\text{QP}})A_{vck}^S + \sum_{k'c'} \langle vck | \Xi_{e-h} | v'c'k' \rangle A_{v'c'k'}^S = \Omega^S A_{vck}^S \quad (2)$$

where Ξ_{e-h} is the electron–hole interaction kernel, Ω^S the excitation energy and A_{vck}^S is the exciton amplitudes.

Charge-transfer is calculated using Bader analysis.⁴³

III. Results and discussion

In this work, we study the effect of heteroatom dopants on the electronic and optical properties of graphene-based quantum dots ($\text{C}_{30}\text{H}_{14}$). For this, the five dopants $X = \text{B}, \text{N}, \text{O}, \text{S},$ and P , are used since they are the most commonly used in literature for the intended applications mentioned above.

A. Structural properties

We focus on a graphene-based quantum dot ($\text{C}_{30}\text{H}_{14}$) containing a total of 44 atoms of which 30 are carbon atoms forming the core while 14 are hydrogen atoms passivating the QD edges; the bonds hanging from the edge are attached to hydrogen atoms in order to guarantee the good stability of our structure.^{51,52,58,59} Successfully fabricated, these QDs, referred to as dibenzo[*bc,kl*]coronene, combine between zigzag edges and

armchair corners,^{45–48} and the carbon atoms in the ring structure are sp^2 hybridized leading to a planar geometry.⁵¹ The GQD- $\text{C}_{30}\text{H}_{14}$ structure is considered as the most appropriate configuration to be doped among its counterparts discussed in our earlier works, notably pyrene with 16 carbon atoms ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) and $\text{C}_{48}\text{H}_{18}$ QDs do not yet have a suitable synthesis route.^{52,53} Furthermore, dibenzo coronene exhibits the most suitable features for our aimed applications.^{54,55,57}

As illustrated in Fig. 1, each dopant X is placed in three possible positions: (i) the zigzag edge (X-ZZ) we refer to as X-EDG1, (ii) the armchair edge (X-AC) denoted also as X-EDG2 and (iii) inside the surface (X-IN) or (X-SURF).

The covalent bond lengths and the angles between the dopants and their adjacent carbon atoms, listed in Table 1, reveal that doping leads to structural distortion of the QDs. Indeed, starting with the inside surface position (X-IN), we notice that the C–C bond with a bond length of about 1.4 Å in pure GQD increases upon doping to 1.54 Å, 1.49 Å, 1.65 Å and 1.77 Å for $d_{\text{OC}}, d_{\text{BC}}, d_{\text{PC}}$ and d_{SC} , respectively. Similar enhancement of the X–C bond length is also observed for the zigzag-edge position as well as the armchair-edge position. However, we should note that the nitrogen atom keeps the value of the covalent bond (1.41 Å) close to that of the pristine structure because the atomic radius of the C and N atoms are almost equal. One can also notice that when comparing the inter-atomic distances for the same dopant, like d_{XC_3} with d_{XC_4} , the increase is more pronounced in the AC-configuration with respect to the ZZ-edge case, especially for P, O and S, while it is less significant for B and N. Therefore, we conclude that the distortion in our structures is originally induced by the length modification of the X–C bond brought by a doping process which mainly depends on the variation of the atomic radius size and the nature of the neighbour atoms.

Furthermore, the bond angles of $\widehat{\text{CCC}}$ remain at almost 120° in all structures, like the pure case, whereas the situation is different for $\widehat{\text{CXC}}$ angles. Indeed, in the IN-configurations the angle $\widehat{\text{CXC}}$ is still close to 120° for B, N and P, a signature of the hexagonal lattice with sp^2 -hybridization, however it becomes much lower for the O and S-adsorbent. This latter effect is also observed when the X-atom is located at the zigzag edge or at the armchair one, which indicates that the doping induces a sort of buckling around the substitution region where the sp^2 -hybridization is significantly affected, as shown in Table 1, and the obtained angle values vary between 100° and 103° .

In summary, the P, S and O atoms cause significant structural modifications upon doping the pristine structure. However, the N and B atoms cause less distortion. On the other hand, it should be specified that the armchair O-doping leads to cracking of the covalent bond between the oxygen atom and the adjacent carbon atom, which can affect the electronic and optical properties of this structure.

B. Energetic stability

In order to evaluate the energetic stability of the studied structures, we calculated the cohesive energy values E_{coh} of the



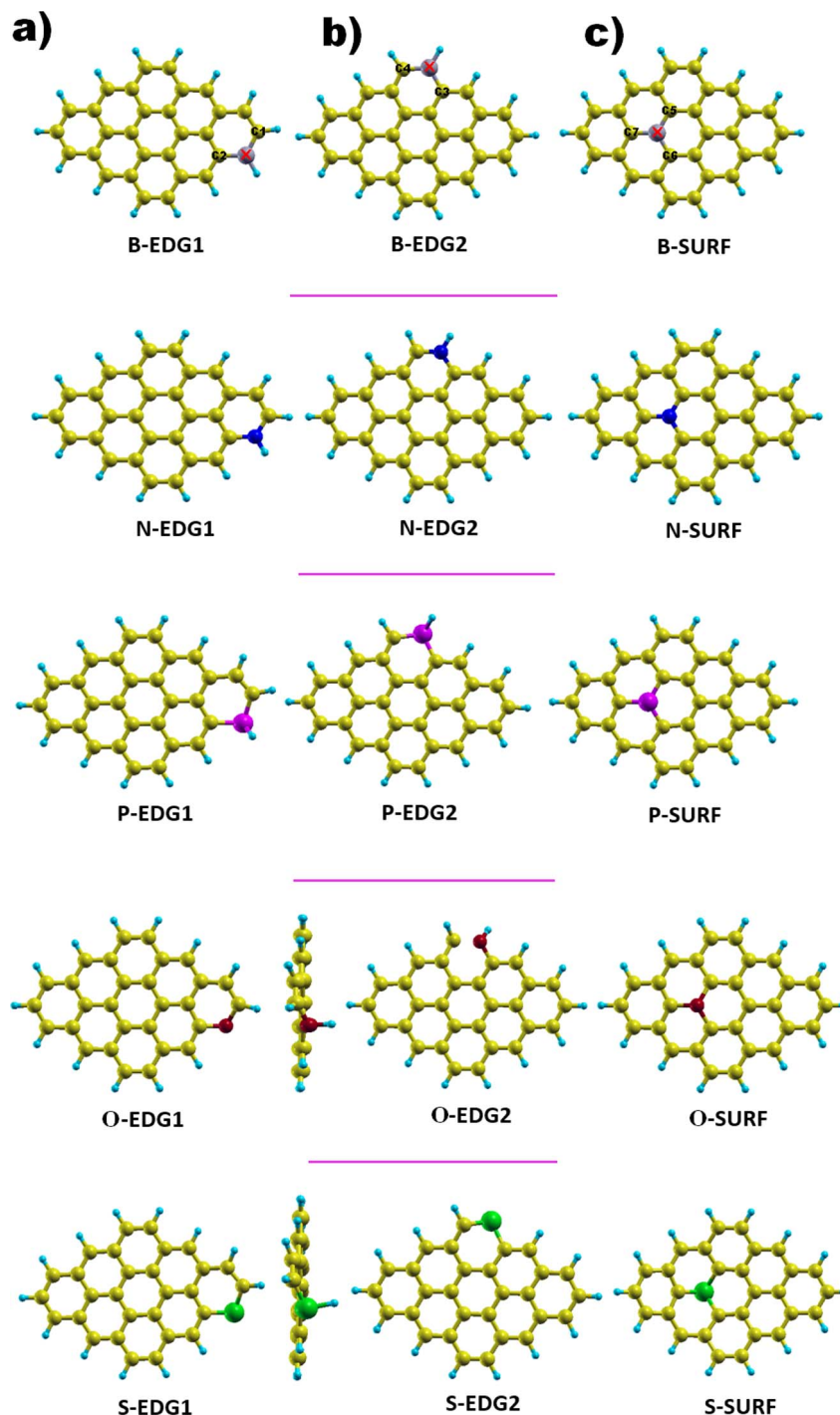


Fig. 1 GQD structures doped with X = B, N, P, O and S heteroatoms in three positions. (a) X-EDG1 position, (b) X-EDG2 position and (c) X-SURF position.

doped structures. The cohesive energy E_{coh} values are calculated as follows:⁶⁰

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}} - (E_{\text{X}} + n_{\text{C}}E_{\text{C}} + n_{\text{H}}E_{\text{H}})}{N_{\text{tot}}} \quad (3)$$

where E_{tot} the total energy of doped GQD. E_{X} is the energy of the substituent atom X = B, N, O, P and S, E_{C} is the energy of the C atom, and E_{H} is the energy of the H atom. n_{C} and n_{H} are the

number of C and H. And finally, N_{tot} is the total number of atoms.

Table 2 lists the values of the cohesive energy E_{coh} obtained via DFT calculations. More negative values confirm the greater stability of the investigated structures.⁶⁰ Indeed, all calculated cohesive energy values E_{coh} are negative, confirming the stability of all the studied systems is in good agreement the previous report.⁶⁰ The pristine GQD structure has a value of



Table 1 The interatomic distances and the angles for heteroatom doping of C₃₀H₁₄ in ZZ, AC and IN configurations

X	Bond length (Å)							Angles (°)			
	ZZ		AC		IN			ZZ	AC	IN	
	d_{XC_1}	d_{XC_2}	d_{XC_3}	d_{XC_4}	d_{XC_5}	d_{XC_6}	d_{XC_7}	$\widehat{C_1XC_2}$	$\widehat{C_3XC_4}$	$\widehat{C_5XC_6}$	$\widehat{C_6XC_7}$
B	1.53	1.54	1.54	1.50	1.49	1.49	1.48	116.5	115.7	120.1	119.8
N	1.38	1.37	1.39	1.37	1.41	1.41	1.41	122.4	124.1	119.5	120.2
P	1.79	1.82	1.81	1.75	1.65	1.65	1.65	100.6	102	119.7	120.1
O	1.50	1.51	1.44	1.71	1.53	1.53	1.54	113.2	114.9	115	114.1
S	1.73	1.75	1.67	1.78	1.76	1.77	1.77	103.1	102.4	100.6	100.7

Table 2 The cohesive energy values E_{coh} of the studied systems, in eV

Structures	GQD	B-ZZ	B-AC	B-IN	N-ZZ	N-AC	N-IN	P-ZZ	P-AC	P-IN	O-ZZ	O-AC	O-IN	S-ZZ	S-AC	S-IN
E_{coh}	-7.270	-7.198	-7.189	-7.181	-7.244	-7.234	-7.221	-7.158	-7.144	-7.106	-7.131	-7.131	-7.098	-7.107	-7.106	-7.076

7.270 eV which decreases after doping with boron, nitrogen, oxygen, phosphorus or sulfur. This change in the cohesive energy value can be explained in terms of structural properties. The sulfur and phosphorus doped systems show the greatest decrease in cohesive energies, followed by the oxygen doped structure, as shown in Table 2. P and S doping results in structural distortions of the hexagonal ring by increasing the bond length from 1.42 to 1.8 Å, which decreases the values of the bond energies. In contrast, N and B doping results have shown a slight drop in cohesive energies compared to the pristine system, which can be attributed to the almost similar ionic radii between the B, N, and C atoms, with little change in the length of the C–N and C–B bonds.

C. Stability indices

In order to gain insight into the chemical stability and chemical reactivity of the doped GQDs, we calculate the stability indices, namely the electrophilicity (ω) expressed as follows:⁴⁹

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4)$$

and the hardness (η) and the chemical potential (μ) given in terms of the calculated frontier molecular orbital energies; E_{HOMO} and E_{LUMO} :⁴⁹

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad \text{and} \quad \mu = \frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (5)$$

As shown in Table 3, heteroatom doping brought considerable modifications to the chemical stability of the pristine GQDs. Starting with the hardness, it is noticeable that the doping mechanism decreases the hardness of the investigated structures making them slightly soft and thus more polarizable and easy to be excited. This result can be afforded to the distortion brought by the heteroatom doping in good accordance with ref. 61, where the hardness has been decreased upon

Table 3 Global reactivity descriptors: hardness η , chemical potential μ and electrophilicity ω , as well as gap energy $E_{\text{g}}^{\text{GGA}}$ and E_{g}^{GW} at DFT and GW level, respectively, first bright exciton binding energy E_{b}^{x} , optical gap $E_{\text{opt}}^{\text{x}}$, and the singlet–triplet energy splitting $\Delta_{\text{S-T}}^{\text{x}}$. All the energies are in eV

Structures	η	μ	ω	$E_{\text{g}}^{\text{GGA}}$	E_{g}^{GW}	E_{b}^{x}	$E_{\text{opt}}^{\text{x}}$	$\Delta_{\text{S-T}}^{\text{x}}$
GQD	0.6585	3.4754	9.171	1.32	4.28	1.81	2.4	1.62
B-ZZ	0.696	3.063	6.738	1.30	3.326	2.094	1.7217	0.81
B-AC	0.546	3.359	10.324	1.093	2.980	2.179	1.5732	0.76
B-IN	0.632	3.3947	9.105	1.265	3.210	2.070	1.6917	0.97
N-ZZ	0.560	2.3029	4.734	1.120	4.040	2.709	1.3313	0.24
N-AC	0.315	2.568	10.458	0.630	3.435	2.164	1.2713	1.001
N-IN	0.099	2.566	33.256	0.198	3.114	1.443	1.6717	0.59
P-ZZ	0.667	2.649	5.258	1.314	4.253	2.639	1.614	0.32
P-AC	0.354	2.925	12.084	0.708	3.566	2.442	1.1241	0.64
P-IN	0.2656	2.563	12.364	0.531	3.416	2.636	0.7808	0.55
O-ZZ	0.526	2.577	6.314	1.052	3.805	2.363	1.4414	0.91
O-AC	0.460	3.014	9.867	0.921	1.286	0.940	0.3456	0.19
O-IN	0.269	2.982	16.491	0.539	2.236	1.445	0.7908	0.37
S-ZZ	0.522	2.823	7.635	1.044	3.866	2.094	1.7710	1.17
S-AC	0.555	3.145	8.898	1.111	4.193	2.585	1.6088	0.59
S-IN	0.474	3.164	10.548	0.949	3.851	2.079	1.7718	0.74



doping the asphaltene structure. Whereas, for the electrophilicity, we can clearly observe that the edge-doping position reduces the electrophilicity while the IN-doping position increases it which concurs well with ref. 62, showing how the doping mechanism affects the chemical potential and electrophilicity index of h-BN QDs differently depending on the doping position. Our findings can be attributed to the difference in charge transfer related to the nature of the neighbor atoms and thus, the significant frontier orbital hybridization.

