

**Université de Montréal**

**Calculs *ab initio* de la fonctionnalisation  
du graphène par l'azote**

par

**Olivier Malenfant-Thuot**

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.)  
en Physique

Août 2017

# SOMMAIRE

---

Notre projet est conduit en collaboration avec une équipe de physique des plasmas. Nous avons pour but d'étudier et caractériser le dopage par l'azote du graphène par un traitement plasma dans la post-décharge lointaine, à l'aide de calculs effectués grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous commençons par présenter le contexte actuel de la recherche en dopage du graphène ainsi que les motivations pour le projet. Nous présentons aussi certaines considérations théoriques à la base des calculs reliés au projet. Dans le second chapitre, nous étudions les principales structures de dopage et présentons les résultats d'énergie de formation obtenus. Le troisième chapitre se penche sur les azotes adsorbés à la surface des feuilles de graphène. Nous avons calculé les barrières d'activation pour la migration et l'incorporation de ces atomes et constaté que l'incorporation dans une lacune simple devait pouvoir se faire facilement. Nous étudions également l'interaction entre deux défauts, dans le cas d'un azote adsorbé et d'une lacune ainsi que pour deux azotes adsorbés. Il semble déjà assez clair qu'une lacune attire l'azote adsorbé. Quant à la relation entre les deux azotes, il nous faudra plus de travail avant de conclure, mais nous avons déjà quelques pistes de réponse. Au quatrième chapitre, nous présentons l'impact de l'inclusion du point K de la première zone de Brillouin dans les calculs ab initio. Nous remarquons qu'il abaisse l'énergie des structures dopées et que cet abaissement peut être surestimé si la discrétisation de l'espace des impulsions est trop espacée. Le dernier chapitre présente brièvement les possibles prochaines étapes pour la continuation du projet.

## Mots-clés :

- Graphène
- Dopage par l'azote
- Dopage par plasma
- Azote adsorbé
- Théorie de la fonctionnelle de la densité
- Simulation informatique
- Énergie de formation
- Interaction entre défauts

# SUMMARY

---

Our project is conducted in collaboration with a plasma physics group. Our goal is to study and characterize a new nitrogen doping process involving the late afterglow regime of a nitrogen plasma, by using calculations based on the density functional theory. We begin this text with a presentation of the current context in graphene doping and some motivations for the project. We also present theoretical considerations regarding our calculations. In the second chapter, we study the principal doping structures and present the formation energy results we obtained. The third chapter is about adsorbed nitrogens on the surface of graphene sheets. We calculated energy barriers for their migration and incorporation and found that the incorporation inside a monovacancy should be an easy process. Likewise, we study the interaction between two defects, namely a monovacancy and an adsorbed nitrogen and a pair of adsorbed nitrogens. It already seems clear that a vacancy attracts a nitrogen. As for the pair of nitrogens, more work is needed for a conclusion, but we have some leads. In the fourth chapter, we present the impact of including the K point of the first Brillouin Zone on the calculations. We note it induces a lowering of formation energies when included in the momentum space discretisation, and that this effect can be overestimated if the discretisation is too sparse. The last chapter presents the possible next steps to pursue this project.

## Keywords :

- Graphene
- Nitrogen doping
- Plasma doping
- Adsorbed nitrogen
- Density Functional Theory
- Computer simulation
- Formation energy
- Defect interaction

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Sommaire</b> .....	ii
<b>Summary</b> .....	iii
<b>Liste des figures</b> .....	vi
<b>Liste des tableaux</b> .....	vii
<b>Liste des abréviations</b> .....	viii
<b>Remerciements</b> .....	ix
<b>Chapitre 1. Contexte et théorie</b> .....	1
1.1. Graphène et dopage.....	1
1.1.1. Propriétés du graphène.....	1
1.1.2. Dopage général du graphène.....	3
1.1.3. Dopage par l'azote.....	4
1.1.4. Méthodes de dopage.....	5
1.1.4.1. Dopage durant la synthèse.....	5
1.1.4.2. Dopage post-synthèse.....	6
1.1.4.3. Dopage par plasma.....	6
1.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	8
1.2.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	8
1.2.2. Équations de Kohn-Sham.....	9
1.2.3. Théorème de Bloch.....	11
1.2.4. Fonctions de base.....	11
1.2.5. Calcul des forces.....	12
<b>Chapitre 2. Étude des types de fonctionnalisation</b> .....	14
2.1. Présentation des configurations étudiées.....	14
2.1.1. Défauts dans le graphène.....	14
2.1.2. Configurations de fonctionnalisation.....	16

2.2. Énergies de formation .....	18
2.2.1. Définition .....	18
2.2.2. Détails des calculs .....	19
2.2.3. Présentation des résultats .....	20
<b>Chapitre 3. Étude des azotes adsorbés .....</b>	<b>23</b>
3.1. Structure de base .....	23
3.1.1. Position de l'azote .....	23
3.1.2. Déformation du graphène .....	24
3.2. Migration des atomes .....	26
3.2.1. Calcul des barrières .....	26
3.2.2. Équation d'Arrhenius .....	28
3.2.3. Incorporation d'azote .....	30
3.2.4. Interaction entre défauts à distance .....	32
3.2.4.1. Interaction azote-lacune .....	32
3.2.4.2. Interaction azote-azote .....	35
<b>Chapitre 4. Étude de l'inclusion du point K dans les calculs .....</b>	<b>38</b>
4.1. Mise en contexte .....	38
4.2. Comparaison des zones de Brillouin .....	39
4.3. Nouveaux calculs d'énergies de formation .....	43
<b>Chapitre 5. Conclusions et travaux futurs .....</b>	<b>47</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>49</b>

# LISTE DES FIGURES

---

1.1	Structure atomique du graphène .....	2
1.2	Première zone de Brillouin et structure de bandes du graphène.....	3
2.1	Principaux défauts retrouvés dans les feuilles de graphène sans dopage. ....	15
2.2	Représentation des principaux types de fonctionnalisation azotée .....	17
3.1	Différentes perspectives sur l'atome adsorbé en surface .....	23
3.2	Représentation de la déformation des atomes de carbone lors de l'ajout d'un azote adsorbé.....	25
3.3	Mesures Raman des rapports d'intensité des pics G et 2D d'un échantillon de graphène dopé à l'azote.....	25
3.4	Barrières de migration pour un atome d'azote et de carbone .....	27
3.5	Transitions par seconde et distance moyenne parcourue pour un atome adsorbé...	29
3.6	Chemins énergétiques pour l'absorption d'un atome d'azote.....	31
3.7	Énergies des structures composées d'une lacune et d'un azote .....	33
3.8	Représentation de la configuration C de la Fig. 3.7 .....	35
3.9	Énergies des structures composées de deux azotes adsorbés .....	36
4.1	Comparaison des cellules primitives .....	39
4.2	Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 112 atomes, dans la ZdB associée à la cellule primitive.....	40
4.3	Représentation des ZdB associées à chacune des cellules primitives .....	41
4.4	Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 96 atomes, dans la ZdB associée à la cellule primitive.....	42
4.5	Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 32 atomes .....	44
4.6	Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 96 atomes .....	45

# LISTE DES TABLEAUX

---

2.1	Énergies de formation en eV calculées et comparées à la littérature.....	20
2.2	Énergies de formation en eV par rapport aux atomes d'azote isolés et aux défauts dans le graphène.....	22
4.1	Comparaison des énergies de formation pour les supercellules de 32, 96 et 112 atomes.....	43
4.2	Comparaison des énergies de formation pour les supercellules de 96 atomes, échantillonnées à $\Gamma$ et avec une grille 2x2, et 112 atomes.....	46

# LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

- **AFM** — Microscopie à force atomique  
(Atomic Force Microscopy)
- **CVD** — Dépôt de vapeur chimique  
(Chemical Vapor Deposition)
- **DFT** — Théorie de la fonctionnelle de la densité  
(Density Functional Theory)
- **EKS** — Équations de Kohn-Sham
- **GGA** — Approximation des gradients généralisés  
(Generalized Gradient Approximation)
- **LDA** — Approximation de la densité locale  
(Local Density Approximation)
- **NEB** — Nudged Elastic Band
- **STM** — Microscopie à effet tunnel  
(Scanning Tunneling Microscopy)
- **TDDFT** — Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps  
(Time-Dependent Density Functional Theory)
- **XPS** — Spectroscopie photoélectronique X  
(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- **ZdB** — Zone de Brillouin

# REMERCIEMENTS

---

Je veux tout d'abord remercier Michel Côté, mon directeur de recherche, de m'avoir fait confiance, malgré mon manque d'expérience en recherche et en matière condensée, et m'avoir guidé tout au long de ma maîtrise. Je veux aussi remercier Paul Boulanger pour sa patience, son aide et son enthousiasme à partager ses connaissances.

Je remercie Marie, mon amoureuse, pour tous les encouragements, les câlins, les petits lunchs qu'elle me prépare, les bisous, les sorties en vélo et les soirées télé.