D. HOMO–LUMO gap analysis

The HOMO–LUMO (H–L) energy gap obtained using the GGA–DFT and GW methods are listed in Table 3.

The GGA–DFT data reveal that O-, B-, N-, P- and S-dopants either on the edges or inside the surface, significantly affect the band gap of the pristine GQDs in good agreement with our previous work demonstrating how the energy gap is sensitive to substituents⁵¹ and the functionalization of diamond-shaped quantum dots (DSQDs).^{53,54} More precisely, with respect to the pure nanostructure, dopants result in a reduction of the corresponding H–L gap for the ZZ-, AC- and IN-configurations, in good accordance with ref. 40, showing that N and S impurities remarkably reduce the energy gap of the hexagonal-shaped graphene quantum dots. Furthermore, the IN-doping exhibits the most pronounced decrease in the H–L energy gap of the pure nanostructure for most heteroatoms, except dopants causing significant structural distortion, which disrupts the carbon sp^2 hybridization in the skeleton due to the higher electronegativity or larger size of impurities, and results in a pronounced reduction of the energy gap as explained for the case of nitrogen doping in carbon dots.⁶³ Consequently, the variation of the HOMO or LUMO energy gap is attributed to the hybridization of the frontier molecular orbitals as well as the geometry deformation which mainly depends on the type and the position of heteroatoms, in accordance with the results on doping heteroatoms and covalent bonding with specific groups in hexagonal GQDs.⁶⁴

On the other hand, a significant enhancement brought by the quasiparticle corrections is observed in the GW-energy gap with respect to the GGA-results. This behaviour is attributed to the heteroatoms acting like an electron donor or acceptor which increases the screening and impacts the electron–electron interactions.^{53,54} Our finding are in good agreement with the many-body study of functionalized hexagonal GQDs.⁵⁶

Next, Fig. 2 displays the charge density distributions associated with the HOMO and LUMO energy levels obtained using the GGA method. Interestingly, most of the investigated structures exhibit an edge-localized charge density similar to the pristine structure. However, there is a wide difference in the atomic contribution depending on the dopant type and its position. Starting with analysing the zigzag-doping case, we can see that for all the structures, a considerable contribution to either the HOMO or the LUMO levels originates from the dopant X. We should note that, for N, P, and O dopants, the contribution to the HOMO originates from carbon atoms in subsite A of the hexagonal structure, while the contribution to

the LUMO comes from the the neighboring carbon atoms. This explains the reduction in both HOMO and LUMO energies and thus the decrease in the H–L energy gap values. Whereas GQDs doped with the B atom, which is a donor atom, and which provides a significant contribution from the dopant to both HOMO and LUMO levels, increases the corresponding energies as listed in Table 3, explaining the slight rise in H–L energy gap value with respect to the pristine structure. The same behaviour has been noticed for the S doped structure, even though only the HOMO energy is increased which explains the reduction of the energy gap similar to the case of N, P and O atoms. On the other hand, armchair-edge doping has shown a different impact on the charge density of the pristine structure, depending on the dopant type and the position. We notice that only a few carbon atoms contribute to the HOMO level which increased its energy, while the LUMO energy has shown a small change compared with the HOMO energy, resulting in decreasing the GGA(H–L) energy gap.

In the case of inside the surface (IN or INace) doping, the distribution of charge density for a B doped structure is quite similar to that of the pristine structure, which results in small variation in the H–L gap originating from the absence of the armchair corner contribution. For the N and P doped structure, the contribution to the LUMO level, coming mostly from the dopant and the INace atoms, widely alters the E_{LUMO} resulting in a slight increment in the LUMO energy. The HOMO energy undergoes a significant increment since the contribution to the HOMO originates mainly from the zigzag edges characterized with edge states, which results in a quick reduction of the H–L(GGA) gap. The opposite is true for O and S doping, the contribution to the HOMO comes from the dopant and the surface atoms, while the charge density of the LUMO is mostly localized at the zigzag edges, showing a slight decrement in E_{LUMO} and an increment in E_{HOMO} , which explains the diminution in the H–L(GGA) energy gap. To sum up these findings, we can deduce that heteroatom doping, gathered by varying the type and the position of the dopant, considerably alters the electronic properties of the pristine DSGQD and this originates mainly from the competition between the strong frontier molecular orbitals hybridization and also the distortion effects.

E. Charge transfer and magnetic behaviour

1. Charge transfer. Table 4 shows the charge transfer between different atoms and their neighboring carbon atoms, calculated using Bader analysis.

We observe that B, P, and S donate electrons to nearby carbon atoms, while N and O atoms take electrons from their neighboring carbon atoms. This behaviour is mainly attributed to the Pauling electronegativities which are highest for oxygen O(3.44), then nitrogen N(3.04), followed by carbon C(2.55), sulfur S(2.58), boron B(2.04), and phosphorus P(2.19). Besides, the atoms shared between heteroatoms and carbon atoms suggest that B, N, and O atoms form polar covalent bonds with carbon neighbors, whereas P and S atoms create nonpolar covalent bonds with carbon atoms.



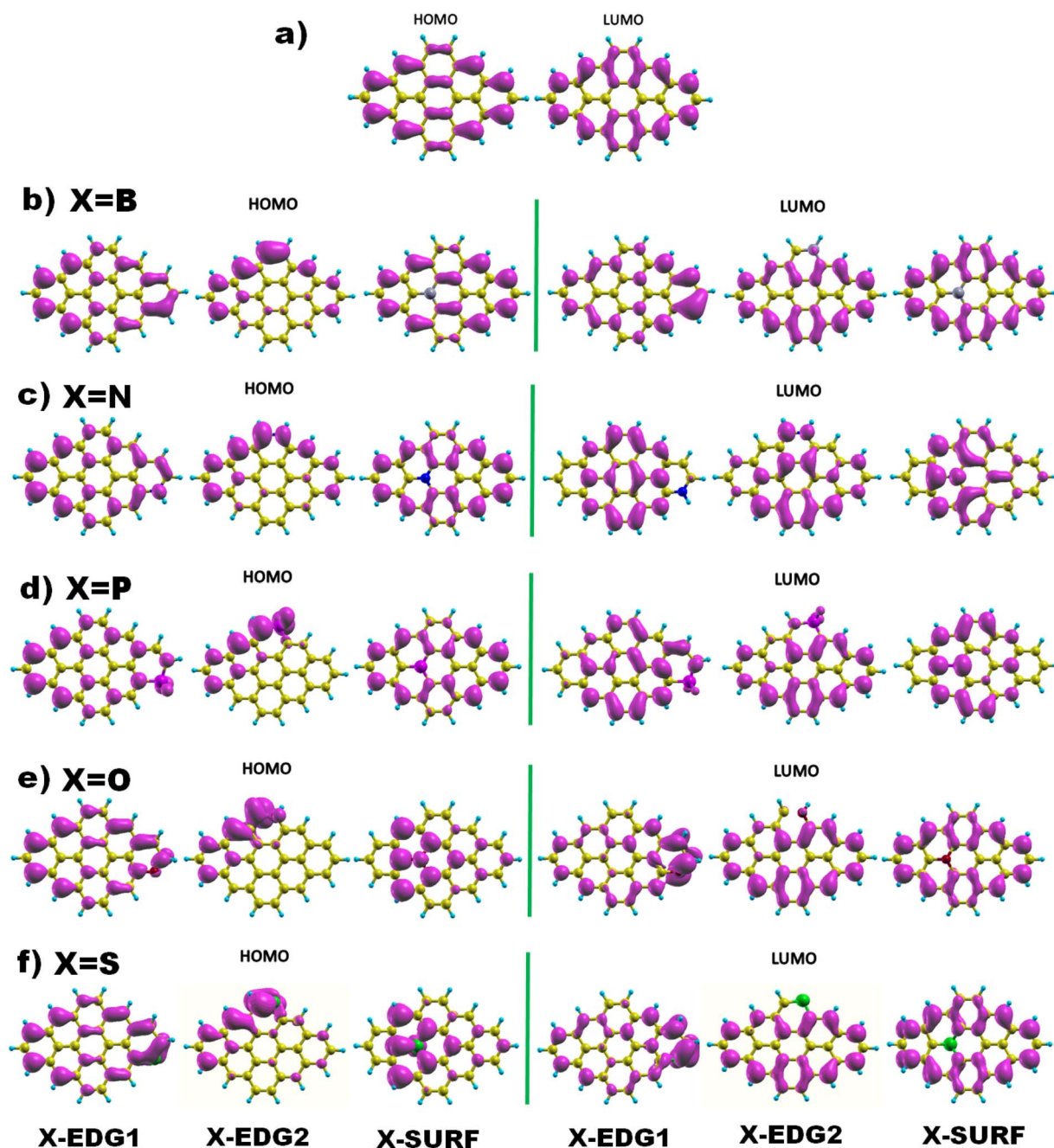


Fig. 2 The HOMO and LUMO electronic charge density distribution of (a) pristine, and (b–f) doped DSGQDs with X = B, N, P, O or S.

Table 4 Bader charge transfer of dopant X = B, N, P, O or S, (+ve) denotes electron loss while (–ve) denotes electron gain

Structures	B-ZZ	B-AC	B-IN	N-ZZ	N-AC	N-IN	P-ZZ	P-AC	P-IN	O-ZZ	O-AC	O-IN	S-ZZ	S-AC	S-IN
X	+2.99	+2.99	+2.99	–0.35	–0.41	–0.81	+3.40	+3.56	+4.99	–1.42	–1.55	–0.83	+0.36	+0.46	+1.94

2. Magnetic behaviour. In this paragraph, we report the results obtained upon performing spin-polarization employing DFT calculations, in order to examine the effect of heteroatom doping on the non-magnetic pristine GQD. Interestingly, and depending on the calculated magnetic moments, we can divide

our doped systems into two categories: non-magnetic doped GQDs and magnetic doped GQDs. Specifically, O and S doped GQDs remain non-magnetic, however B, N and P atoms induce the non-magnetic phase of GQD into magnetic nanomaterials. This result is mainly explained by the introduction of localized



states within the electronic structure of the GQDs. These localized states can lead to the formation of unpaired electrons, resulting in a net magnetic moment and conferring magnetic properties to the pristine GQDs, paving the way for utilizing these magnetic nanomaterials in spintronic applications.

F. Absorption profile and excitonic effects

In what follows, we investigate the impact of heteroatom doping on the optical profile of DSGQDs through the determination of the absorption spectra in the absence and the presence of the electron-hole interactions. The inclusion of excitonic effects has drastically modified the peak position and the intensity of the first bright exciton making GW + RPA results negligible. For this reason, Fig. 3 only plots the optical absorption spectra at the GW + BSE level for the X-direction light polarization. The optical response for light polarized along the Y-direction have shown anisotropic behaviour upon doping. Compared to the optical behaviour of the pristine GQD, Fig. 3 shows that the ZZ-, AC-, IN-dopants shift the absorption curves towards lower energies. Interestingly, the O-AC and O-IN structures show the greatest influence on absorption spectra compared to other structures, their absorption curves are the most redshifted. On the other hand, the absorption spectrum of the B-IN-GQD structure is the least affected compared to the other doped structures, followed by the B-ZZ-GQD structure and then the P-ZZ-GQD structure. We should note that the doping process helps enhance the intensity peaks compared to the pristine structure, especially when doping with O, B and S heteroatoms. As a direct consequence of the absorption redshift caused by

dopants, the first exciton is manifested by the presence of an absorption peak located at an energy lower than that of the pristine structure. Table 3 shows how the difference in type and position of the dopant allows a series of GQDs with different absorptions in the visible and infrared region of the solar spectrum. Indeed, the majority of the exciton binding energy E_b^x values range in the interval [2.07, 2.7] eV which prove that our structures are promising candidates for photovoltaic applications. The structures, exhibiting significant GW-gap and thus an optical gap in the visible-infrared region of the solar spectrum, may be potential candidates for different applications, especially for bioimaging.

To predict the type of photophysical process and the effect of the doping mechanism on the luminescent behaviour of our doped GQDs, Table 3 reports the singlet-triplet energy splitting Δ_{S-T} . Compared to pristine GQDs, the heteroatoms B, N, P, O and S lower the singlet-triplet energy splitting values compared to the non-doped GQD nanostructure. Indeed, the calculated values vary from 1.46 eV for B-IN, down to the lowest value of 0.19 eV obtained for the O-AC configuration. Furthermore, thermally activated delayed fluorescence (TADF) characterizes N-ZZ and O-AC structures, exhibiting the lowest splitting values (less than 0.37 eV).⁵⁰ It follows that fluorescence occurs in QDs with splitting energy values between 0.5 and 1 eV, except for the P-ZZ structure characterized by triplet-triplet annihilation processes, whereas S-ZZ, B-ZZ and B-IN structures exhibit a singlet fission process in agreement with the findings in ref. 50, regarding the control of singlet-triplet splitting for organic exciton manipulation. Our results are similar to other GQDs structures of the same size characterized by TADF, such as

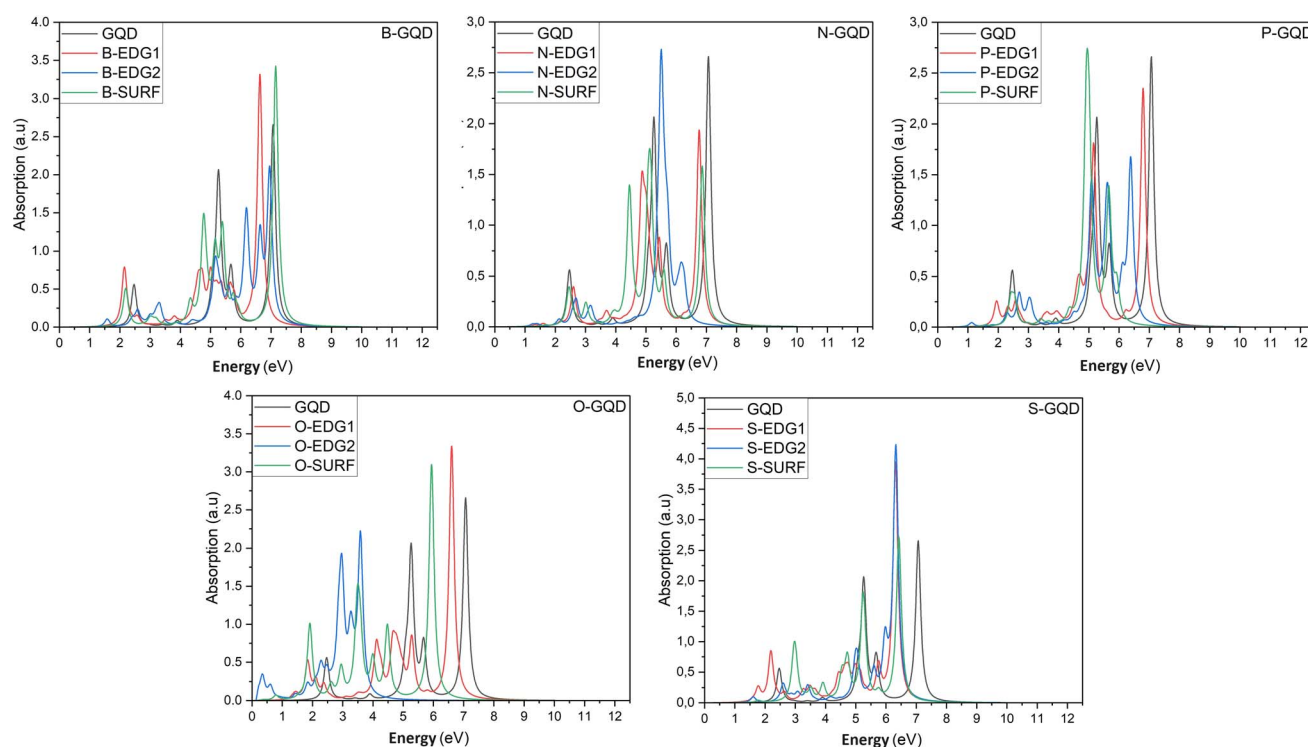


Fig. 3 The optical absorption spectra of pristine and heteroatom doping structures with X = B, N, O, P or S, at the GW + BSE level.



molecular structures of SiCQDs edge-functionalized with H, OH and COOH, and edge-functionalized SiQD structures with H and OH.^{51,52,54,55}

IV. Conclusion

In summary, we have adapted a heteroatom-doping mechanism to manipulate the structural, electronic, optical, excitonic and photoluminescence properties of DSQDs. The obtained results show that the type and the position of the dopant, influences the binding environment of the GQD with respect to the pristine nanostructures. Interestingly, the INace doping improved the responsiveness of DSGQDs, especially upon using N, P and O dopants, making them more responsive and less hard. The optoelectronic behaviour of the pristine structure is considerably decreased with doping, depending on the nature and the location of the heteroatom dopant due to the frontier orbitals hybridization. With respect to pure QD, the absorption curves are shifted towards lower energies and the binding energy of the first exciton is significantly increased for most edge-doped structures, except for the B heteroatom which exhibits anomalies. Whereas, for surface-doped structures, the binding energy shows an increase only for the S-dopant. Finally, the singlet-triplet energy splitting, which strongly depends on the doping atom type and site, greatly reduces the intersystem conversion from the singlet state to the triplet state and consequently enhances the fluorescence process. These results seem to be very useful and promising for applications in photovoltaic and optoelectronic devices.

Data availability

This work has no associated data.

Author contributions

Yassine Haddad: conceptualization, investigation, methodology, visualization and writing. Dr Hala Ouarrad: conceptualization, investigation, methodology, visualization, writing. Prof Lalla Btissam Drissi: conceptualization, investigation, methodology, visualization, supervision, writing, review and editing.

Conflicts of interest

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

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the “Académie Hassan II des Sciences et Techniques”-Morocco for its financial support. The authors also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco, for technical support through computer facilities, where all the calculations were performed.

References

- 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*, 2004, **306**, 666–669.
- 2 L. P. Biró, P. Nemes-Incze and P. Lambin, Graphene: nanoscale processing and recent applications, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1824–1839.
- 3 W. S. Bao, S. Y. Liu, X. L. Lei and C. M. Wang, Nonlinear dc transport in graphene, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 305302.
- 4 R. S. Shishir and D. K. Ferry, Intrinsic mobility in graphene, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 232204.
- 5 A. E. E. Galashev and O. R. Rakhmanova, Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials, *Physics*, 2014, **57**, 970.
- 6 R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber and A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 2008, **320**, 1308.
- 7 Q. Bao and K. P. Loh, Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices, *ACS Nano*, 2012, **6**, 3677–3694.
- 8 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 2008, **321**, 385–388.
- 9 F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, Graphene photonics and optoelectronics, *Nat. Photonics*, 2010, **4**, 611–622.
- 10 F. Schwierz, Graphene transistors, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 487–496.
- 11 G. Gui, J. Li and J. Zhong, Band structure engineering of graphene by strain: first-principles calculations, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 075435.
- 12 F. V. Kusmartsev, W. M. Wu, M. P. Pierpoint and K. C. Yung, Application of graphene within optoelectronic devices and transistors, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2015, 191–221.
- 13 N. D. Drummond, V. Zolyomi and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 075423.
- 14 S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 236804.
- 15 L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina and O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 485502.
- 16 F. Z. Zanane, K. Sadki, L. B. Drissi, E. H. Saidi and M. Bousmina, Graphene multilayers nanoribbons with chirality from molecular dynamics, *Mater. Sci. Eng., B*, 2022, **286**, 115982.
- 17 M. Bacon, S. J. Bradley and T. Nann, Graphene quantum dots, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2014, **31**, 415–428.
- 18 G. Rajender and P. K. Giri, Formation mechanism of graphene quantum dots and their edge state conversion probed by photoluminescence and Raman spectroscopy, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 10852–10865.



- 19 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.
- 20 M. Zeng, X. Wang, Y. H. Yu, L. Zhang, W. Shafi, X. Huang and Z. Cheng, The synthesis of amphiphilic luminescent graphene quantum dot and its application in miniemulsion polymerization, *J. Nanomater.*, 2016, 6490383.
- 21 P. Potasz, A. D. Güçlü, O. Voznyy, J. A. Folk and P. Hawrylak, Electronic and magnetic properties of triangular graphene quantum rings, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83**, 174441.
- 22 Z. Z. Zhang, K. Chang and F. M. Peeters, Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 235411.
- 23 Y. Du and S. Guo, Chemically doped fluorescent carbon and graphene quantum dots for bioimaging, sensor, catalytic and photoelectronic applications, *Nanoscale*, 2016, **8**, 2532–2543.
- 24 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.
- 25 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.
- 26 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.
- 27 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.
- 28 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, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 15244–15252.
- 29 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.
- 30 J. Gu, X. Zhang, A. Pang and J. Yang, Facile synthesis and photoluminescence characteristics of blue-emitting nitrogen-doped graphene quantum dots, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 165704.
- 31 M. Li, W. Wu, W. Ren, H. M. Cheng, N. Tang, W. Zhong and Y. Du, Synthesis and upconversion luminescence of N-doped graphene quantum dots, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**, 103–107.
- 32 X. Niu, Y. Li, H. Shu and J. Wang, Revealing the underlying absorption and emission mechanism of nitrogen doped graphene quantum dots, *Nanoscale*, 2016, **8**, 19376–19382.
- 33 S. Gao, L. Tang, J. Xiang, R. Ji, S. K. Lai, S. Yuan and S. P. Lau, Facile preparation of sulphur-doped graphene quantum dots for ultra-high performance ultraviolet photodetectors, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 10447–10451.
- 34 X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Ji and P. Yang, Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots, *Nanoscale*, 2014, **6**, 5323–5328.
- 35 S. Li, Y. Li, J. Cao, J. Zhu, L. Fan and X. Li, Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Fe³⁺, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 10201–10207.
- 36 Y. Li, S. Li, Y. Wang, J. Wang, H. Liu, X. Liu and N. Ma, Electrochemical synthesis of phosphorus-doped graphene quantum dots for free radical scavenging, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 11631–11638.
- 37 G. Wang, A. Xu, P. He, Q. Guo, Z. Liu, Z. Wang and G. Ding, Green preparation of lattice phosphorus doped graphene quantum dots with tunable emission wavelength for bioimaging, *Mater. Lett.*, 2019, **242**, 156–159.
- 38 Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai and L. Qu, Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15–18.
- 39 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.
- 40 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, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 15244–15252.
- 41 L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 2064, **4**, 1971.
- 42 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.
- 43 G. Henkelman, A. Arnaldsson and H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.*, 2006, **36**, 354–360.
- 44 A. Marini, C. Hogan, M. Grüning and D. V. Yambo, An *ab initio* tool for excited state calculations, *Comput. Phys. Commun.*, 2009, **180**, 1392–1403.
- 45 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.
- 46 J. M. Robertson, Bond-length variations in aromatic systems, *Acta Crystallogr.*, 1948, **1**, 101–109.
- 47 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.
- 48 J. R. Dias, Isomer enumeration of nonradical strictly peri-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 2914–2922.
 - 49 R. G. Parr, L. V. Szentpály and S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1922–1924.
 - 50 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.
 - 51 F. Z. Ramadan, H. Ouarrad and L. B. Drissi, Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots C16-x Six H10 Family, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 5016–5025.
 - 52 H. Ouarrad, F. Z. Ramadan and L. B. Drissi, Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28609–28617.
 - 53 L. B. Drissi, H. Ouarrad, F. Z. Ramadan and W. Fritzsche, Graphene and silicene quantum dots for nanomedical diagnostics, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 801–811.
 - 54 H. Ouarrad, F. Z. Ramadan and L. B. Drissi, Engineering silicon-carbide quantum dots for third generation photovoltaic cells, *Opt. Express*, 2020, **28**, 36656–36667.
 - 55 H. Ouarrad, F. Z. Ramadan and L. B. Drissi, Fluorescent quantum dots from two-dimensional nanomaterials for *in vitro* and *in vivo* bioimaging, *Mater. Today: Proc.*, 2022, 420–424.
 - 56 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.
 - 57 G. Mallocci, C. Joblin and G. Mulas, On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chem. Phys.*, 2007, **332**, 353–359.
 - 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 S. Senturk Dalgic, Size dependent properties of hollow gold nanoparticles: a theoretical investigation, *Acta Phys. Pol., A*, 2016, **129**, 531–534.
 - 61 A. Ekramipooya, F. M. Valadi, A. Farisabadi and M. R. Gholami, Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study, *J. Mol. Liq.*, 2021, **334**, 116109.
 - 62 J. Feng, Q. Guo, N. Song, H. Liu, H. Dong, Y. Chen, L. Yu and L. Dong, Density functional theory study on optical and electronic properties of co-doped graphene quantum dots based on different nitrogen doping patterns, *Diamond Relat. Mater.*, 2021, **113**, 108264.
 - 63 S. Sarkar, M. Sudolska, M. Dubecky, C. J. Reckmeier, A. L. Rogach, R. Zboril and M. Otyepka, Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 1303–1308.
 - 64 J. Feng, H. Dong, B. Pang, Y. Chen, L. Yu and L. Dong, Tuning the electronic and optical properties of graphene quantum dots by selective boron doping, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 237–246.



Annexe II : Underlying mechanism of hetero-ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications



Underlying mechanism of hetero-ring doping GQDs for OLEDs, photovoltaic and nanomedical applications

Yassine El Haddad^{1,2} · Hala Ouarrad^{1,2} · Lalla Btissam Drissi^{1,2,3}

Received: 8 December 2023 / Accepted: 6 February 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2024

Abstract

This study conducts a comprehensive investigation into the electronic characteristics and optical behaviour of hetero-ring doped graphene quantum dots (GQDs) using a combination of density functional theory and many-body perturbation methods. The focus is on exploring a novel doping mechanism involving the interplay between the type and positioning of dopant rings, specifically Morpholone, Oxazole, and Thiazole rings. The doping process significantly alters the structural, electronic, and optical properties of the pristine GQD. Structural distortions are observed in the doped nanostructures due to variations in atomic radii and electronegativity among C, O, N, and S atoms. The HOMO-LUMO (H-L) band gap and optical gap exhibit reduction upon doping. Additionally, the absorption spectra of the doped nanostructures shift to lower energy levels compared to the pristine GQD. This finding, coupled with high binding energies and reduced singlet-triplet splitting, provide insights into the photophysical processes within each studied structure, suggesting potential applications.

Keywords DFT · Graphene quantum dots · GW+BSE · Heteroatoms doping · Optoelectronic

1 Introduction

Since its isolation in 2004, graphene has garnered significant attention due to its chemical and physical properties, including superior thermal conductivity (Balandin et al. 2008), high optical transparency (Nair et al. 2008), and exceptional mechanical strength (Lee et al. 2008). These attributes position graphene as a leading candidate material for multiple potential applications in energy storage and conversion, electronics, biomedical

✉ Lalla Btissam Drissi
ldrissi@fsr.ac.ma; lalla-btissam.drissi@fsr.um5.ac.ma

¹ Department of Physics, LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, MB 1014 RP, Rabat, Morocco

² CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, MB 1014 RP, Rabat, Morocco

³ College of Physical and Chemical Sciences, Hassan II Academy of Sciences and Technology, Rabat, Morocco

research, and more (Avouris and Xia 2012; Zhu et al. 2014; Yin et al. 2014; Jariwala et al. 2013; Yung et al. 2013). However, despite its remarkable features, graphene's zero band-gap restricts its use in electronic devices (Sahin et al. 2009; Drissi et al. 2012). To address this limitation, researchers have explored the transformation of 2D graphene monolayer into various derivatives, such as graphene nanoribbons (Dutta and Pati 2010; Zanane et al. 2022), graphene foam (Dong et al. 2012), and graphene quantum dots (GQDs) (Zheng et al. 2013; Shen et al. 2012; Drissi et al. 2020). GQDs, in particular, are zero-dimensional carbon nanostructures exhibiting unique characteristics, like large HOMO-LUMO gap, resulting from strong quantum confinement of the charge carriers at the edges. In general, GQDs come in various sizes and shapes, including hexagons, circles, and triangles, with zigzag and/or armchair edges (Sk et al. 2014; El Haddad et al. 2024).