Je remercie mes parents pour leur soutien et leur confiance tout au long de mes études passées et à venir. Je remercie même mon petit frère roux pour son humour et sa bonne humeur.

Je remercie également mes collègues de bureau, Véronique Brousseau-Couture, Josiane Gaudreau, Olivier Gingras, Vincent Gosselin, Félix-Antoine Goudreault, Julien Groulx, Maxime Morinière et Reza Nourafkan, d'en faire un endroit où il est agréable de travailler et où l'entraide et la bonne humeur sont maîtres.

Je remercie Germain Robert-Bigras et Luc Stafford de leur disponibilité et de rendre la collaboration très agréable.

Finalement, je remercie mes amis physiciens et mathématiciens qui rendent les dîners et les partys bien plus amusants.

# Chapitre 1

---

## CONTEXTE ET THÉORIE

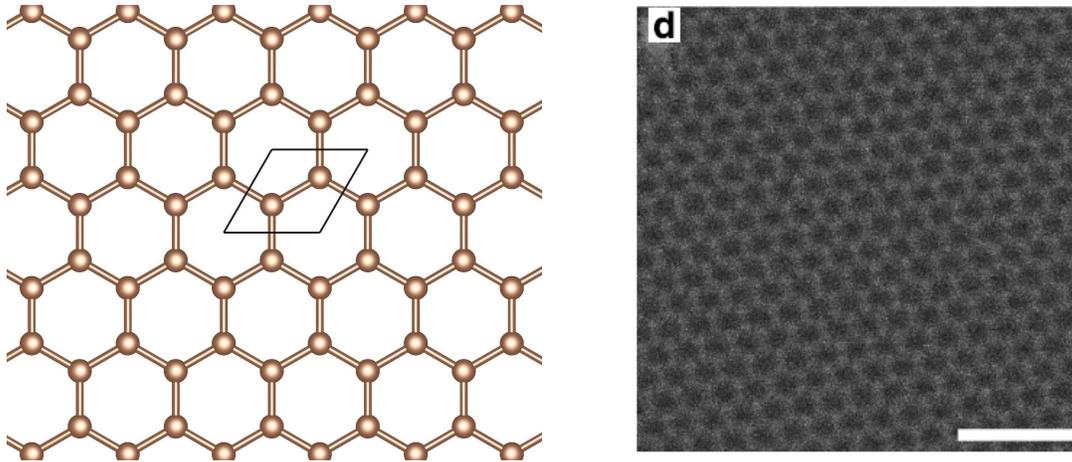
### 1.1. GRAPHÈNE ET DOPAGE

Les matériaux à basse dimensionnalité attirent beaucoup d'attention scientifique et technologique depuis le tournant du siècle [1–4]. Ils possèdent des propriétés physiques uniques et particulièrement utiles pour certaines applications [5, 6]. Contrairement à la plupart des matériaux tridimensionnels, certaines de leurs propriétés sont anisotropes [7], par exemple conducteur dans une direction et isolant dans une autre. Cela peut s'avérer avantageux dans bien des cas.

#### 1.1.1. Propriétés du graphène

De cette classe de matériaux, le graphène est sans conteste celui ayant fait couler le plus d'encre et créé le plus d'intérêt. C'est un matériau à deux dimensions, constitué d'une seule couche d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal, dont la cellule primitive compte deux atomes, comme illustré à la Fig. 1.1a. Le réseau hexagonal est également bien visible par des techniques expérimentales d'imagerie comme la microscopie à effet tunnel (STM). Un exemple est visible à la Fig. 1.1b. Le graphène était étudié par les théoriciens de la matière condensée depuis plusieurs décennies, mais n'était pas considéré comme prometteur technologiquement parlant, car on croyait sa synthèse impossible. En effet, il était prévu théoriquement que les cristaux 2D ne pouvaient être stables lorsque soumis à de l'agitation thermique [8]. Toutefois, en 2004, une équipe expérimentale a réussi à isoler une seule couche de graphène [9] à partir d'un échantillon de graphite (matériau composé d'un empilement de couches de graphène). Par la suite, le nombre d'études sur les méthodes de synthèses et les propriétés du graphène a explosé.

Pour expliquer cet intérêt, il est important de comprendre en détail ses propriétés. Tout d'abord, chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence. Trois d'entre eux, correspondant aux orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  vont s'hybrider avec les mêmes orbitales des carbones voisins afin de former une structure  $sp^2$ . Les quatrièmes électrons de valence, correspondants aux orbitales  $2p_z$ , se délocalisent au-dessus et en dessous de la couche d'atomes, formant les orbitales  $\pi$  du



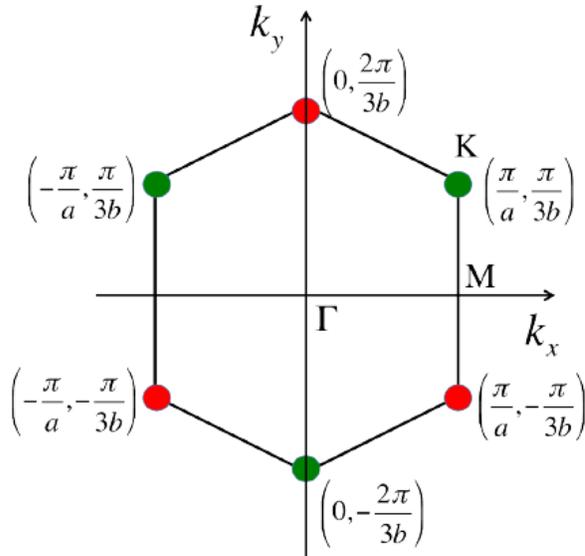
(A) Représentation schématique de la structure atomique et de la cellule primitive du graphène (B) Image d'une feuille de graphène obtenue par STM [10].

FIGURE 1.1. Structure atomique du graphène

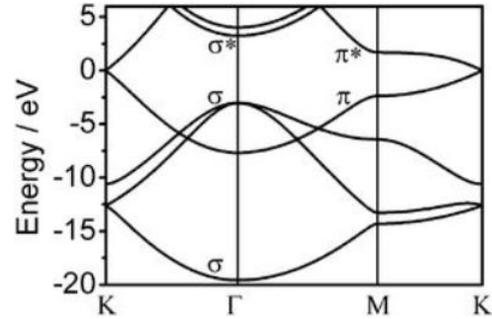
graphène [11]. Les liens  $sp^2$  du carbone sont des liens très stables, ce qui entraîne une résistance mécanique élevée et une excellente conduction thermique dans le sens du plan de graphène. Sa structure très peu épaisse entraîne également une faible absorption de la lumière visible ce qui en fait un matériau pratiquement transparent.

Les propriétés électroniques principales du graphène peuvent être déduites à partir d'une caractéristique peu commune de sa structure de bandes : les cônes de Dirac. Un des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (ZdB) est le point K, visible à la Fig. 1.2. Les bandes de valence et de conduction du graphène se touchent ponctuellement à ce point de la ZdB. La densité d'états à la surface de Fermi est donc nulle. Près de ce point, les bandes sont linéaires ce qui implique un comportement similaire à la dispersion des photons. Nous pouvons donc interpréter ces niveaux électroniques comme ceux de quasi-particules fermioniques relativistes sans masse [12]. Grâce à cette absence de masse, les porteurs de charge du graphène peuvent atteindre des valeurs de mobilités très élevées, même à température de la pièce [13].

L'absence de chevauchement entre les bandes de valence et de conduction du graphène en fait l'exemple parfait du semimétal, car il ne possède pas de gap électronique, mais sa densité d'états au niveau de Fermi est nulle. La singularité de sa structure électronique a également permis d'observer expérimentalement plusieurs phénomènes intéressants, tels des effets de champs ambipolaires et l'effet de Hall quantique à température de la pièce [14].



(A) Première ZdB du graphène et coordonnées des principaux points de haute symétrie [15].



(B) Structure de bandes du graphène [16]. Le niveau de Fermi correspond à  $E(\text{eV}) = 0$  et à la jonction entre les bandes de valence et de conduction.

FIGURE 1.2. Première zone de Brillouin et structure de bandes du graphène

### 1.1.2. Dopage général du graphène

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

Dans certains cas, l'absence de gap électronique du graphène s'avère un problème. Pour y pallier, il est nécessaire de procéder à la fonctionnalisation du matériau, c'est-à-dire à l'ajout d'atomes ou de molécules à la structure de base afin de changer certaines propriétés. Ce processus est également appelé dopage. Son but peut être, par exemple, d'ouvrir une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi tout en gardant le plus possible la structure originale, ou de changer la valeur du niveau de Fermi. Dans ce dernier cas, nous pouvons retrouver du dopage de type p, qui diminue le nombre d'électrons, ou de type n, qui augmente le nombre d'électrons [17].

Il est important de noter que la fonctionnalisation est un processus induisant des défauts dans la structure de base du graphène. Les atomes dopants agissent comme des centres de diffusion pour les porteurs de charge des orbitales  $\pi$ . En augmentant les interactions avec le réseau atomique, ils réduisent leur libre parcours moyen et, du même coup, leur mobilité [18]. Au final, certaines des

propriétés intéressantes du graphène sont amenuisées, parfois jusqu'à disparition, par un dopage trop dense ou modifiant la structure atomique hexagonale [19].