Recent interest in GQDs stems from their non-zero and tunable bandgap, strong photoluminescence response, non-toxicity, biocompatibility, and high stability (Li and Yan 2010; Neubeck et al. 2010). These properties open avenues for applications in medical bio-imaging (Zhang et al. 2012), light emission (Kwon et al. 2014), optical detection (Martín-Pacheco et al. 2018), catalysis (Yan et al. 2018), photovoltaics (Yan et al. 2010), metal ion detection (Ting et al. 2015) and fuel cells (Çolak et al. 2016). Synthesis methods for GQDs vary, including physicochemical and electrochemical processes such as hydrothermal (Pan et al. 2010; Shen et al. 2011) and solvothermal (Zong et al. 2010) cutting, acidic oxidation (Peng et al. 2012), and bottom-up methods involving chemical synthesis using special organic precursors (Feng et al. 2017; Habiba et al. 2013). The choice of synthesis parameters, including temperature, reagents, and manufacturing methods, mainly influences the resulting GQD properties (Jin et al. 2013; Putri et al. 2017).

Furthermore, the optical and electronic properties of GQDs, influenced by factors like edge structure, size, shape and defects, offer a rich field for exploration (Masteri-Farahani and Mosleh 2019; Yeh et al. 2015; Ramadan et al. 2018). GQDs exhibit size-dependent fluorescence, with smaller structures, exhibiting 0.46 nm diameter, emitting in the ultraviolet range and larger structures, with $d=2.31$ nm in the near-infrared range (Ritter and Lyding 2009). The shape, also affects the band gap, with hexagonal GQDs showing a larger band gap than triangular GQDs of the same size (Potasz et al. 2011).

Doping with heteroatoms and functional groups, has been extensively studied and proven effective in tailoring GQD properties for specific applications. Among the foreign heteroatoms, nitrogen (N) is commonly used for doping due to its similar size to carbon and an additional valence electron (Liu et al. 2013; Li et al. 2012). Several studies indicate that N-doped GQDs exhibit exceptional results for advanced applications (Tetsuka et al. 2016; Yeh et al. 2014). On the other hand, Conversely, graphene quantum dots doped with sulfur (S-GQDs) demonstrate absorption profiles at different wavelengths, specifically at 310 nm (Li et al. 2014), 270 nm (Li et al. 2014), and 400 nm (Bian et al. 2017), owing to variations in synthesis methods and means. Besides N and S atoms, other elements close to carbon in the periodic table, such as oxygen, phosphorus, boron, etc, have been specifically highlighted and evidenced for their ability to influence the structural, electronic, and optical properties of GQDs (Maiti et al. 2014; Kong et al. 2014; Lv and Terrones 2012). Doping with oxygen atoms, despite their high electronegativity and large size, creates a polarization in the carbon lattice and can cause distortions in the GQD structure (Wu et al. 2013). It should be noted that distortions alter significantly the optoelectronic properties, giving birth for brand new features for optoelectronic applications (Tarbi et al. 2023). Conversely, sulfur doping imparts greater resistivity to the graphene structure compared to its pristine form, with the negligible charge transfer in the C–S bond due to the similar electronegativity of sulfur and carbon (Glenis et al. 1999). The co-doping of GQDs with

two different atoms like nitrogen and sulfur can be controlled by adjusting the synthesis temperature (Wang et al. 2014). GQDs doped with sulfur and nitrogen (S,N:GQD), synthesized hydrothermally using thiourea as a source of N and S, exhibit enhanced quantum yield (71%) and a broad absorption band in the visible range due to sulfur doping, altering the surface state of GQDs (Qu et al. 2013).

In the course of their synthesis, GQDs occasionally carry functional groups rich in oxygen, including hydroxyl (OH), carboxyl (COOH), and carbonyl (C=O) groups (Li et al. 2013). Notably, GQDs featuring edges with carboxyl and carbonyl groups contribute to the emission of green photoluminescence (Wang et al. 2014; Zhu et al. 2014). Additionally, GQDs and other graphene-based allotropes, such as graphene oxide, are explored for the incorporation of oxygen-rich chemical groups to achieve desirable properties (Zhu et al. 2010; Dreyer et al. 2010; Su and Loh 2013; Li et al. 2011; Hussain and Basit 2021).

This study presents a theoretical analysis using density functional theory (DFT) calculations to explore the effects of incorporating Morpholine, Oxazole, and Thiazole rings into the GQD surface, influencing structural, electronic, and optical properties. This innovative doping mechanism, involving the substitution of carbon atoms by nitrogen, oxygen, or sulfur atoms, appears promising for creating a new GQD family for future applications. Our findings reveal structural stability and significant alterations in electronic and optical properties, making these doped GQDs promising candidates for future applications. The observed changes in HOMO-LUMO energy gap, optical gap, and exciton binding energy, depending on the type (i.e. Morpholine, Oxazole or Thiazole) and the positing (i.e. zigzag edge or armchair corner) of the doping ring, suggest potential use in light-emitting diodes (LEDs), lasers, organic light-emitting diodes (OLEDs), and nanomedical applications.

The paper is structured as follows: Sect. 2 details the computational methods employed, Sect. 3 presents a thorough discussion of the obtained results, and the final section summarizes the study's findings and conclusions.

2 Computational details

In order to determine the electronic and optical properties of our GQDs doped with Morpholine, Oxazole and Thiazole rings, we start by performing ground state calculations via density functional theory (DFT) using a plane wave approach in the generalized gradient approximation (GGA) with a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation function (Perdew et al. 1996), implemented in Quantum espresso (QE) simulation package (Giannozzi et al. 2009). The conserved norm pseudo-potential is used within a set of plane wave bases with a kinetic energy cutoff of 60 Ry. A vacuum of 45 Å in three dimensions is inserted to avoid non-physical interactions between periodic images in the study of isolated systems. 600 strips are used to construct the dielectric matrix and Green's function. Due to the zero-dimensional property of the studied nanostructures, only one Γ -point is considered. All configurations are totally relaxed under stresses and forces until the components of all the forces are lower than 10^{-3} eV. To achieve highly accurate quasiparticle energies, we employ Many-Body Perturbation Theory (MBPT) within the GW approximation. This involves utilizing the Green's function (G) and the projected Coulomb interaction (W) (Hedin and Lundqvist 1971). The calculations are executed through the Yambo code (Marini et al. 2009). The GW approximation accounts for electron-electron interactions beyond the mean-field level, providing a more precise description of quasiparticle energies and electronic excitations.

The quasiparticle (QP) corrections to the GGA eigenvalues are calculated by applying the following Eq. 1 (Hedin 1971)

$$\mathbf{E}_{nk}^{QP} = \mathbf{E}_{KS}^{QP} + \langle \Psi_{nk} | \sum (\mathbf{E}_{nk}^{QP}) - \mathbf{V}_{xc}^{KS} \Psi_{nk} \rangle \quad (1)$$

where Ψ_{nk} are wave-function, E_{KS}^{QP} the Kohn-Sham (KS) energy, V_{xc}^{KS} the exchange-correlation potential and $\sum(E_{nk}^{QP})$ is the self-energy operator.

Finally, the optical behaviour of the nanostructures is studied by solving the Bethe-Salpeter equation (BSE) (Onida et al. 2002) combined with the GW method, generally called GW+BSE. The solution of the Bethe-Salpeter equation under the influence of the quasiparticle energies obtained from the GW method, enhances the accuracy of our predictions, enabling a detailed examination of the system's optical response. We study the excitonic properties using the Bethe-Salpeter (BSE) Eq. 2 (Onida et al. 2002)

$$\left(\mathbf{E}_{ck}^{QP} - \mathbf{E}_{vk}^{QP} \right) \mathbf{A}_{vck}^S + \sum_{k'c'v'} \langle vck | \mathbf{E}_{e-h} | v'c'k' \rangle \mathbf{A}_{v'c'k'}^S = \Omega^S \mathbf{A}_{vck}^S \quad (2)$$

where E_{e-h} is the electron hole interaction kernel, Ω^S the excitation energies and A_{vck}^S are the exciton amplitudes. Cohesive energy is the energy required to break a molecule into single atoms by destroying all bonds (Deb et al. 2020). To assess the stability of doped GQDs, we determine the cohesive energy E_{coh} of each configuration. The respective cohesive energies E_{coh1} and E_{coh2} of Morpholine/Oxazole and Thiazole are calculated using Eqs. 3 and 4 respectively:

$$\mathbf{E}_{coh1} = \frac{E_{X-GQD} - N_C E_C - N_O E_O - N_N E_N - N_H E_H}{N_C + N_O + N_N + N_H} \quad (3)$$

$$\mathbf{E}_{coh2} = \frac{E_{X-GQD} - N_C E_C - N_S E_S - N_N E_N - N_H E_H}{N_C + N_S + N_N + N_H} \quad (4)$$

where E_{X-GQD} represents the total energy of doped GQD ($X-GQD = M1-GQD, M2-GQD, Ox1-GQD, Ox2-GQD, T1-GQD$ and $T2-GQD$), E_C , E_N , E_O , E_S and E_H are the atomic energies of C, N, O, S, and H, respectively. N_C , N_N , N_O , N_S and N_H are the number of C, N, O, S and H atoms.

The study of the optoelectronic properties of the investigated nanostructures requires first the calculation of certain chemical reactivity parameters (Paul et al. 2020; Ayers 2007; Chattaraj et al. 2011; Deb et al. 2018), such as the chemical hardness μ (Roy et al. 2006), the chemical potential η (Sarkar et al. 2006), and the index of electrophilicity ω (Parr et al. 1999; Chattaraj et al. 2003), which are very useful to examine the stability of our GQDs. The expressions of these parameters are respectively written as Eqs. 5, 6 and 7

$$\eta = IP - EA \quad (5)$$

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2} \quad (6)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (7)$$

with IP is the ionization potential and EA corresponds to the electron affinity.

3 Results and discussions

3.1 Structural properties

We adopt in the present work a single diamond-shaped graphene quantum dot (GQD), characterized by a mixture of zigzag edges and armchair corners, as it's illustrated in Fig. 1a. This GQD contains 30 carbon atoms, with edges saturated with hydrogen atoms ($C_{30}H_{14}$) (Basak et al. 2015), and chosen as a prototype for doping.

We investigate the structural and optoelectronic properties of a novel GQDs family obtained via a new heteroatom doping mechanism, based on creating heteroatom rings, namely Morpholine, Oxazole and Thiazole, into the pristine structure of GQD. To do so, we substitute carbon atoms by Oxygen (O), Nitrogen (N) and Sulfur (S) atoms so as to obtain the desired rings in two different positions of the GQDs: zigzag edge and armchair corner. Among the nine hexagonal rings that make up the GQD, we considered two

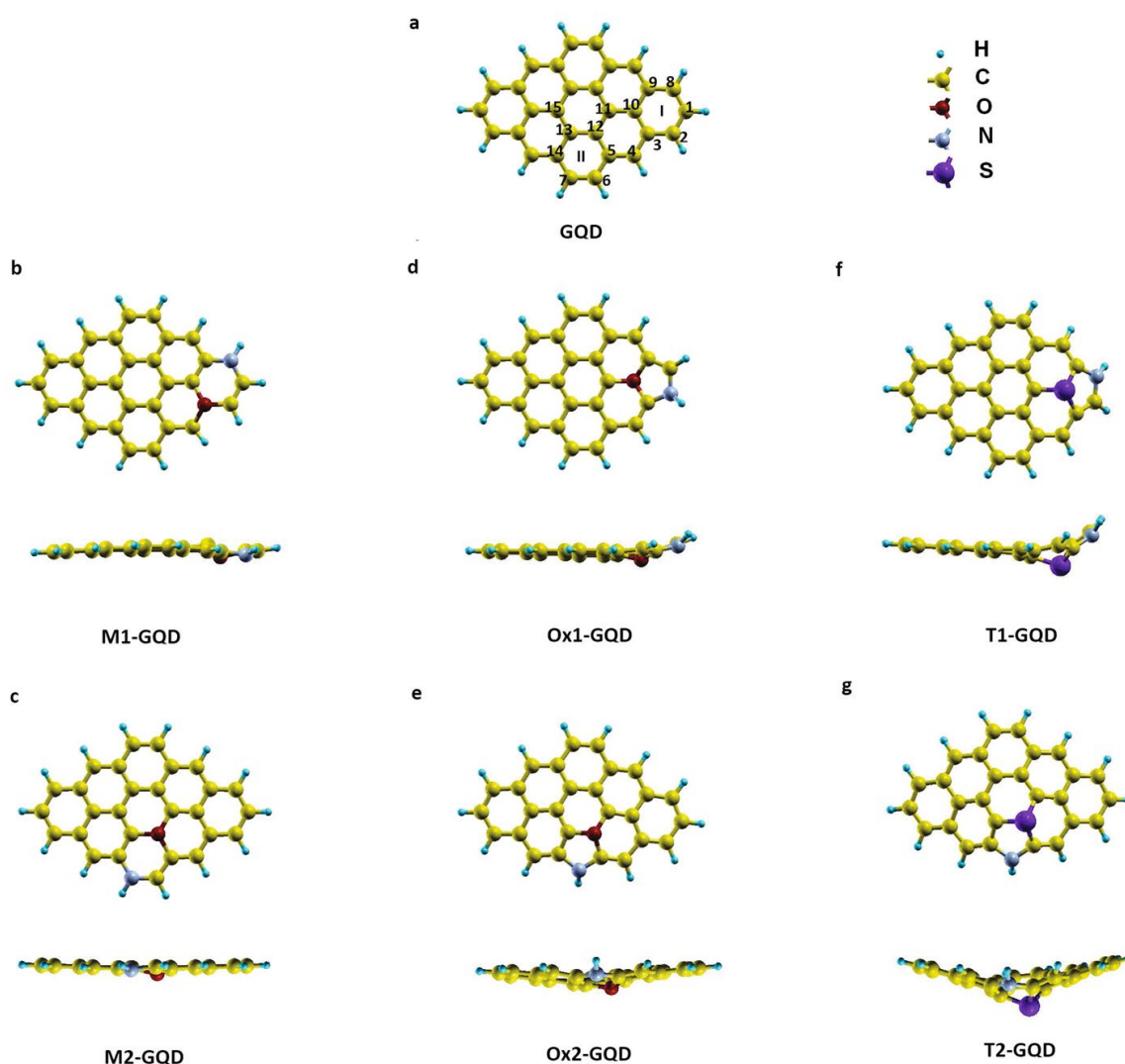


Fig. 1 Top and side view of: (a) Pristine GQD with optimized geometry and (b, c, d, e, f and g) GQD-doped with Morpholine, Oxazole and Thiazole rings