### 1.1.3. Dopage par l'azote

Notre projet vise à comprendre particulièrement le dopage par l'azote. Plusieurs projets expérimentaux et technologiques utilisant du graphène fonctionnalisé avec des groupes azotés ont vu le jour dans les dernières années. Nous présentons ici une liste non exhaustive d'applications prometteuses de ces matériaux afin de nous faire une idée des secteurs touchés.

- Tout d'abord, le graphène est un matériau de choix pour la création de nouveaux transistors à effet de champ plus efficaces et rapides. Le dopage à l'azote permet de contrôler l'ouverture d'un gap électronique et la valeur du niveau de Fermi, deux traits essentiels aux transistors [20].
- Un autre champ d'applications est celui des biodétecteurs, très utiles dans des domaines comme la biochimie et la recherche médicale. Afin d'améliorer la sensibilité électrochimique de ces détecteurs, il est utile d'augmenter la densité d'états électroniques près du niveau de Fermi en plus d'ouvrir un gap électronique. Le dopage azoté a déjà été proposé comme un moyen efficace d'y parvenir [21].
- Dans le contexte environnemental actuel, il est crucial de développer de nouvelles technologies afin d'augmenter la viabilité des sources d'énergies renouvelables et écologiques. En raison de sa transparence et de son excellente conduction électrique, le graphène est naturellement un matériau à étudier dans le contexte des cellules photovoltaïques organiques, plus précisément pour les rôles de film conducteur et d'électrode auxiliaire. En particulier, le graphène dopé à l'azote s'est démarqué dans le second comme catalyseur pour les réactions de réduction, permettant d'atteindre d'excellentes efficacités [22].
- Un stockage d'énergie efficace et fiable est également un défi dans le contexte actuel. L'une des avenues explorées est l'utilisation de supercondensateurs pour stocker l'électricité produite en trop lors d'une période faste afin de pouvoir la réutiliser plus tard. Le graphène en général permet de créer des dispositifs possédant une grande capacitance et surtout une longue durée de vie en ce qui concerne les cycles de charge et décharge, mais les résultats obtenus sont encore plus impressionnants lorsqu'il est dopé à l'azote [23].

#### 1.1.4. Méthodes de dopage

Il existe déjà plusieurs techniques de dopage pour le graphène qui possèdent chacune leurs avantages et inconvénients. Nous présentons ici les méthodes les plus répandues afin de nous faire une idée de la situation actuelle.

La méthode la plus simple est l'application d'un champ électrique par des électrodes aux extrémités d'un échantillon de graphène. En raison de la faible densité d'états à son énergie de Fermi, celle-ci est modifiable très facilement par cette technique et il est possible d'obtenir du graphène dopé en électrons ou en trous selon les besoins [24]. Par contre, il est impossible d'ouvrir un gap électronique de cette façon et toutes les applications ne se prêtent pas nécessairement bien à la présence sans interruption d'une différence de potentiel. C'est pourquoi la fonctionnalisation par l'ajout de nouveaux éléments au graphène attire l'attention.

Tout d'abord, il est important de distinguer les méthodes qui dopent le graphène durant la synthèse et celles qui le font post-synthèse.

##### 1.1.4.1. Dopage durant la synthèse

- Dans le premier cas, le dopage peut se faire par la méthode de déposition de vapeur chimique (CVD). C'est une méthode assez courante pour la synthèse du graphène monocouche qui consiste à faire réagir des molécules gazeuses, composées entre autres des éléments nécessaires, sur un substrat afin d'obtenir un matériau final. Les dopants sont mélangés au gaz normalement utilisé et vont réagir durant la synthèse afin d'ajouter de nouveaux éléments à la structure du graphène [25].
- Une autre technique considérée est celle du moulin à billes (Ball milling). Lors de la synthèse de graphène par exfoliation du graphite, les liens carbone-carbone brisés sont très réactifs. En contrôlant l'atmosphère dans laquelle le processus est exécuté, il y a de fortes chances que ces liens se reforment avec les dopants désirés. Le principal défaut de cette méthode est que les nouveaux éléments se retrouvent en périphérie des feuilles de graphène créées, car les liens pendants s'y retrouvent en majorité. Pour de grands échantillons, le dopage obtenu sera donc très faible et non uniforme [26].

Les méthodes de dopage durant la synthèse apportent un problème majeur. En effet, il est rare que ce soient les mêmes personnes qui synthétisent le matériau et qui l'utilisent pour des applications technologiques. Il est donc plus simple, et plus viable dans un contexte économique, pour les seconds de se procurer un produit pur, puis de le modifier selon leurs besoins. C'est pourquoi les techniques de dopage post-synthèse sont intéressantes.

#### 1.1.4.2. *Dopage post-synthèse*

- La méthode du recuit thermique consiste à faire chauffer le graphène, puis le laisser refroidir dans une atmosphère de précurseurs. Les liens graphène-dopants se forment plus facilement à haute température. Il est aussi possible d'utiliser un solvant pour dissoudre le graphène et le faire réagir chimiquement avec les précurseurs. Ces deux méthodes ne donnent toutefois de bons résultats que lorsqu'appliquées sur de l'oxyde de graphène.
- Deux autres méthodes existantes sont les dopages chimiques activés par photoluminescence ou par décharge électrique. Ces méthodes visent à grandement augmenter la réactivité de molécules avec le graphène en fournissant un moyen de briser les liens moléculaires avant qu'elles n'entrent en contact avec la feuille. Ce but est atteint par l'intermédiaire de photons ou d'électrons énergétiques respectivement [26].

#### 1.1.4.3. *Dopage par plasma*

La dernière méthode de dopage que nous présenterons est celle du dopage par traitement plasma. C'est une méthode qui donne déjà des résultats expérimentaux prometteurs [27]. Le plasma est un gaz ionisé et représente un milieu hautement réactif, dans lequel les éléments dopants se retrouvent naturellement sous forme atomique et peuvent se lier à une surface. Il est également caractérisé par la présence de différentes espèces énergétiques, tels des ions, des électrons libres à haute température et des molécules dans des états excités métastables. Celles-ci se combinent pour former un réservoir d'énergie très intéressant pour plusieurs applications, dont le dopage. En effet, l'activation de surface nécessaire à certaines réactions est aisément obtenue dans un tel milieu.

L'utilisation d'un plasma conventionnel pour traiter des matériaux comme le graphène s'accompagne toutefois de désavantages non négligeables. La présence d'espèces très énergétiques et réactives, comme les molécules et atomes ionisés, aide aux réactions désirées, mais également

aux réactions indésirables, comme l'induction de défauts majeurs dans la structure. Si une faible densité de petits défauts peut aider au dopage en créant des sites où les hétéroatomes se lient plus facilement, une quantité ou une taille de défauts trop grande dénature trop la structure du graphène pour qu'il garde ses propriétés.

Afin de pallier ces problèmes, des recherches ont été conduites à l'Université de Montréal par le groupe de physique des plasmas [28, 29]. Ces recherches avaient pour but de caractériser une zone moins connue des systèmes à plasma d'azote : la post-décharge lointaine. Cette région ne fait pas partie à proprement parler du plasma, car les caractéristiques principales définissant un plasma n'y sont pas respectées. Elle se retrouve à la fin de la post-décharge qui elle-même se situe après le plasma dans le cycle de pompage. Dans cette zone, les molécules évacuées du plasma peuvent réémettre des photons grâce à l'énergie emmagasinée dans leurs niveaux vibrationnels. Toutefois, les propriétés intéressantes du plasma pour le dopage sont toujours présentes, car le temps de vie des états métastables est assez long pour qu'ils restent excités et forment un réservoir d'énergie pour les réactions. De plus, la densité d'ions et d'électrons à hautes énergies est beaucoup plus faible, ce qui devrait réduire l'induction de défauts indésirables dans les échantillons de graphène.

Une collaboration entre théorie et expérimentation a été initiée dans le but d'améliorer notre compréhension des différents phénomènes liés au dopage du graphène à l'azote dans ces conditions particulières. Ce présent mémoire de maîtrise a pour but de présenter les résultats théoriques obtenus dans le cadre de cette collaboration. Le lecteur peut passer directement aux chapitres suivants s'il désire accéder aux résultats et à leur analyse. Le restant du premier chapitre sera consacré à des considérations plus théoriques par rapport aux simulations.