rings numbered I and II. The ring I is located in the zigzag edge, while the ring II is positioned in the armchair corner. These carbon rings are going to be replaced each time by Morpholine, Oxazole and Thiazole rings. The atoms forming the two hexagonal rings and the adjacent atoms are numbered from 1 to 15. The M1-GQD and M2-GQD nanostructures are obtained by replacing rings I and II with a Morpholine ring. Regarding nanostructures containing Oxazole and Thiazole rings, the hexagonal carbon rings I and II are replaced by an Oxazole ring through removing the C_1 and C_6 atoms, which results in obtaining Ox1-GQD and Ox2-GQD respectively. Similarly, to create T1-GQD and T2-GQD, Rings I and II are modified by removing the C_2 and C_9 atoms and replacing these two carbon rings with a Thiazole ring. Finally, we obtained the nanostructures Morpholine1-GQD (M1-GQD), Morpholine2-GQD (M2-GQD), Oxazole1-GQD (Ox1-GQD), Oxazole2-GQD (Ox2-GQD), Thiazole1-GQD (T1-GQD) and Thiazole2-GQD (T2-GQD) as shown in Fig. 1.

The values of the X–C bond lengths as well as the C–X–C angles with (X=O, N and S) are presented in Tables 1 and 2 respectively. Interestingly, structural distortions occur in the GQD surface when Morpholine, Oxazole, and Thiazole rings are incorporated. For this and with respect to the C–C bonds that range between 1.3707 eV and 1.447 eV (Ramadan et al. 2018), we examined the role of doping on the occurred structural deformations. Starting with the O–C bond, it varies from 1.61 Å to 1.51 Å respectively in M1-GQD and M2-GQD ($O - C_4$ and $O - C_5$) and from 1.54 Å to 1.50 Å in the Ox1-GQD and Ox2-GQD ($O - C_9$ and $O - C_{11}$) longer than the C–C bond of pristine GQD 1.42 Å in good agreement with the C–C bond in pristine graphene in previous works (Rani and Jindal 2013; Miwa et al. 2008; Faccio et al. 2010). Similarly for the S–C bond, we have found that it has a max value of about 1.79 Å in the T1-GQD and T2-GQD structures ($S - C_3$ and $S - C_{15}$), which means that the S–C bond is almost 20% longer as compared to C–C bond in good accordance to a previous work on sulfur-doped graphene sheet (Tuček et al. 2016). Moreover the length of the N–C covalent bond exhibit very close values to that of C–C similar to work on N-Doped graphene (Chaban and Prezhdo 2015), which is about 1.40 Å and 1.39

Table 1 The length of bonds in Å (O–C, N–C and S–C)

O	M1-GQD			M2-GQD		
	$O - C_2$	$O - C_4$	$O - C_{10}$	$O - C_5$	$O - C_{11}$	$O - C_{13}$
	1.442	1.612	1.486	1.518	1.515	1.518
	Ox1-GQD			Ox2-GQD		
	$O - C_9$	$O - C_3$	$O - C_{11}$	$O - C_5$	$O - C_{11}$	$O - C_{13}$
	1.549	1.488	1.494	1.487	1.503	1.466
N	M1-GQD			M2-GQD		
	$N - C_1$	$N - C_9$	–	$N - C_6$	$N - C_{14}$	–
	1.381	1.404	–	1.385	1.390	–
	Ox1-GQD			Ox2-GQD		
	$N - C_8$	$N - C_3$	–	$N - C_5$	$N - C_{14}$	–
	1.403	1.395	–	1.401	1.434	–
	T1-GQD			T2-GQD		
	$N - C_1$	$N - C_9$	–	$N - C_5$	$N - C_{14}$	–
	1.396	1.415	–	1.436	1.418	–
S	T1-GQD			T2-GQD		
	$S - C_3$	$S - C_9$	$S - C_{11}$	$S - C_{12}$	$S - C_{14}$	$S - C_{15}$
	1.799	1.770	1.745	1.738	1.791	1.750

Table 2 The bond angles in $\{^\circ\}$ of (C–X–C where X=O, N and S)

O	M1-GQD			M2-GQD		
	$C_{10}-O-C_4$	C_4-O-C_2	C_9-O-C_3	$C_{13}-O-C_5$	$C_{11}-O-C_5$	$C_{11}-O-C_{13}$
	109.739	112.467	114.377	114.799	117.418	116.169
	Ox1-GQD			Ox2-GQD		
S	C_9-O-C_3	C_9-O-C_{11}	$C_{10}-O-C_3$	$C_{11}-O-C_5$	$C_{11}-O-C_{13}$	$C_{13}-O-C_5$
	105.901	114.654	113.927	116.617	113.996	104.328
	T1-GQD			T2-GQD		
	C_9-S-C_3	C_9-S-C_{11}	$C_{11}-S-C_3$	$C_{14}-S-C_{15}$	$C_{15}-S-C_{12}$	$C_{14}-S-C_{12}$
N	92.170	99.523	99.404	100.199	98.733	98.217
	M1-GQD			M2-GQD		
	C_9-N-C_1	$C_{14}-N-C_6$	C_8-N-C_3	$C_{14}-N-C_5$	C_8-N-C_3	$C_{14}-N-C_5$
	118.899	119.747	110.616	109.718	113.518	110.442

Å in M1-GQD and M2-GQD ($N-C_9$ and $N-C_{14}$), 1.40 Å and 1.43 Å for Ox1-GQD and Ox2-GQD ($N-C_8$ and $N-C_{14}$) respectively. And about 1.41 Å to 1.43 Å in T1-GQD and T2-GQD ($N-C_9$ and $N-C_5$) respectively.

The bond angle of C–O–C has values vary between 104.32° and 117.41° (in $C_{13}-O-C_5$ and $C_{11}-O-C_5$ respectively) in all configurations containing O which is lower comparing to the bond angle of C–C–C (120°) in the pristine structure. Also with increasingly weak values recorded by the C–S–C bond angles in the T1-GQD and T2-GQD structures which vary between 92.17° and 100.19° (in C_9-S-C_3 and $C_{14}-S-C_{15}$ respectively). This can be explained by the following facts: i) As the size of the central atom increases, the bond angles decrease. ii) The presence of lone pairs which might cause more repulsion on the bond pairs and as a result the bond pairs tend to come closer. Precisely, a lone pair of electrons at the central atom starts to repel the bonded pair of electrons so, the bonds are displaced slightly inside, thereby decreasing the bond angle (Gillespie 1960). Otherwise, we can notice in Fig. 1 that the position of O and S atoms shifts outward from the GQD surface where the destruction manifests both at the covalent bond and at the angles formed by these atoms. While the N atom causes less structural deformations on the surface of GQD. The small difference in the bond distance between carbon and nitrogen can be attributed to the similar atomic radii of these elements. Generally, these results show that the substitution in the surface of GQD by Morpholine, Oxazole and Thiazole affects the local binding environment of the surface of GQD due to the difference in covalent radii of the doping atoms (0.76 Å, 0.71 Å, 1.05 Å and 0.66 Å for C, N, S and O respectively) (Cordero et al. 2008), and the electronegativities (2.5, 3, 2.5 and 3.5 for C, N, S and O respectively) (Islam and Ghosh 2010). Moreover, the inclusion of these three rings leads to the disturbance of the sp^2 hybridization of the carbon atoms, leading to significant modifications on the structural, electronic and optical properties of the pristine GQD (Sharma and Jha 2019).

3.2 Energetic and chemical stability

The values of the cohesive energy per atom E_{coh} , the chemical potential μ , the electrophilic index ω as well as the chemical hardness η are listed in Table 3. The cohesive energy per atom is the difference between the total molecular energy and the sum

Table 3 Calculated values of: Chemical hardness η , chemical potential μ , electrophilic index ω , cohesive energy E_{coh} , E_{HOMO} and E_{LUMO} . All the energies are in eV

Structures	η	μ	ω	E_{coh}	E_{HOMO}	E_{LUMO}
GQD	1.32	-3.32	7.31	-0.534354	-3.9886	-2.6686
M1-GQD	0.68	-2.24	3.70	-0.519806	-2.5851	-1.9059
M2-GQD	0.99	-2.38	2.85	-0.519826	-2.8821	-1.8868
Ox1-GQD	0.32	-2.73	11.53	-0.522571	-2.8927	-2.5695
Ox2-GQD	0.86	-2.65	4.08	-0.522624	-3.0875	-2.2241
T1-GQD	0.78	-2.87	5.27	-0.519974	-3.2632	-2.481
T2-GQD	1.09	-2.84	3.70	-0.520011	-3.3956	-2.2999

of the energies of the atoms that make up this molecule. The aim of determining the cohesive energy is to obtain an idea about the energetic stability of our configurations. More negative values confirm greater stability of the investigated structures (Feng et al. 2021). In this context, the calculated cohesive energy values of all doped structures are found to be negative, indicating that they are not prone to spontaneous breakdown into their individual atoms in good accordance with co-doped graphene quantum dots based on different nitrogen doping patterns (Feng et al. 2021), which means that all the doped-GQDs are thermodynamically stable and might be experimentally realized. Then, we can state that the decrement order of the cohesive energy of all doped-GQDs is: $M1 - GQD > M2 - GQD > T1 - GQD > T2 - GQD > Ox1 - GQD > Ox2 - GQD$. This result can be elucidated to the fact that cohesive energy exhibits a strong dependence on GQDs' size variation. Explicitly, size is altered through two procedures: (i) the number of atoms, which is reduced by one atom for both Oxazol and Thiazol GQDs, (ii) the atomic size of heteroatoms, which are all larger than that of carbon atom. Consequently, we deduce that Morpholine structures are the largest while Oxazol are the smallest configurations. This conclusion clarifies that cohesive energy is size dependent, which explains the aforementioned energetic stability order, in good agreement with some previous theoretical investigation on nanoparticles (Kumar and Ojha 2016; Senturk Dalgic 2016).

In order to gain more insights into the behaviour of the studied configurations, we investigated their chemical stability through determining global reactivity indices. The chemical hardness of all nanostructures is more useful in unveiling their interaction mechanism. It is well-known that a higher hardness value results in less polarizability, less reactivity and more stability (Feng et al. 2021). Moreover, the chemical hardness is equal to the H-L gap value, which means that the hardest structures have the largest H-L gap and the softest have a small H-L gap (Ayers 2007). In our case, doping with Morpholine, Oxazole and Thiazole resulted in a significant decrease in chemical hardness compared to pristine GQD as shown in Table 3, and this finding is explained by the electronegativity of doping atoms and which is larger than that of carbon atom (Cordero et al. 2008). Moreover, the tendency for hardness change of doped GQDs is strongly related to the type and the location of the dopant ring. Interestingly, doping at zigzag edges affects the stability more than doping at armchair corners, and this is attributed to the fact that zigzag edges possess atoms which contribute the most in the physical properties compared to atoms forming the armchair corner (Basak et al. 2015). Furthermore, it's remarkable that Oxazole structures are the least stable and the most reactive, this is can be attributed to the fact that six- membered ring of the heterocyclic compounds are more stable and less reactive than the five-membered ring due to the bigger bond angle of six- membered than the five-membered ones according to Huekel theory (Brown et al. 1954). However, this conclusion appears to be correct only

in cases where no exocyclic double bond is present in the molecules; in good accordance with the work about an interpretation of the chemical behaviour of five- and six-membered ring compounds (Brown et al. 1954). Indeed, the presence of an exocyclic double bond between O and C atoms can explain why Morpholine structures are less stable than Thiazole configurations. However, Oxazole remain less stable than Morpholine structure due to the pronounced deformations that occurred in the Oxazole configuration surface. Otherwise, we determined the electrophilicity index, which measures the tendency of a system to absorb electrons and can be considered as an intrinsic property of a nanomaterial to be electrophilic. Therefore, the nanostructure with higher electrophilicity value will be more reactive (Feng et al. 2021). When O, N and S atoms are used as dopants, the electrophilic index underwent considerable decrement, especially when doping occurs at the armchair corners, which means that these configurations are less reactive than the pristine GQD. However, Ox1-GQD exhibit a remarkable increment of ω , and this is because the Oxazol hetero-ring incorporates an oxygen atom known for its high electronegativity. Consequently, it is more possible to acting as an electrophile compared to sulfur found in the Thiazol hetero-ring. This distinction clarifies why the ω of Ox1-GQD is more pronounced than that of T1-GQD. Additionally, as mentioned before, the interplay between the small hardness value, the high electronegativity of oxygen, and the structural deformation contributes to the significant electrophilicity observed in Ox1-GQD in comparison to its Thiazol counterpart. We can deduce that Ox1-GQD is the most chemically reactive among the studied structures. Indeed, it implies various characteristics favourable to many possible applications, such as the fabrication of percussion or electric primers, explosive additives and propellant rate modifiers (Dreizin 2009). Also, reactive configuration can be utilized for wastewater cleanup, inorganic contaminants removal or for organic pollutant removal (Elbana and Yousry 2018).

3.3 HOMO-LUMO gap analysis

In this section, we study the electronic properties of the doped-GQDs configurations. For this, we have adopted the GGA-DFT approximation as a first step to perform ground state energy calculations. Then, we incorporated the GW approximation based on many body perturbation theory, in order to achieve a better quasiparticle (QP) correction to the GGA-DFT energy gap (Onida et al. 2002).

As illustrated in Table 4, ground state calculations performed using the GGA-DFT approach reveal that HOMO-LUMO (H–L) gap values are strongly sensitive to Morpholine, Oxazole and Thiazole doping. Indeed, the results show that the energy gap values are

Table 4 Calculated values of: GGA-DFT and GW HOMO-LUMO energy gap E_g^{GGA} and E_g^{GW} respectively, the binding energy of the bright exciton E_b^X , the optical gap E_{opt}^X , the singlet-triplet energy splitting Δ_{S-T}^X and the first excited state triplet-singlet energy ratio $E_{T1/S1}$. All energies are in eV

Structures	E_g^{GGA}	E_g^{GW}	E_b^X	E_{opt}^X	Δ_{S-T}^X
GQD	1.32	4.28	1.88	2.4	1.62
M1-GQD	0.682	3.588	2.416	1.171	0.880
M2-GQD	0.995	4.041	2.689	1.351	0.090
Ox1-GQD	0.323	3.167	2.770	0.397	0.966
Ox2-GQD	0.863	3.855	2.523	1.331	0.751
T1-GQD	0.782	3.658	2.807	0.850	0.447
T2-GQD	1.095	4.068	2.396	1.671	0.910

significantly reduced in all the doped structures compared to the pristine GQD, knowing that this reduction in the energy gaps varies from one structure to another, depending on the type and the positioning of the doping ring. More precisely, taking into account the aforesaid factors, it's noticeable that the least affected structures are Ox2-GQD, M2-GQD and T2-GQD with recorded energy values 0.863 eV, 0.995 eV and 1.095 eV respectively. Whereas the most impacted configurations are Ox1-GQD, M1-GQD and T1-GQD with H–L energy values 0.323 eV, 0.682 eV and 0.782 eV respectively. In other words, structures with doped zigzag edges are more influenced by the doping mechanism than structures with doped armchair corners. This can be explained by: (i) The zigzag edges of diamond-shaped GQD exhibit atoms with the most prominent contribution to the H–L gap (Basak et al. 2015). (ii) Doping atoms, namely N, S and O, possess larger electronegativity compared to C atom, giving them the ability to withdraw electrons from the GQD, which explain the reduction of the H–L gap in good agreement with GQD functionalization with electron-withdrawing functional groups (Li et al. 2015). (iii) The difference in behaviours between zigzag-edged and armchair-edged structures. Explicitly, the H–L gap of zigzag-edged GQDs remains smaller than that of armchair-edged ones and this is because of the edge states that localize at the middle of the edges and exist in zigzag GQDs only (Li et al. 2015). This conclusion concords very well with the work on zigzag and armchair edges on graphene nanoribbons (Kim et al. 2018). Obviously, Oxazole structure has always the smallest H–L gap value, and this is because of the pronounced electronegativity of O atom as compared to S, N and C atoms. Additionally, the distortions occurring in this nanostructure helps reducing the H–L gap in good agreement with the work on electronics and optics of graphene nanoflakes, studying the effect of edge functionalization and structural distortions (Cocchi et al. 2012). Another crucial element contributing to the reduction in the energy gap is the frontier orbital hybridization, where a greater hybridization corresponds to a more substantial decrease in the H–L gap. It is well known that heteroatom doping introduces new atomic orbitals. The electronic states associated with these new orbitals can interact with the existing molecular orbitals, potentially leading to the formation of new hybridized orbitals into the nanomaterial. To get more insights on the electronic behaviour of our structures, we plotted the HOMO and LUMO charge density distribution of both pristine and doped structures as presented in Fig. 2.

Upon initial observation, we can clearly notice a reduction in the spread of electron distribution in the HOMO and LUMO, along with decreased orbital symmetry, in good agreement with the results of graphene quantum dots with oxygen-containing groups (Feng et al. 2017). For all structures, the spatial distribution of HOMO and LUMO is primarily located at the zigzag edges as well as the armchair corners, with additional contributions coming from atoms located throughout the structure. For all structures, the contribution to HOMO and LUMO originates mainly from carbon atoms and it's similar for all configuration, with an additional small contribution coming from doping atoms and which behaves differently depending on each structure. Explicitly, for Ox1 configuration, contribution to HOMO and LUMO originating from both O and N atoms which explain the prominent decrement in the H–L gap for this configuration. Then comes the competition between M1 and T1 structures, where contribution arises from only oxygen atom for Ox1. While for T1, the S and N atoms contribute in HOMO and only N atom contribute in LUMO. The H–L energy gap of T1 remain larger than that of M1 due to the high electronegativity of oxygen atom. For armchair corner doping, the contribution to HOMO and LUMO comes from both O and N atoms, with the significant contribution found for Ox2 compared to M2 which explain the considerable drop in Ox2 in comparison to M2. Finally for T2, the contribution to HOMO arises from S atom, while both atoms contribute to the LUMO, explaining

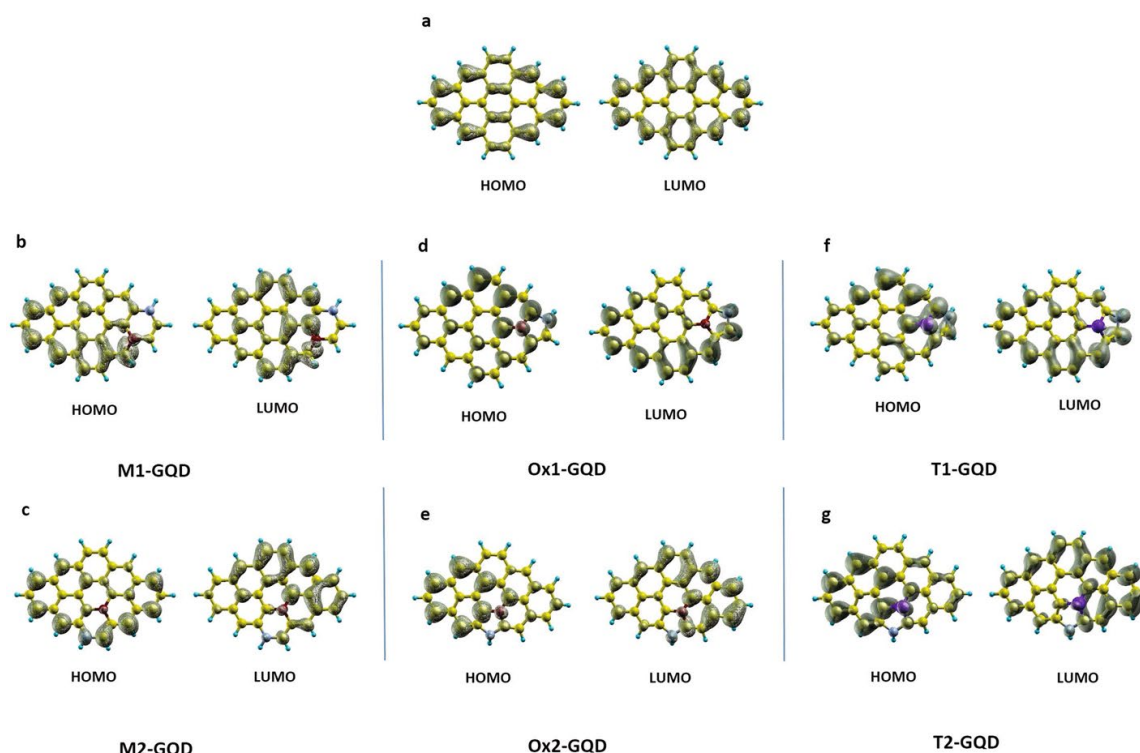


Fig. 2 HOMO and LUMO charge density distribution of pristine and doped GQDs

why this configuration was little influenced. Through these charge density analysis, we can conclude that heteroatoms induce the creation of hybridization, and especially greater orbital hybridization next to the substitution site, leading to decreasing the H–L gap, in good accordance with the work on investigating the optical and electronic properties of functionalized GQDs with O-containing groups (Feng et al. 2017).

By using the GGA-DFT approach, we were able to obtain good manipulation of the electronic behaviour of the studied structures. However, optoelectronic applications require going beyond the GGA-DFT approach by taking into account electronic correlation using the GW approach. The inclusion of many-body effects significantly increased the GGA-DFT gap values as shown in Table 4. Indeed, the maximum being 4.068 eV for T1-GQD and the minimum being 3.16 eV for Ox1-GQD, in the same order of GGA-DFT values. The quasiparticle corrections range from 2.84 to 3.046 eV for the studied structures, reflecting the evident influence of electron–electron interaction. Almost similar results of the quasiparticle corrections are found for DSGQDs functionalized at the edges by COOH, CH₃ and OH (2.72 eV, 2.82 eV and 2.86 eV respectively) (Drissi et al. 2020).

3.4 Absorption profile and excitonic effects

To uncover additional potential uses for hetero-rings doped GQDs, it is essential to investigate their optical characteristics. Figure 3 illustrates the optical absorption spectra of the pristine as well as the doped structures, obtained using the GW approximation with the Bethe-Salpeter Equation (BSE), accounting for excitonic effects. It should be noted that the first absorption peak of the original GQD structure was recorded at an energy value of 2.4 eV, which is very close to that obtained experimentally at an energy level of 2.47 eV (Basak et al. 2015). An accurate examination of the plotted

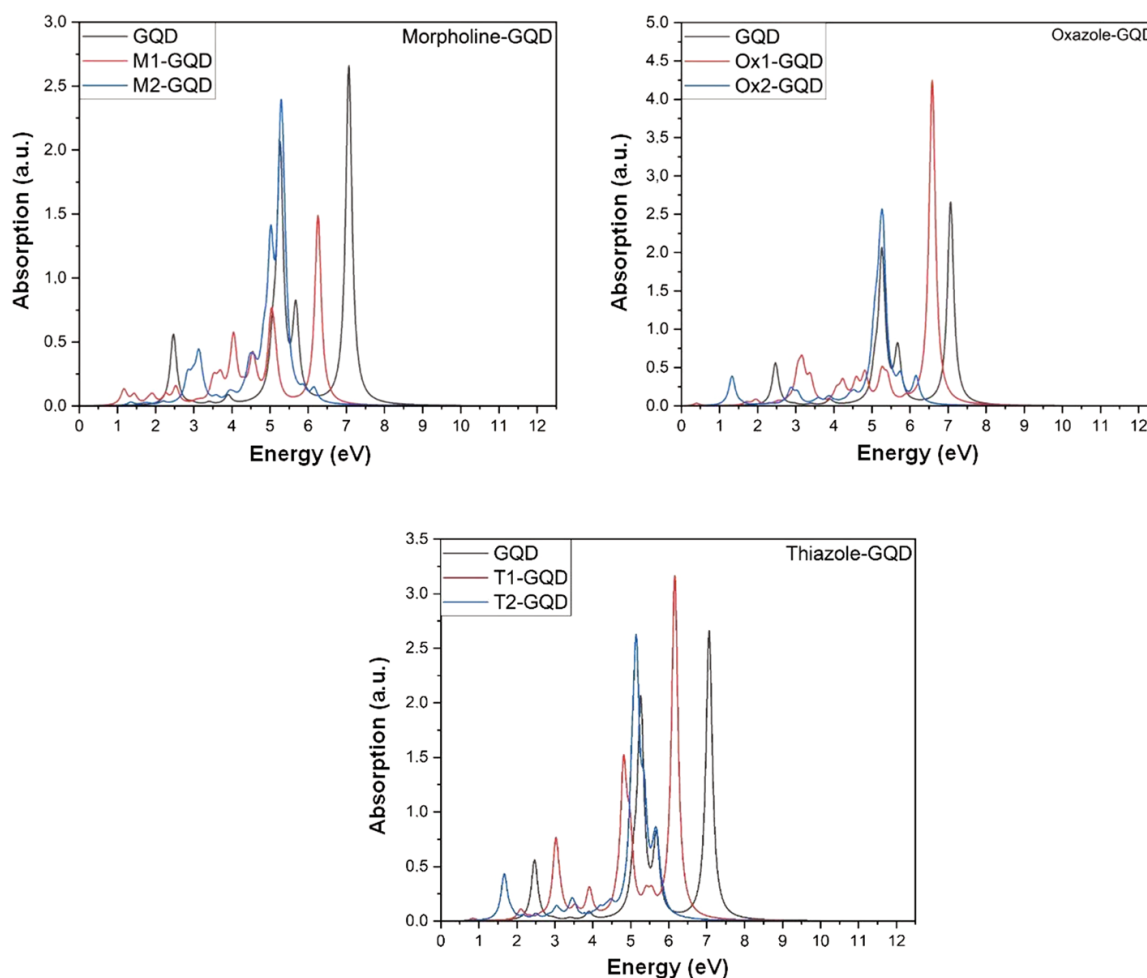


Fig. 3 Optical absorption spectra of pristine and doped GQDs using GW+BSE

absorption spectra allows us to observe a red-shift of the first peak for all hetero-ring doped GQDs. This means a remarkable drop in the optical gap energy explained by the fact that doping can significantly alter the charge carrier density in a semiconductor. Explicitly, introducing acceptors (such as O, N and S atoms) creates holes in the occupied orbitals (Han and Shao 2011). These additional charge carriers can enhance the material's absorption and reduce the energy needed for electronic transitions, effectively lowering the optical gap. Further analysis into these spectra reveals the appearance of new prominent peaks vis-à-vis pristine GQDs. The emergence of these additional absorption peaks directly stems from the decreased H–L gaps caused by surface doping, which effectively amplifying the capacity of GQDs to absorb light in the visible/Near-infrared region of the solar spectrum, in good agreement with the work enhanced visible light absorption performance of SnS_2 and SnSe_2 via surface charge transfer doping (Xia et al. 2018). Alongside with heteroatoms electronegativity, their atomic size presents another factor responsible for the absorption redshift. Large electronegative dopant atoms induce significant polarization effects in the pristine nanomaterial, which affects its optical properties and thus causing absorption redshift. Additionally, optoelectronic properties of GQDs are strongly influenced by the size variation. Thus, the introduction of a heteroatom dopant has considerably affected the quantum confinement, altering the size-dependent energy levels and thereby modifying the absorption characteristics (Sohal et al. 2021).