## 1.2. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Afin de connaître le comportement des électrons dans les matériaux, nous devons étudier les lois de la mécanique quantique. Leur dynamique est décrite par l'hamiltonien du système qui, en matière condensée, prend la forme générale

$$H \equiv T + V_{ion} + E_{ee} \equiv -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.2.1)$$

où  $T$ ,  $V_{ion}$  et  $E_{ee}$  sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique, d'interaction ions-électrons et d'interaction électrons-électrons. Dans un but de clarté, les unités atomiques ont été choisies de sorte que les constantes  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$  et  $e = 1$  et les unités d'énergie sont des Hartrees (Ha). À titre de comparaison,  $1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ry} \approx 27,2 \text{ eV}$ . L'équation de Schrödinger, qui permet d'obtenir la fonction d'onde à N corps, est simplement

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (1.2.2)$$

Pour des systèmes assez simples, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger numériquement pour chacun des électrons, en tenant compte de leurs interactions avec les ions et les autres électrons. Toutefois, lorsque le nombre de particules étudiées augmente, le problème devient rapidement très complexe à résoudre numériquement. En effet, la fonction d'onde du système doit contenir l'information sur l'interaction de chaque électron avec chacun des autres électrons, et ce en tout point du système. C'est donc dans le but de créer une méthode de calcul plus efficace pour les systèmes à plusieurs électrons que le cadre théorique de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée dans les années 60 [30].

### 1.2.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT repose principalement sur le théorème de Hohenberg et Kohn, qui statue que pour une certaine densité de charge correspondant à l'état fondamental d'un système, il existe une et une seule fonction d'onde équivalente pour ce même état fondamental. Ainsi, il est possible de réduire grandement la complexité et le volume des calculs en utilisant la densité électronique comme variable fondamentale, même si elle ne contient pas explicitement le comportement individuel des électrons. Cette relation n'est vérifiée que pour l'état fondamental, c'est-à-dire la configuration électronique qui minimise l'énergie du système. C'est d'ailleurs la minimisation de l'énergie à un niveau suffisant qui indique l'atteinte de la convergence dans les calculs DFT.

### 1.2.2. Équations de Kohn-Sham

Donc, plutôt que de résoudre directement l'hamiltonien complet de l'Eq. 1.2.1 pour un système, il est plus efficace de définir l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  de la forme

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ &= F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

La fonctionnelle  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ , correspondante à la somme de l'énergie cinétique et d'interaction électron-électron, est la même pour tous les systèmes électroniques interagissants. Il n'est donc nécessaire de la déterminer qu'une seule fois avant de l'appliquer à différents potentiels externes  $V_{ion}(\mathbf{r})$  correspondants à ces différents systèmes.

Malgré tout, les valeurs exactes des termes d'énergie cinétique  $T[n(\mathbf{r})]$  et d'interaction entre les électrons  $E_{ee}[n(\mathbf{r})]$  de la fonctionnelle  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$  restent très lourdes à calculer si on considère les électrons dans un système interagissant. C'est pourquoi l'approche des équations de Kohn-Sham (EKS) est utile [31]. Elle consiste à considérer un système auxiliaire constitué d'orbitales électroniques qui n'interagissent pas entre elles. La méthode de Kohn-Sham se base sur l'affirmation qu'il existe un potentiel local à un corps permettant au système auxiliaire d'avoir la même densité, lorsque son énergie est minimisée, que l'état fondamental du système d'origine. L'énergie cinétique  $T_s[n(\mathbf{r})]$  et l'énergie électrostatique, ou énergie de Hartree,  $E_H[n(\mathbf{r})]$  des orbitales non interagissantes sont facilement calculables. Ces valeurs servent de point de départ pour une nouvelle expression de la fonctionnelle  $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ , qui devient

$$\begin{aligned} F_{HK}[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + (T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]) + E_H[n(\mathbf{r})] + \Delta E_{ee}[n(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

Les termes de correction  $(T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})])$  et  $\Delta E_{ee}[n(\mathbf{r})]$  sont regroupés dans ce qui est appelé communément la fonctionnelle d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = (T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]) + \Delta E_{ee}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.2.5)$$

Cette fonctionnelle permet de déterminer le potentiel à un corps qu'il faut appliquer au système auxiliaire pour obtenir la densité correspondante à celle du premier système. À l'aide d'un processus variationnel, le potentiel d'échange-corrélation qui minimise l'énergie en fonction de la densité peut être obtenu :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.2.6)$$

Il est ainsi assuré de correspondre à la densité de l'état fondamental du système d'origine. Le potentiel à un corps du système auxiliaire s'exprime donc comme

$$V = V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.2.7)$$

et la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système interagissant de l'Éq. 1.2.3 devient, dans le cas du système non interagissant correspondant :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ion}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.2.8)$$

Cette expression n'est pas une approximation dans la limite où  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , la fonctionnelle d'échange-corrélation, est déterminée exactement. Dans l'état des connaissances actuelles, ce n'est toutefois pas possible. Nous pouvons tout de même la modéliser assez bien grâce à, par exemple, l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation des gradients généralisés (GGA). Ces méthodes permettent de s'approcher le plus possible de la valeur réelle sans imposer trop de complexité aux calculs.

Avec ces outils, il est possible de définir trois équations autocohérentes, qui sont les EKS utilisées dans la majorité des codes de DFT :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \phi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.2.9a)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.2.9b)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.2.9c)$$

Les  $\phi_i$  sont les orbitales non interagissantes correspondantes à un ou deux électrons, selon la prise en compte du spin ou non. Une fois la première équation différentielle résolue, ces orbitales sont combinées pour obtenir la densité correspondante. À partir de cette densité, un nouveau potentiel d'échange-corrélation est déterminé et le cycle recommence avec ce nouveau potentiel.

### 1.2.3. Théorème de Bloch

Les méthodes de calculs appliquées sur des systèmes étendus se basent en général sur le théorème de Bloch pour trouver les solutions à l'équation de Schrödinger. Pour un potentiel externe périodique  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , les solutions sont de la forme

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}), \quad (1.2.10)$$

où  $u(\mathbf{r})$  est une fonction périodique qui possède les mêmes vecteurs de symétrie  $\mathbf{R}$  que le potentiel  $V(\mathbf{r})$ . Dans la majorité des cas, incluant la DFT, cette propriété est utilisée pour solutionner des fonctions d'onde à un seul corps. Comme présenté à la section précédente, en utilisant la méthode des équations de Kohn-Sham, le problème à N-corps peut être transformé en N problèmes à 1 corps. Le théorème de Bloch nous fournit des orbitales individuelles, ou ondes de Bloch, qui sont combinées pour obtenir l'énergie d'Hartree  $E_H$  de l'Éq. 1.2.8. Il est toutefois possible de définir des solutions semblables pour un problème à plusieurs corps interagissants [32], ce qui nous permet d'obtenir des orbitales de Bloch à plusieurs corps [33].

Dans tous les cas, afin de pouvoir appliquer ce théorème, il faut considérer les positions des ions comme fixes par rapport aux électrons. En raison de la différence de masse entre les électrons et les noyaux atomiques, un rapport de l'ordre de  $10^4$ , cela constitue une bonne approximation dans la plupart des situations étudiées, surtout pour les matériaux solides où les atomes bougent peu.

### 1.2.4. Fonctions de base

Afin d'utiliser la DFT de façon pratique, les méthodes présentées précédemment ont été implémentées dans des codes informatiques. Pour représenter la densité électronique, ces codes utilisent un ensemble de fonctions de base. Grâce à une combinaison linéaire de ces fonctions, il est possible d'exprimer les orbitales comme un vecteur contenant simplement les coefficients de chacune. Il existe plusieurs types de fonctions de base, chacun avec ses avantages et ses inconvénients d'un point de vue calculatoire. En général, pour un même type, un plus grand nombre de fonctions augmente la complétude et la fiabilité de la base. Évidemment, un plus grand nombre de fonctions entraîne également une augmentation du temps de calcul et de la mémoire nécessaire. Les deux codes de structure électronique utilisés pour ce mémoire n'utilisent pas le même type de fonctions de base.

Tout d’abord, ABINIT [34] décrit la fonction d’onde à l’aide d’ondes planes. Toutes les ondes planes sous une certaine énergie limite et qui répondent aux conditions frontière de la boîte de simulation sont considérées. Cette technique est particulièrement efficace pour les systèmes périodiques, de par la nature périodique des ondes planes et la grande facilité à calculer leur transformée de Fourier. Par contre, les ondes planes sont coûteuses lorsqu’une zone vide doit être incluse dans la simulation, car leur nombre doit être augmenté afin d’obtenir l’interférence destructive nécessaire à l’obtention d’un vide.

À l’opposé, le code BigDFT [35] utilise des ondelettes comme fonctions de base. Les ondelettes ont la propriété d’être localisées à la fois dans l’espace réel et dans l’espace des impulsions. Le code permet de définir une zone à haute résolution et une zone, plus grande, à basse résolution autour de chaque atome. Le nombre de fonctions de base est élevé dans la première et faible dans la seconde. Cette méthode permet donc un contrôle accru de la taille de la base et n’oblige pas la simulation à remplir la cellule au complet.

### 1.2.5. Calcul des forces

Lors de l’ajout de dopants et autres défauts dans une structure atomique, nous observons la plupart du temps une modification de la position des atomes autour du défaut. Cela est dû en premier lieu à la modification de la densité électronique par l’ajout ou la perte d’électrons ainsi que par un changement du potentiel ionique. En second lieu, cette nouvelle densité n’interagissant plus de la même façon avec le système ionique, de nouvelles forces électriques résultantes apparaissent. Il est donc important de pouvoir les calculer afin de savoir quelles sont les positions ioniques relaxées, minimisant ces forces résultantes.