Besides and similar to the previous findings, zigzag doped structures exhibit the most impacted optical gap, in contrast to armchair doped configurations. T2-GQDs is the less affected structures while Ox1-GQDs shows the most reduced optical gap. On the other hand, the obtained optical gap values varies between 1.72 and 0.85 eV reflecting crucial optical properties. Indeed, all structures exhibit absorption energies in the infrared range, which is an important property required for materials intended for use in photovoltaic devices and nano-medical diagnostic (Ouarrad et al. 2020).

It should be noted that the optical results, listed in Table 4, including the absorption curves, and the binding energy of excitons do not depend on the direction of polarization of the light. Thus, we report only the results corresponding to the X direction, which is in good agreement with their counterparts of the same size (Drissi et al. 2020). The obtained values of the binding energy of the first exciton E_b^X are higher than that of pristine GQD which means that our doped GQDs promote efficient recombination of excitons, leading to brighter and more efficient light emission. And this properties are advantageous for creating LEDs (Pandey et al. 2023). Additionally, higher exciton binding energy can be useful for fabricating semiconductor lasers since it can lead to more efficient population inversion and lower threshold current, resulting in more efficient and lower-power laser operation (Viswanath et al. 1998). One can explain the increment in E_b^X by: (i) the weak screening effect coming from doping atoms as well as the strong quantum confinement. This reduced screening results in strengthening the electron-hole interaction and thus increasing the excitonic binding energy. (ii) The distribution of the HOMO and LUMO molecular orbitals on the surface of the structure is not completely equal and thus the electrons accumulate in a part of the structure often near the doping atoms as shown in the Fig. 2. Thus, the overlap becomes greater between the electron and the hole. These effects strengthen and enhance the interaction between the electron and the hole and produce higher first exciton binding energies (Wirtz et al. 2006). To predict the photophysical process that can occur in our doped nanostructures, the singlet-triplet energy splitting (Δ_{S-T}^X) was determined and the obtained values are recorded in Table 4. Hetero-ring doping affects the photophysical processes of pristine GQD, as indicated by changes in the value of Δ_{S-T}^X . The singlet-triplet energy splitting decreases and ranges from 0.09 to 0.96 eV in the doped structures compared to 1.62 eV in the pristine structure. These values of Δ_{S-T}^X can be divided into two categories, splitting below 0.37 eV leading to the thermally activated delayed fluorescence (TADF) observed in the M2-GQD structure which recorded the smallest value of 0.09 eV allowing this structure to convert almost 100% of the energy (Ouarrad et al. 2019; Chen et al. 2015). This configuration can be very useful for many applications like OLED lighting, OLED displays, organic photovoltaic cells, sensors and biological imaging (Nguyen et al. 2020). And those between 0.5 and 1 eV observed in the five remaining structures, leading to fluorescence or phosphorescence process (Ouarrad et al. 2019; Chen et al. 2015). Compared to other carbon and silicon-based structures ($Si_{15}C_{15}H_{14}$, $Si_{30}H_{14}$ and $Si_{30}H_{14}$ functionalized with $COOH$) (Ouarrad et al. 2019), the current GQDs exhibit greater singlet-triplet separation, implying a stronger photoluminescence quantum yield, which makes them promising for desirable applications.

4 Conclusion

In summary, our study is focused on a comprehensive analysis of the optoelectronic properties and photoluminescent behaviour of graphene quantum dots (GQDs) doped with heterocyclic rings, namely Morpholine, Oxazole, and Thiazole. We employed a combination

of density functional theory and many-body perturbation methods to investigate the impact of doping mechanism. The type and arrangement of heterocyclic ring dopants play a central role in our proposed doping process. All doped structures are found to be thermodynamically stable. The introduction of heteroatom dopants leads to significant alterations in the structural, electronic, and optical characteristics of the pristine GQD. The structural distortions are attributed to variations in atomic radii and electronegativity among the carbon (C), oxygen (O), nitrogen (N), and sulfur (S) atoms. Moreover, the difference between 5-ringed and 6-ringed dopants contributed in the structural deformation of the GQD. We revealed that (S,N) and (N,O) codoping significantly reduced the H–L gap of the investigated nanostructures compared to pristine GQD, due to dopants large atomic size and high electronegativity, and also due to the large frontier molecular orbitals hybridization. The inclusion of many-body effects increases the GGA-DFT gap values via introducing QP corrections. Moreover, doping decreased the optical gap and enlarged the first exciton binding energy due to inducing a weak screening and strong quantum confinement. All these observed changes, along with the reduced singlet-triplet splitting, offer insights into the photophysical processes within each studied structure and their potential applications including optoelectronic, photovoltaic and nanomedical ones.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge the "Académie Hassan II des Sciences et Techniques"-Morocco for its financial support. The authors 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.

Funding The authors disclose financial support from "Académie Hassan II des Sciences et Techniques"-Morocco.

Declarations

Conflict of interest The authors have not disclosed any competing interests.

References

- Avouris, P., Xia, F.: Graphene applications in electronics and photonics. *MRS Bull.* **37**, 1225–1234 (2012)
- Ayers, P.W.: The physical basis of the hard/soft acid/base principle. *Faraday Discuss.* **135**, 161–190 (2007)
- Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N.: Superior thermal conductivity of single layer graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008)
- Basak, T., Chakraborty, H., Shukla, A.: Theory of linear optical absorption in diamond-shaped graphene quantum dots. *Phys. Rev. B* **92**, 205404 (2015)
- Bian, S., Shen, C., Qian, Y., Liu, J., Xi, F., Dong, X.: Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for Ag⁺ ions detection. *Sens. Actuators, B Chem.* **242**, 231–237 (2017)
- Brown, H.C., Brewster, J.H., Shechter, H.: An interpretation of the chemical behaviour of five- and six-membered ring compounds I. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 467–474 (1954)
- Chaban, V.V., Prezhdo, O.V.: Nitrogen-nitrogen bonds undermine stability of N-doped graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11688–11694 (2015)
- Chattaraj, P.K., Giri, S., Duley, S.: Update 2 of: electrophilicity index. *Chem. Rev.* **111**, PR43–PR75 (2011)
- Chattaraj, P.K., Maiti, B., Sarkar, U.: Philicity: a unified treatment of chemical reactivity and selectivity. *J. Phys. Chem. A* **107**, 4973–4975 (2003)
- Chen, T., Zheng, L., Yuan, J., An, Z., Chen, R., Tao, Y., Huanhuan, Li., Xiaojie, X., Huang, W.: Understanding the control of singlet-triplet splitting for organic exciton manipulating: a combined theoretical and experimental approach. *Rapports Sci* **5**, 1–11 (2015)

- Cocchi, C., Prezzi, D., Ruini, A., Caldas, M.J., Molinari, E.: Electronics and optics of graphene nanoflakes: edge functionalization and structural distortions. *The J. Phys. Chem. C* **116**, 17328–17335 (2012)
- Çolak, A.T., Eren, T., Yola, M.L., Bešli, E., Şahin, O., Atar, N.: 3d polyoxometalatefunctionalized graphene quantum dots with mono-metallic and bi-metallic nanoparticles for application in direct methanol fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F1237–F1244 (2016)
- Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A.E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., Alvarez, S.: Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* **21**, 2832–2838 (2008)
- Deb, J., Paul, D., Sarkar, U., Ayers, P.W.: Characterizing the sensitivity of bonds to the curvature of carbon nanotubes. *J. Mol. Model.* **24**, 249 (2018)
- Deb, J., Paul, D., Sarkar, U.: Density functional theory investigation of nonlinear optical properties of T-graphene quantum dots. *J. Phys. Chem. A* **124**, 1312–1320 (2020)
- Dong, X.C., Xu, H., Wang, X.W., Huang, Y.X., Chan-Park, M.B., Zhang, H., Wang, L.H., Huang, W., Chen, P.: 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzyme-less glucose detection. *ACS Nano* **6**, 3206–3213 (2012)
- Dreizin, E.L.: Metal-based reactive nanomaterials. *Prog. Energy Combust. Sci.* **35**, 141–167 (2009)
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S.: The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–240 (2010)
- Drissi, L.B., Saidi, E.H., Bousmina, M., Fassi-Fehri, O.: DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene graphene hybrids. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 485502 (2012)
- Drissi, L.B., Ouarrad, H., Ramadan, F.Z., Fritzsche, W.: Graphene and silicene quantum dots for nanomedical diagnostics. *RSC Adv.* **10**, 801–811 (2020)
- Dutta, S., Pati, S.K.: Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *J. Mater. Chem.* **20**, 8207–8223 (2010)
- Elbana, T., Yousry, M.: nanomaterials reactivity and applications for wastewater cleanup. *Nanotechnology, Food Security and Water Treatment*, 255–275 (2018)
- Faccio, R., Fernandez-Werner, L., Pardo, H., Goyenola, C., Ventura, O.N., Mombru, A.W.: Electronic and structural distortions in graphene induced by carbon vacancies and boron doping. *J. Phys. Chem. C* **114**, 18961–18971 (2010)
- Feng, J., Dong, H., Yu, L., Dong, L.: The optical and electronic properties of graphene quantum dots with oxygen-containing groups: a density functional theory study. *J. Mater. Chem. C* **5**, 5984–5993 (2017)
- Feng, J., Guo, Q., Song, N., Liu, H., Dong, H., Chen, Y., Liyan, Y., Dong, L.: Density functional theory study on optical and electronic properties of co-doped graphene quantum dots based on different nitrogen doping patterns. *Diam. Relat. Mater.* **113**, 108264 (2021)
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009)
- Gillespie, R.J.: Bond angles and the spatial correlation of electrons1. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5978–5983 (1960)
- Glenis, S., Nelson, A.J.: Sulfur doped graphite prepared via arc discharge of carbon rods in the presence of thiophenes. *J. Appl. Phys.* **86**, 4464–4466 (1999)
- Habiba, K., Makarov, V.I., Avalos, J., Guinel, M.J., Weiner, B.R., Morell, G.: Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis. *Carbon* **64**, 341–350 (2013)
- El Haddad, Y., Ouarrad, H., Drissi, L. B.: Insights into the optoelectronic behaviour of heteroatom doped diamond-shaped graphene quantum dots, to appear in *RCS Advances* (2024)
- Han, X., Shao, G.: Electronic properties of rutile TiO₂ with nonmetal dopants from first principles. *The J. Phys. Chem. C* **115**, 8274–8282 (2011)
- Hedin, L., Lundqvist, B.I.: Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2064 (1971)
- Hedin, L., Lundqvist, B.I.: Explicit local exchange- correlation potentials. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2064 (1971)
- Hussain, A., Basit, A.: A comparative density functional theory study of oxygen doping versus adsorption on graphene to tune its band gap. *J. Mol. Graph. Model.* **107**, 107982 (2021)
- Islam, N., Ghosh, D.C.: Evaluation of global hardness of atoms based on the commonality in the basic philosophy of the origin and the operational significance of the electronegativity and the hardness. Part I. The Gordy's scale of electronegativity and the GH. *Eur. J. Chem.* **1**, 83–89 (2010)
- Jariwala, D., Sangwan, V.K., Lauhon, L.J., Marks, T.J., Hersam, M.C.: Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2824–2860 (2013)
- Jin, S.H., Kim, D.H., Jun, G.H., Hong, S.H., Jeon, S.: Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups. *ACS Nano* **7**, 1239–1245 (2013)

- Kim, J., Lee, N., Min, Y.H., Noh, S., Kim, N.K., Jung, S., Joo, M., Yamada, Y.: Distinguishing zigzag and armchair edges on graphene nanoribbons by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies. *ACS Omega* **3**, 17789–17796 (2018)
- Kong, X.K., Chen, C.L., Chen, Q.W.: Doped graphene for metal-free catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2841–2857 (2014)
- Kumar, A., Ojha, D.P.: Theoretical study of size dependent properties of CdSe quantum dots. *Indian J. Phys.* **90**, 1041–1047 (2016)
- Kwon, W., Kim, Y.H., Lee, C.L., Lee, M., Choi, H.C., Lee, T.W., Rhee, S.W.: Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amidative cutting of tattered graphite. *Nano Lett.* **14**, 1306–1311 (2014)
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J.: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008)
- Li, Y., Hu, Y., Zhao, Y., Shi, G., Deng, L., Hou, Y., Qu, L.: An electrochemical avenue to green luminescent graphene quantum dots as potential electron acceptors for photovoltaics. *Adv. Mater.* **23**, 776–780 (2011)
- Li, L.-S., Yan, X.: Colloidal graphene quantum dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2572–2576 (2010)
- 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.* **134**, 15–18 (2012)
- Li, L.L., Wu, G.H., Yang, G.H., Peng, J., Zhao, J.W., Zhu, J.J.: Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale* **5**, 4015–4039 (2013)
- Li, S., Li, Y., Cao, J., Zhu, J., Fan, L., Li, X.: Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Fe³⁺. *Anal. Chem.* **86**, 10201–10207 (2014)
- Li, X., Lau, S.P., Tang, L., Ji, R., Yang, P.: Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots. *Nanoscale* **6**, 5323–5328 (2014)
- Li, Y., Shu, H., Wang, S., Wang, J.: Electronic and optical properties of graphene quantum dots: the role of many-body effects. *The J. Phys. Chem. C* **119**, 4983–4989 (2015)
- Li, Y., Shu, H., Niu, X., Wang, J.: Electronic and optical properties of edge-functionalized graphene quantum dots and the underlying mechanism. *The J. Phys. Chem. C* **119**, 24950–24957 (2015)
- Liu, Q., Guo, B., Rao, Z., Zhang, B., Gong, J.R.: Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging. *Nano Lett.* **13**, 2436–2441 (2013)
- Lv, R.T., Terrones, M.: Towards new graphene materials: doped graphene sheets and nanoribbons. *Mater. Lett.* **78**, 209–218 (2012)
- Maiti, U.N., Lee, W.J., Lee, J.M., Oh, Y., Kim, J.Y., Kim, J.E., Shim, J., Han, T.H., Kim, S.O.: 25th anniversary article: chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures and nanodevices. *Adv. Mater.* **26**, 40–67 (2014)
- Marini, A., Hogan, C., Grüning, M., Varsano, D.: Yambo: an ab initio tool for excited state calculations. *Comput. Phys. Commun.* **180**, 1392–1403 (2009)
- Martín-Pacheco, A., Del Río Castillo, A.E., Martín, C., Herrero, M.A., Merino, S., García Fierro, J.L., Díez-Barra, E., Vázquez, E.: Graphene quantum dot-aerogel: from nanoscopic to macroscopic fluorescent materials. Sensing polyaromatic compounds in water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 18192–18201 (2018)
- Masteri-Farahani, M., Mosleh, N.: Functionalization of graphene quantum dots with antimorphine: design of selective nanosensor for detection of morphine. *Mater. Lett.* **241**, 206–209 (2019)
- Miwa, R.H., Martins, T.B., Fazzio, A.: Hydrogen adsorption on boron doped graphene: an ab initio study. *Nanotechnology* **19**, 155708 (2008)
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K.: Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **320**, 1308–1308 (2008)
- Neubeck, S., Ponomarenko, L.A., Freitag, F., Giesbers, A.J.M., Zeitler, U., Morozov, S.V., Blake, P., Geim, A.K., Novoselov, K.S.: From one electron to one hole: quasiparticle counting in graphene quantum dots determined by electrochemical and plasma etching. *Small* **6**, 1469–1473 (2010)
- Nguyen, V.N., Kumar, A., Leea, M.H., Yoon, J.: Recent advances in biomedical applications of organic fluorescence materials with reduced singlet-triplet energy gaps. *Coord. Chem. Rev.* **425**, 213545 (2020)
- Onida, G., Reining, L., Rubio, A.: Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002)
- Onida, G., Reining, L., Rubio, A.: Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601–659 (2002)
- Onida, G., Reining, L., Rubio, A.: Electronic excitations: density functional versus many-body Green-function approaches. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002)

- Ouarrad, H., Ramadan, F.Z., Drissi, L.B.: Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots. *RSC Adv.* **9**, 28609–28617 (2019)
- Ouarrad, H., Ramadan, F.Z., Drissi, L.B.: Engineering silicon-carbide quantum dots for third generation photovoltaic cells. *Opt. Express* **28**, 36656–36667 (2020)
- Pan, D., Zhang, J., Li, Z., Wu, M.: Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv. Mater.* **22**, 734–738 (2010)
- Pandey, A., Min, J., Reddeppa, M., Malhotra, Y., Xiao, Y., Wu, Y., Sun, K., Mi, A.: An ultrahigh efficiency excitonic micro-LED. *Nano Lett.* **23**, 1680–1687 (2023)
- Parr, R.G., Szentpaly, L.V., Liu, S.: Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922–1924 (1999)
- Paul, D., Deb, J., Sarkar, U.: A detailed DFT study on electronic structures and nonlinear optical properties of doped C30. *ChemistrySelect* **5**, 6987–6999 (2020)
- Peng, J., Gao, W., Gupta, B.K., Liu, Z., Romeroaburto, R., Ge, L., Song, L., Alemany, L.B., Zhan, X., Gao, G.: Graphene quantum dots derived from carbon fibers. *Nano Lett.* **12**, 844–849 (2012)
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- Potasz, P., Güçlü, A.D., Voznyy, O., Folk, J.A., Hawrylak, P.: Electronic and magnetic properties of triangular graphene quantum rings. *Phys. Rev. B* **83**, 174441 (2011)
- Putri, L.K., Ng, B.-J., Ong, W.-J., Lee, H.W., Chang, W.S., Chai, S.P.: Heteroatom nitrogen-and boron-doping as a facile strategy to improve photocatalytic activity of standalone reduced graphene oxide in hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 4558–4569 (2017)
- Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., Tan, H., Zhao, Z., Xie, Z., Sun, Z.: Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale* **5**, 12272–12277 (2013)
- Ramadan, F.-Z., Ouarrad, H., Drissi, L.B.: Tuning optoelectronic properties of the graphene-based quantum dots C 16–x Si x H 10 family. *J. Phys. Chem. A* **122**, 5016–5025 (2018)
- Rani, P., Jindal, V.K.: Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms. *RSC Adv.* **3**, 802–812 (2013)
- Ritter, K.A., Lyding, J.: The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nat. Mater.* **8**, 235–242 (2009)
- Roy, D., Parthasarathi, R., Padmanabhan, J., Sarkar, U., Subramanian, V., Chattaraj, P.: Careful scrutiny of the philicity concept. *J. Phys. Chem. A* **110**, 1084–1093 (2006)
- Sahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R.T., Ciraci, S.: Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **80**, 155453 (2009)
- Sarkar, U., Padmanabhan, J., Parthasarathi, R., Subramanian, V., Chattaraj, P.: Toxicity analysis of polychlorinated dibenzofurans through global and local electrophilicities. *J. Mol. Struct. Theochem* **758**, 119–125 (2006)
- Senturk Dalgic, S.: Size dependent properties of hollow gold nanoparticles: a theoretical investigation. *Acta Physica Polonica A* **129**, 531–534 (2016)
- Sharma, V., Jha, P.K.: Enhancement in power conversion efficiency of edge-functionalized graphene quantum dot through adatoms for solar cell applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **200**, 109908 (2019)
- Shen, J., Zhu, Y., Chen, C., Yang, X., Li, C.: Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. *Chem. Commun.* **47**, 2580–2582 (2011)
- Shen, J.H., Zhu, Y.H., Yang, X.L., Li, C.Z.: Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chem. Commun.* **48**, 3686–3699 (2012)
- Sk, M.A., Ananthanarayanan, A., Huang, L., Lim, K.H., Chen, P.: Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. C* **2**, 6954–6960 (2014)
- Sohal, N., Maity, B., Basu, S.: Recent advances in heteroatom-doped graphene quantum dots for sensing applications. *RSC Adv.* **11**, 25586–25615 (2021)
- Su, C.L., Loh, K.P.: Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2275–2285 (2013)
- Tarbi, A., Chtouki, T., Sellam, M.A., Elkouari, Y., Erguig, H., Migalska-Zalas, A.: Predicting the bandgap energy of distorted GaSbxAs1-x and InSbxAs1-x using design of experiment (DoE) and artificial intelligence (AI): a comparative study. *J. Phys. Chem. Solids* **175**, 111180 (2023)
- Tetsuka, H., Nagoya, A., Fukusumi, T., Matsui, T.: Molecularly designed, Nitrogen-functionnalized graphene quantum dots for optoelectronic devices. *Adv. Mater.* **28**, 4632–4638 (2016)
- Ting, S.L., Ee, S.J., Ananthanarayanan, A., Leong, K.C., Chen, P.: Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions. *Electrochim. Acta* **172**, 7–11 (2015)
- Tuček, J., Błoński, P., Sofer, Z., Šimek, P., Petr, M., Pumera, M., Otyepka, M., Zbořil, R.: Sulfur doping induces strong ferromagnetic ordering in graphene: effect of concentration and substitution mechanism. *Adv. Mater.* **28**, 5045–5053 (2016)

- Viswanath, A.K., Lee, J.I., Kim, D., Lee, C.R., Leem, J.Y.: Exciton-phonon interactions, exciton binding energy, and their importance in the realization of room-temperature semiconductor lasers based on GaN. *Phys. Rev. B* **58**, 16333 (1998)
- Wang, X., Wang, J., Wang, D., Dou, S., Ma, Z., Wu, J., Tao, L., Shen, A., Ouyang, C., Liu, Q.: One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.* **50**, 4839–4842 (2014)
- Wang, L., Zhu, S.J., Wang, H.Y., Qu, S.N., Zhang, Y.L., Zhang, J.H., Chen, Q.D., Xu, H.L., Han, W., Yang, B.: Common origin of green luminescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. *ACS Nano* **8**, 2541–2547 (2014)
- Wirtz, L., Marini, A., Rubio, A.: Excitons in boron nitride nanotubes: dimensionality effects. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 126104 (2006)
- Wu, P., Du, P., Zhang, H., Cai, C.: Microscopic effects of the bonding configuration of nitrogen-doped graphene on its reactivity toward hydrogen peroxide reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6920–6928 (2013)
- Xia, F.F., Yang, F.L., Hu, J., Zheng, C.Z., Yi, H.B., Sun, J.H.: Enhanced visible light absorption performance of SnS 2 and SnSe 2 via surface charge transfer doping. *RSC Adv.* **8**, 40464–40470 (2018)
- Yan, X., Cui, X., Li, B., Li, L.S.: Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics. *Nano Lett.* **10**, 1869–1873 (2010)
- Yan, Y., Chen, J., Li, N., Tian, J., Li, K., Jiang, J., Liu, J., Tian, Q., Chen, P.: Systematic bandgap engineering of graphene quantum dots and applications for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. *ACS Nano* **12**, 3523–3532 (2018)
- Yeh, T.-F., Teng, C.-Y., Chen, S.-J., Teng, H.: Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as photocatalysts for overall water-splitting under visible light illumination. *Adv. Mater.* **26**, 3297–3303 (2014)
- Yeh, T.-F., Chen, S.-J., Teng, H.: Synergistic effect of oxygen and nitrogen functionalities for graphene-based quantum dots used in photocatalytic H₂ production from water decomposition. *Nano Energy* **12**, 476–485 (2015)
- Yin, Z., Zhu, J., He, Q., Cao, X., Tan, C., Chen, H., Zhang, H.: Graphene based materials for solar cell applications. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300574 (2014)
- Yung, K.C., Wu, W.M., Pierpoint, M.P., Kusmartsev, F.V.: Introduction to graphene electronics a new era of digital transistors and devices. *Contemp. Phys.* **54**, 233–251 (2013)
- Zanane, F.Z., Sadki, K., Drissi, L.B., Saidi, E.H., Bousmina, M.: Graphene multilayers nanoribbons with chirality from molecular dynamics. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **286**, 115982 (2022)
- Zhang, M., Bai, L., Shang, W., Xie, W., Ma, H., Fu, Y., Fang, D., Sun, H., Fan, L., Han, M.: Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 7461–7467 (2012)
- Zheng, X.T., Than, A., Ananthanaraya, A., Kim, D.H., Chen, P.: Graphene quantum dots as universal fluorophores and their use in revealing regulated trafficking of insulin receptors in adipocytes. *ACS Nano* **7**, 6278–6286 (2013)
- Zhu, Y.W., Murali, S., Cai, W.W., Li, X.S., Suk, J.W., Potts, J.R.: Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010)
- Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., Zhang, H.: Graphene and graphene based materials for energy storage applications. *Small* **10**, 3480–3498 (2014)
- Zhu, S., Wang, L., Li, B., Song, Y., Zhao, X., Zhang, G., Zhang, S., Lu, S., Zhang, J., Wang, H.: Investigation of photoluminescence mechanism of graphene quantum dots and evaluation of their assembly into polymer dots. *Carbon* **77**, 462–472 (2014)
- Zong, J., Zhu, Y., Yang, X., Shen, J., Li, C.: Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors. *Chem. Commun.* **47**, 764–766 (2010)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Terms and Conditions

Springer Nature journal content, brought to you courtesy of Springer Nature Customer Service Center GmbH (“Springer Nature”).

Springer Nature supports a reasonable amount of sharing of research papers by authors, subscribers and authorised users (“Users”), for small-scale personal, non-commercial use provided that all copyright, trade and service marks and other proprietary notices are maintained. By accessing, sharing, receiving or otherwise using the Springer Nature journal content you agree to these terms of use (“Terms”). For these purposes, Springer Nature considers academic use (by researchers and students) to be non-commercial.

These Terms are supplementary and will apply in addition to any applicable website terms and conditions, a relevant site licence or a personal subscription. These Terms will prevail over any conflict or ambiguity with regards to the relevant terms, a site licence or a personal subscription (to the extent of the conflict or ambiguity only). For Creative Commons-licensed articles, the terms of the Creative Commons license used will apply.

We collect and use personal data to provide access to the Springer Nature journal content. We may also use these personal data internally within ResearchGate and Springer Nature and as agreed share it, in an anonymised way, for purposes of tracking, analysis and reporting. We will not otherwise disclose your personal data outside the ResearchGate or the Springer Nature group of companies unless we have your permission as detailed in the Privacy Policy.

While Users may use the Springer Nature journal content for small scale, personal non-commercial use, it is important to note that Users may not:

1. use such content for the purpose of providing other users with access on a regular or large scale basis or as a means to circumvent access control;
2. use such content where to do so would be considered a criminal or statutory offence in any jurisdiction, or gives rise to civil liability, or is otherwise unlawful;
3. falsely or misleadingly imply or suggest endorsement, approval, sponsorship, or association unless explicitly agreed to by Springer Nature in writing;
4. use bots or other automated methods to access the content or redirect messages
5. override any security feature or exclusionary protocol; or
6. share the content in order to create substitute for Springer Nature products or services or a systematic database of Springer Nature journal content.

In line with the restriction against commercial use, Springer Nature does not permit the creation of a product or service that creates revenue, royalties, rent or income from our content or its inclusion as part of a paid for service or for other commercial gain. Springer Nature journal content cannot be used for inter-library loans and librarians may not upload Springer Nature journal content on a large scale into their, or any other, institutional repository.

These terms of use are reviewed regularly and may be amended at any time. Springer Nature is not obligated to publish any information or content on this website and may remove it or features or functionality at our sole discretion, at any time with or without notice. Springer Nature may revoke this licence to you at any time and remove access to any copies of the Springer Nature journal content which have been saved.

To the fullest extent permitted by law, Springer Nature makes no warranties, representations or guarantees to Users, either express or implied with respect to the Springer nature journal content and all parties disclaim and waive any implied warranties or warranties imposed by law, including merchantability or fitness for any particular purpose.

Please note that these rights do not automatically extend to content, data or other material published by Springer Nature that may be licensed from third parties.

If you would like to use or distribute our Springer Nature journal content to a wider audience or on a regular basis or in any other manner not expressly permitted by these Terms, please contact Springer Nature at

onlineservice@springernature.com