Afin d’y parvenir, les codes DFT utilisent le théorème de Hellmann-Feynman [36, 37]. Par ce théorème, il est possible de relier la force, qui est l’opposée de la dérivée de l’énergie par rapport aux coordonnées atomiques réelles, à la dérivée de l’hamiltonien par rapport à ces mêmes coordonnées. La relation est

$$F_{X_{j(x,y,z)}} = -\frac{dE}{dX_{j(x,y,z)}} = -\left\langle \Psi \left| \frac{dH}{dX_{j(x,y,z)}} \right| \Psi \right\rangle, \quad (1.2.11)$$

où les  $X_j$  sont les 3M coordonnées spatiales des M ions du systèmes. Afin que cette relation soit vérifiée, les  $\Psi$  doivent être des états propres de  $H$ . Sinon des termes de l’ordre de  $\left\langle \frac{d\Psi}{dX_j} \left| \Psi \right\rangle$  doivent être pris en compte.

L'hamiltonien complet pour les ions comporte un terme de plus que celui de l'Éq. 1.2.1 soit le terme d'interaction ion-ion. Il devient donc, pour un système à M ions de numéro atomique Z et N électrons,

$$H \equiv T + E_{ee} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_j^M \sum_{k>j}^M \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|}. \quad (1.2.12)$$

Seuls les deux derniers termes de l'hamiltonien dépendent explicitement des coordonnées atomiques, ce sont donc eux qui interviennent dans l'expression des forces. Une fois la dérivée de l'hamiltonien calculée et mise dans l'Éq. 1.2.11, nous obtenons l'expression finale pour les composantes des forces en DFT [38],

$$F_{X_j(x,y,z)} = -Z_j \left( \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{(x,y,z) - X_j(x,y,z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^3} - \sum_{k \neq j}^M Z_k \frac{X_k - X_j}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j|^3} \right). \quad (1.2.13)$$

Lorsque les forces ont été déterminées pour chacune des trois coordonnées des M atomes du système, un algorithme de minimisation est utilisé afin de trouver le minimum de cet espace à 3M dimensions. Après chaque pas de minimisation, un nouveau cycle DFT est effectué jusqu'à convergence, avec les nouvelles coordonnées. Lorsque les forces sont assez petites, nous trouvons les coordonnées finales relaxées du système.

# Chapitre 2

---

## ÉTUDE DES TYPES DE FONCTIONNALISATION

Nous devons mettre en garde le lecteur sur le fait que les résultats quantitatifs présentés dans ce chapitre sont mis en doute et recalculés dans le Chapitre 4, car le point spécial K de la première zone de Brillouin n'était pas inclus dans l'échantillonnage pour les grandes cellules. Toutefois, même si les valeurs absolues d'énergie varient significativement, les différences d'énergie entre les configurations étudiées varient beaucoup moins. Les conclusions obtenues dans ce chapitre restent donc valides.

### 2.1. PRÉSENTATION DES CONFIGURATIONS ÉTUDIÉES

Lors du processus de fonctionnalisation du graphène, les atomes d'azote qui s'intègrent dans la structure peuvent adopter plusieurs configurations différentes selon les conditions expérimentales et la présence ou non de défauts dans la feuille de graphène [39]. Les effets du dopage varient selon ces configurations ; il nous faut donc les étudier individuellement afin de mieux comprendre le processus global.

#### 2.1.1. Défauts dans le graphène

Le graphène parfait présenté à la Fig. 1.1 n'est pas nécessairement représentatif d'une feuille réelle de graphène. Lors de la synthèse ou des étapes suivantes d'utilisation, des défauts apparaissent dans la structure hexagonale. Ces défauts peuvent entraîner la création de liens pendants et de zones à plus haute réactivité. Il est aussi important de simuler ces défauts de base afin de les utiliser comme structure de comparaison avec les structures contenant de l'azote.

Le défaut le plus simple est la lacune, c'est-à-dire l'absence d'un atome de carbone sur l'un des sites de la structure hexagonale. Comme visible à la Fig. 2.1a, la présence de ce défaut rend disponible trois électrons de valence des trois carbones voisins. Deux de ces carbones se rapprochent en formant un cycle pentagonal. Le lien partiellement reconstruit permet de réduire l'énergie du système, mais le site reste réactif. Ce défaut est un bon candidat pour permettre l'incorporation

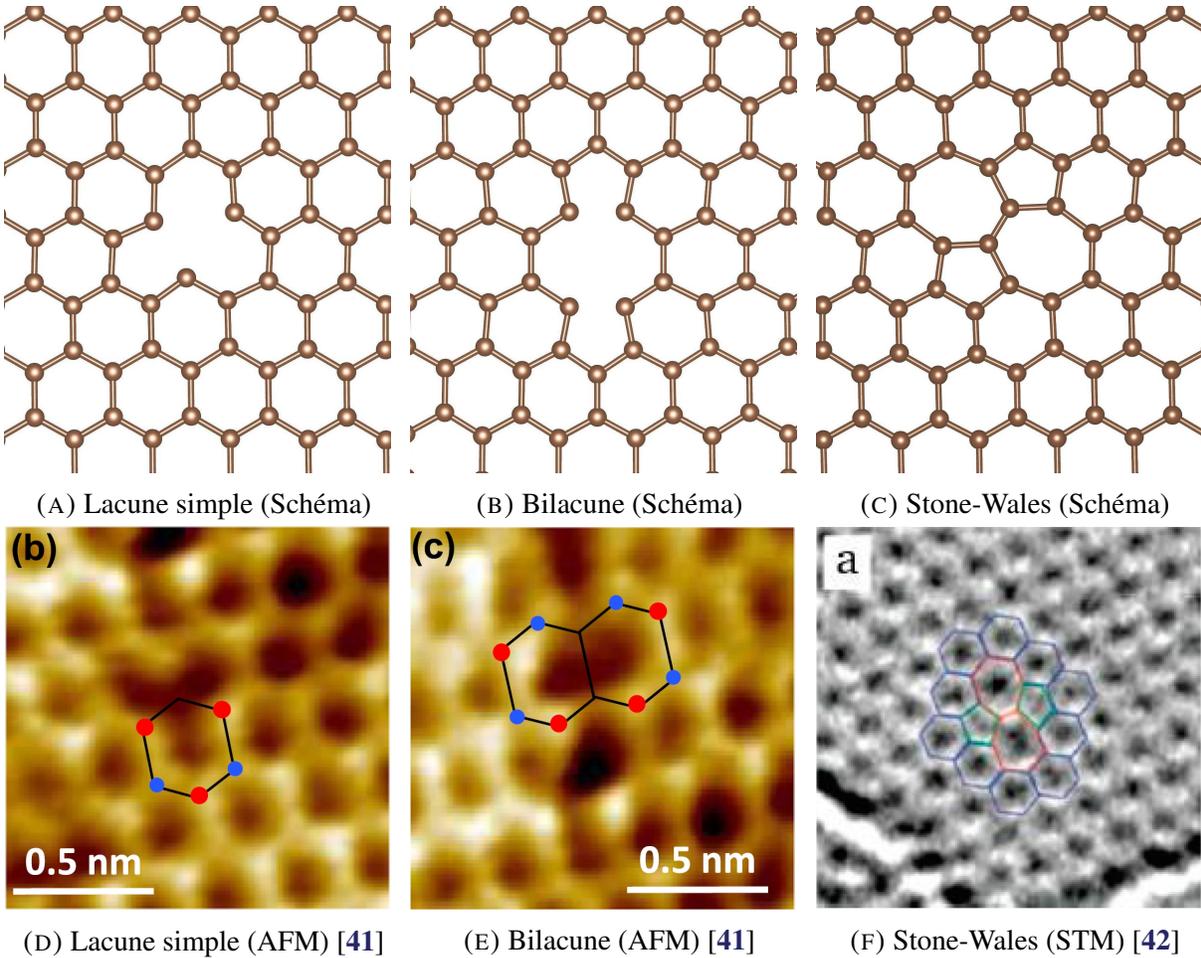


FIGURE 2.1. Principaux défauts retrouvés dans les feuilles de graphène sans dopage.

d'atomes d'azote isolés.

Par la suite, avec la présence d'une seconde lacune sur un site voisin, nous obtenons la bilacune. Le même phénomène de reconstruction partielle peut être observé à la Fig. 2.1b, cette fois sur deux côtés opposés du défaut. Évidemment, de plus grandes lacunes peuvent exister, mais nous nous limiterons à ces deux exemples dans le contexte de cette étude.

Un autre type de défauts rapporté dans la littérature [40] est le défaut de Stone-Wales, représenté à la Fig. 2.1c. Il est créé par la rotation d'un lien carbone-carbone d'un angle de  $90^\circ$  autour de son centre. Contrairement aux deux autres défauts, il n'est pas associé à un manque d'atomes par rapport à du graphène parfait.

La moitié inférieure de la Fig. 2.1 contient des images de la littérature obtenues par microscopie à force atomique (AFM) et STM des défauts précédents. Des modèles boules et bâtons sont superposés sur les images pour aider à la lecture des données. Nous retrouvons les mêmes structures et cycles hexagonaux et pentagonaux que dans la section supérieure.

### 2.1.2. Configurations de fonctionnalisation

Le premier type de dopage, et celui que notre projet vise à maximiser dans une optique d'applications technologiques, est le dopage substitutionnel. Aussi appelé dopage graphitique, il est formé par la présence d'un atome d'azote sur un des sites carbonés du réseau hexagonal, comme dans le schéma de la Fig. 2.2a et les mesures STM de la Fig. 2.2e. La structure environnante n'est pas déformée par ce dopage, car les symétries de rotation autour du dopant sont conservées et il n'y a pas de liens pendants à reconstruire. Grâce à cette propriété, cette configuration représente le dopage n parfait [43]. L'électron de valence supplémentaire fourni par l'azote peut se délocaliser dans les orbitales  $\pi$ , augmentant du même coup le niveau de Fermi, tout en ne modifiant pas significativement les niveaux électroniques du graphène.

Il existe deux autres catégories de fonctionnalisation à l'azote dans un plan de graphène, soit le dopage de type pyridinique et le dopage de type pyrrolique, respectivement représentés aux Fig. 2.2b et 2.2c. Dans le premier cas, l'atome d'azote complète un cycle hexagonal avec les carbones, mais est associé avec une lacune sur un site voisin. Cette structure est visible dans les mesures STM de la Fig. 2.2f. Dans le second cas, l'azote complète un cycle pentagonal avec les carbones. Le dopage pyrrolique ne se retrouve qu'autour de grands défauts, par exemple un joint de grains due à la croissance ou un regroupement de lacunes. C'est pourquoi ce dopage est plus difficile à étudier dans un contexte de cellules de simulation périodiques. À la Fig. 2.2c, l'azote pyrrolique est stabilisé avec deux azotes en structure pyridinique. S'ils avaient été des carbones, l'azote pyrrolique se serait naturellement relaxé en position pyridinique, car le défaut est trop petit. Ces deux types de fonctionnalisation sont associés à un dopage p, ou une baisse du niveau de Fermi [21, 44].

Le dernier type de liaison possible entre le graphène et l'azote est celui où l'atome d'azote n'est pas incorporé dans le plan de graphène, mais tout de même lié au-dessus de la surface. La position la plus stable pour un atome ainsi adsorbé est appelée «bridge» et se situe directement au-dessus d'un lien carbone-carbone, comme illustré à la Fig. 2.2d. Cette configuration sera étudiée plus en

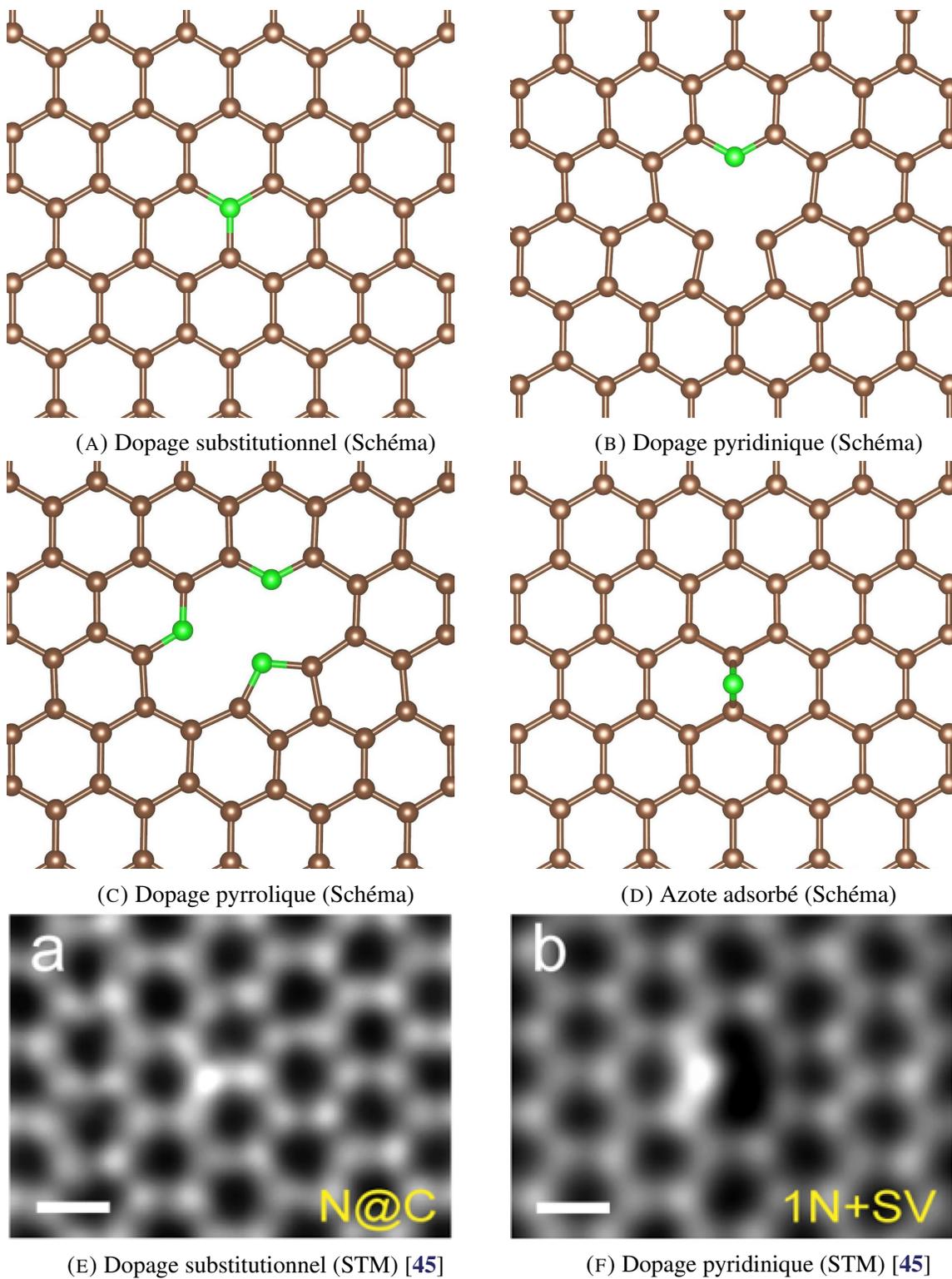


FIGURE 2.2. Représentation des principaux types de fonctionnalisation azotée

détail dans le Chapitre 3, car notre modèle prévoit qu'elle joue un rôle important dans la fonctionnalisation.

## 2.2. ÉNERGIES DE FORMATION

### 2.2.1. Définition

Dans un premier temps, afin d'étudier les différentes structures présentées à la section précédente, nous rapportons leur énergie de formation. Cette quantité permet d'évaluer à quel point une configuration est favorable énergétiquement par rapport à un point de référence. En gardant ce point de référence fixe entre plusieurs configurations, il est possible de les comparer et de tirer des conclusions sur leur probabilité et leur stabilité. La formule générale pour le calcul d'une énergie de formation est

$$E_{for} = E_{tot} - \sum_i N_i \mu_i. \quad (2.2.1)$$

La somme est effectuée sur les différents types d'atomes présents dans la structure et les  $N_i$  et  $\mu_i$  sont le nombre d'atomes et le potentiel chimique associés à chacun de ces types. Dans notre cas, les structures ne comptent que du carbone et de l'azote et nous avons déterminé leur potentiel chimique à partir de, respectivement, une cellule de graphène parfait contenant  $N_C$  atomes de carbone et une molécule de  $N_2$  isolée. L'expression de ces potentiels est

$$\mu_C = E_{\text{graphène}}/N_C, \quad (2.2.2a)$$

$$\mu_N = E_{N_2}/2. \quad (2.2.2b)$$

Il est important de comprendre que la valeur absolue des énergies de formation n'a pas de sens physique en tant que telle. Ce n'est que par rapport à un certain point de référence ou en comparaison avec une autre énergie de formation que des conclusions peuvent être tirées. Le choix d'utiliser la molécule de  $N_2$  comme référence pour l'azote est motivé par notre volonté de valider nos résultats avec la littérature déjà disponible. Il s'agit en effet du point de référence utilisé par la plupart des articles. Toutefois, dans le contexte du dopage par plasma, les atomes d'azote interagissants sont dissociés sous forme atomique. Les énergies de formation calculées avec un potentiel chimique obtenu à partir de l'énergie d'un azote isolé, soit  $\mu_N = E_N$ , sont plus basses. Nous les

présenterons lorsqu'elles seront nécessaires pour le propos.

### 2.2.2. Détails des calculs

Les calculs d'énergie totale nécessaires à la détermination des énergies de formation ont été réalisés grâce à deux codes DFT différents. Nous avons fait les premiers calculs sur des cellules de simulation plus petites, à l'aide du code ABINIT. Par la suite, nous avons utilisé le code BigDFT pour étudier de plus grandes cellules de simulation, car il est mieux adapté à un grand nombre d'atomes et certains projets en développement sur ce code pourraient se révéler intéressants pour le projet. Nous présentons ici les paramètres calculatoires utilisés dans les deux cas.

Tout d'abord, les points communs :

- Cellules de simulation périodique
- Taille de la cellule relaxée selon le graphène parfait, puis maintenue constante après l'introduction de défauts
- Utilisation de la GGA, fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [46]
- Prise en compte de la polarisation en spin, lorsque nécessaire
- Relaxation des forces de l'ordre de  $10^{-4}$  Ha/Bohr

Ensuite, spécifiquement par rapport aux calculs dans ABINIT :

- Supercellule contenant 32 atomes
- Discrétisation de l'espace des impulsions par une grille 6x6 de points-k
- Base d'ondes planes limitée à 45 Ha
- Convergence sur les énergies totales de l'ordre de 0,05 eV.

Finalement, pour les calculs dans BigDFT :

- Supercellule contenant 112 atomes
- Pas de grille de points k, seulement  $\Gamma$  est considéré
- Base d'ondelettes déterminée par  $hgrid=0,4$ ,  $crmult=5$  et  $frmult=6$ . Ces paramètres représentent respectivement l'écart entre les points des grilles de support et les rayons des grilles grossières et fines
- Convergence sur les énergies de formation de l'ordre de 0,05 eV.

Comme les cellules de simulation sont périodiques dans toutes les directions, les feuilles de graphène sont répétées verticalement. Une zone vide de 12 Å est incluse dans les calculs afin de minimiser l'interaction entre les différentes couches.

### 2.2.3. Présentation des résultats

Le Tableau 2.1 présente les valeurs d'énergie de formation que nous avons calculées et les compare à certaines valeurs retrouvées dans la littérature. Les noms des structures réfèrent aux Fig. 2.1 et 2.2.

Une première vérification permet d'observer que les résultats obtenus sont de l'ordre de grandeur attendu lorsque comparés avec la littérature. C'est un signe que les paramètres de calculs utilisés sont corrects et permettent d'obtenir des résultats intéressants.

TABLEAU 2.1. Énergies de formation en eV calculées et comparées à la littérature

Article (Taille de cellule)	Lacune	Bilacune	Substitutionnel	Pyridine	Pyrrrole	N adsorbé
Nos résultats ABINIT (32 atomes)	7,81	8,40	0,96	5,92	5,93	4,39
Nos résultats BigDFT (112 atomes)	7,71	7,35	1,11	5,62	7,94	4,39
Fujimoto et al. [47] (32 atomes)			0,32	5,61		
Marsden et al. [43] (72 atomes)	7,72		0,49	5,23		4,09
Kattel et al. [48] (32 atomes)	7,85	8,51	0,87		5,88	
Brown et al. [49] (50 atomes)	7,66		0,86			
Hou et Terakura [50] (162 atomes)						4,26
Nakada et Ishii [51] (18 atomes)						4,6

Ensuite, des constatations plus précises peuvent être faites. Tout d'abord, l'énergie de formation d'une bilacune est inférieure de beaucoup à deux fois l'énergie d'une lacune simple. Dans le cas de la grande cellule, elle est même inférieure à celle de la lacune. S'il y a trois liens pendants autour d'une lacune, il n'y en a que quatre autour de la bilacune. Aussi, ces quatre atomes de carbone subissent une reconstruction partielle, comme à la Fig. 2.1b, alors qu'un des carbones autour d'une simple lacune n'a pas de partenaire. Cela suggère qu'il est plus favorable pour les lacunes de se rassembler dans une feuille de graphène et donc que le nombre de grandes lacunes pourrait être plus haut que dans une distribution aléatoire.

L'énergie de formation du dopage substitutionnel est de l'ordre de 1 eV dans les deux calculs. Une énergie positive indique normalement une structure défavorable. Par contre, dans le cas du dopage par plasma, les atomes d'azote sont déjà dissociés. Les valeurs d'énergie de liaison pour une molécule de  $N_2$  sont -5,00 eV (ABINIT) et -4,92 eV (BigDFT) par atome. L'énergie du dopage substitutionnel devient donc de l'ordre de -4 eV en utilisant cette nouvelle référence. Nous pouvons également faire la supposition qu'une lacune est déjà présente dans le graphène, ce qui rend la réaction encore plus favorable par la différence d'énergie de formation entre la lacune et le dopage substitutionnel. Nos calculs indiquent donc que le dopage substitutionnel est une structure très favorable si un atome d'azote isolé rencontre une lacune. Le même exercice peut être fait pour la pyridine et l'atome adsorbé. Les résultats sont présents dans le Tableau 2.2. Le défaut associé à la pyridine est la bilacune. L'énergie de formation du dopage pyridinique reste faiblement positive dans le référentiel des azotes dissociés, mais la présence d'une bilacune rend le processus favorable. Quant à l'azote adsorbé, nous obtenons une énergie de liaison avec la surface de -0,61 eV (ABINIT) ou -0,53 eV (BigDFT) par rapport à l'azote atomique. C'est une liaison faible, mais suffisante pour assurer une structure intermédiaire stable. Le dopage pyrrolique ne peut être analysé aussi simplement, car plusieurs atomes d'azote non équivalents sont présents dans la cellule. Nous ne pouvons donc séparer l'énergie de formation en trois parts égales pour savoir à quel point celui en position pyrrolique est favorisé par le défaut. Pour cette raison, le défaut de base, qui serait une lacune de 4 atomes de carbone, n'a pas été étudié.

D'un point de vue de modélisation, il est intéressant de constater l'impact de la taille des cellules de simulation sur les résultats. Les structures avec un défaut ou un dopage localisé, comme la lacune, le dopage substitutionnel et l'atome adsorbé, changent très peu de valeur entre les deux tailles de cellule. Les structures plus étendues, comme la bilacune et le dopage pyridinique changent plus et les grandes structures, comme le dopage pyrrolique, changent beaucoup. Ce phénomène est dû à l'interaction entre les images périodiques. Les positions des atomes de carbone

TABLEAU 2.2. Énergies de formation en eV par rapport aux atomes d'azote isolés et aux défauts dans le graphène

Résultats (Taille de cellule)	Substitutionnel	Pyridine	N adsorbé
Résultats ABINIT (32 atomes)			
Référence N seul	-4,04	0,92	-0,61
Référence N seul et défaut respectif	-10,89	-1,56	
Résultats BigDFT (112 atomes)			
Référence N seul	-3,81	0,70	-0,53
Référence N seul et défaut respectif	-10,41	-1,78	

subissent majoritairement l'influence du défaut voisin, mais pour certaines d'entre elles, les défauts des cellules voisines jouent également un rôle important, lorsque la distance entre les défauts est trop petite. Ces atomes se retrouvent en quelque sorte coincés entre les défauts et ne peuvent occuper leur position naturelle relaxée. Également, en augmentant la taille de la cellule, les interactions coulombiennes directe et multipolaire entre les défauts, qui idéalement ne serait pas incluse du tout dans un calcul d'énergie de formation, se retrouvent réduites et le résultat se rapproche donc plus de la valeur théorique où un seul défaut serait entouré de graphène à l'infini.

Une remarque sur les articles cités : seul l'article de Kattel [48] dit explicitement utiliser la même technique que le présent travail pour ce qui est de la relaxation de la taille de la cellule. Cela peut contribuer au fait que la plupart des autres énergies sont légèrement plus basses que celles que nous avons obtenues. Les autres sources majeures de différences dans les résultats sont les codes utilisés, les grilles de points-k, les tailles et formes des cellules de simulation et le choix de fonctionnelle.

# Chapitre 3

## ÉTUDE DES AZOTES ADSORBÉS

Comme pour le chapitre précédent, nous devons mettre en garde le lecteur sur le fait que le Chapitre 4 met en doute les valeurs quantitatives d'énergie obtenues dans ce chapitre, car le point spécial K de la première zone de Brillouin n'était pas inclus dans l'échantillonnage. Toutefois, même si les valeurs absolues d'énergie varient significativement, les différences d'énergie des configurations étudiées varient beaucoup moins. Les conclusions obtenues dans ce chapitre sont donc fort probablement valides.

### 3.1. STRUCTURE DE BASE

#### 3.1.1. Position de l'azote

Ce chapitre sera consacré à une étude plus approfondie des atomes d'azote liés en surface aux feuilles de graphène, de leur comportement et de leur importance dans le modèle de fonctionnalisation qui a été développé pour le projet. La structure de base a déjà été introduite au chapitre précédent, mais la Fig. 3.1 permet de mieux l'observer et la comprendre.

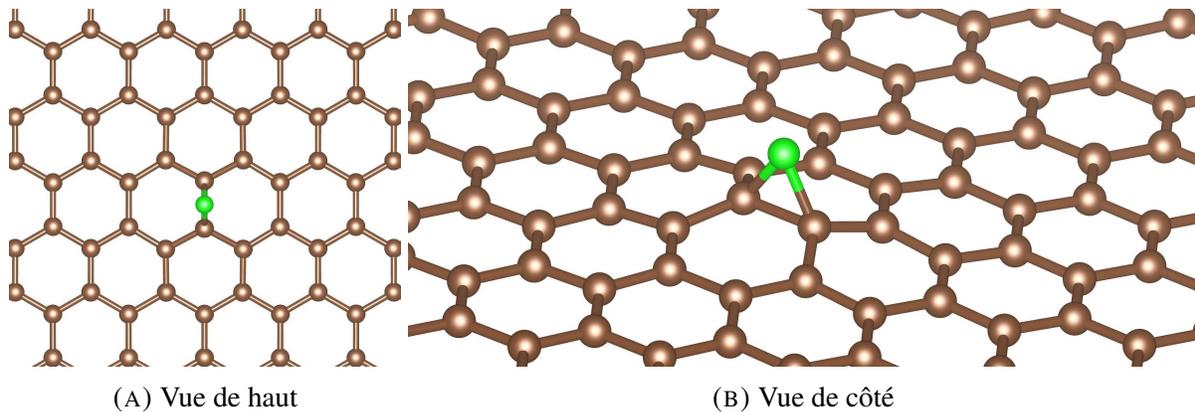


FIGURE 3.1. Différentes perspectives sur l'atome adsorbé en surface

La littérature existante nous informe déjà que la position la plus stable pour un azote en surface est le «bridge» [50], au-dessus d'un lien carbone-carbone. Nous avons pu le vérifier à l'aide de la méthode des énergies de formation. En testant plusieurs points de départ, nous avons obtenu les énergies associées à quelques minimums locaux et le bridge est celui possédant l'énergie la plus favorable.

La position relaxée pour l'azote se situe à environ 1,2 Å au-dessus des deux atomes de carbone voisins, qui eux-mêmes se retrouvent à environ 0,4 Å au-dessus des autres carbones du graphène. À titre de comparaison, les liens carbone-carbone au repos mesurent autour de 1,4 Å. Du point de vue électronique, l'atome d'azote possède cinq électrons de valence, dont deux remplissent le niveau 2s. Sur les trois restants dans les orbitales 2p, deux forment un lien avec les orbitales 2p<sub>z</sub> du carbone, mais il reste un électron non lié. C'est pourquoi l'énergie de liaison d'une telle structure, autour de 0,6 eV, n'est pas très forte.

### 3.1.2. Déformation du graphène

Comme exposé brièvement, la présence d'un atome d'azote déforme la feuille de graphène localement. Nous trouvons intéressant de quantifier cette déformation un peu plus précisément. La Fig. 3.2 montre les résultats de cet exercice. Elle représente par deux champs vectoriels les déformations dans le plan, pour la Fig. 3.2a, et verticales, pour la Fig. 3.2b, de tous les atomes de carbones d'une cellule de simulation à 112 atomes, par rapport aux positions de départ dans du graphène parfait. La longueur des flèches n'est pas la valeur absolue de la déformation, mais l'échelle est conservée entre les flèches d'une même figure. Pour avoir une idée de la grandeur des déformations, les deux atomes voisins à l'azote bougent d'environ 0,05 Å dans le plan et 0,46 Å verticalement. Les déformations sont beaucoup plus importantes dans le second cas, car les déformations dans le plan sont réduites par la rigidité de tous les autres atomes autour qui veulent garder leur structure hexagonale. Nous observons que les déformations se répercutent très visiblement jusqu'aux troisièmes et même quatrièmes voisins. Cela vient confirmer l'importance d'utiliser des cellules de simulation plus grandes, car il faut que ces atomes n'interagissent pas avec leur image périodique afin d'étudier des défauts isolés.

La forme générale de la déformation est celle d'une petite colline, avec l'azote au sommet et les atomes de carbone qui descendent autour jusqu'à revenir au niveau de la feuille. Dans le plan, les deux carbones voisins ont tendance à s'éloigner de l'azote, poussant leurs propres voisins du même coup vers l'extérieur et ainsi de suite jusqu'à ce que la déformation soit atténuée.

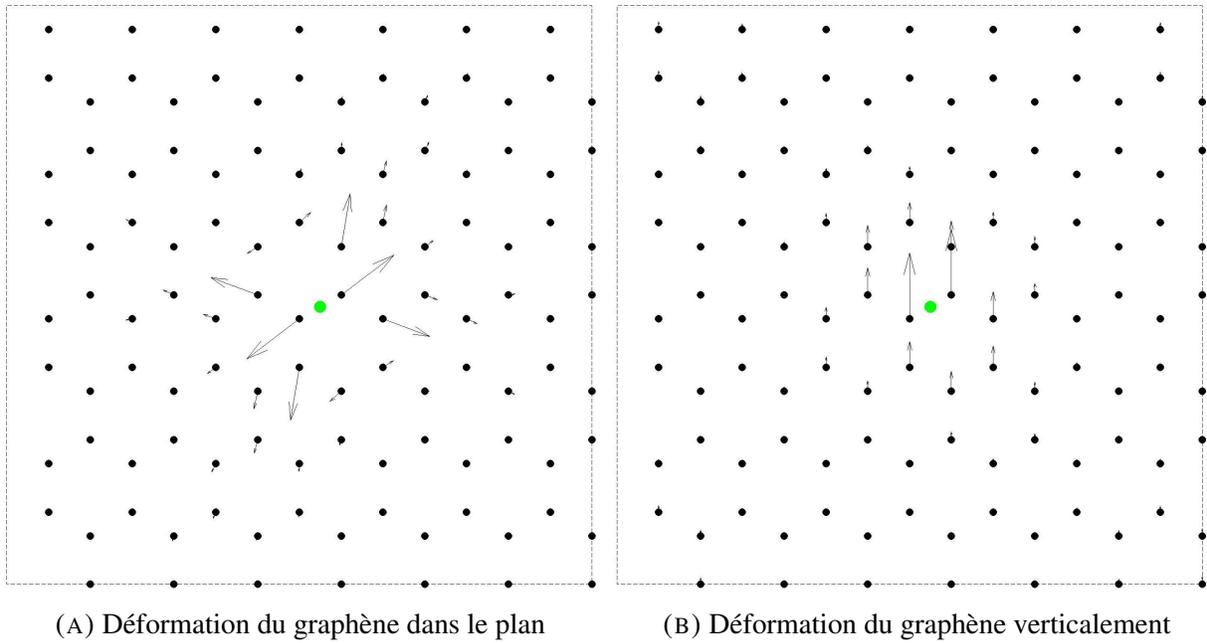


FIGURE 3.2. Représentation des cellules de simulations et de la déformation relative de chaque atome de carbone par rapport au graphène parfait lors de l'ajout d'un azote adsorbé.

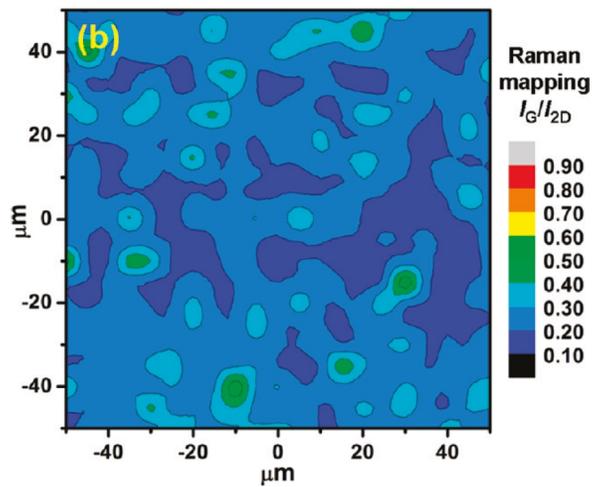


FIGURE 3.3. Mesures Raman des rapports d'intensité des pics G et 2D d'un échantillon de graphène dopé à l'azote [52]

Il est à noter que le rapport entre les longueurs des côtés de la cellule est important dans un tel exercice, car la périodicité dans chaque direction dépend de ces longueurs. Afin de limiter cet impact, nous avons choisi la cellule à 112 atomes, pour laquelle ce rapport vaut environ 0,99. De plus, les résultats de cette sous-section se veulent plus qualitatifs que quantitatifs.

Expérimentalement, cet effet de déformation des liens carbone-carbone autour des atomes dopants peut être observé avec des mesures de spectre Raman. La Fig. 3.3 présente le rapport d'intensité des pics G et 2D sur un échantillon de graphène dopé à l'azote. Sans entrer dans les détails, ce rapport dépend des longueurs de lien dans la feuille. Dans ces mesures, le type de dopage n'est pas spécifié, mais il est intéressant d'observer qu'un effet est bien visible sur les longueurs de lien.

## 3.2. MIGRATION DES ATOMES

### 3.2.1. Calcul des barrières

Même si le bridge représente la structure la plus stable, il pourrait être possible pour un atome d'azote dans cette position de subir une translation sur la surface de graphène et passer d'un lien à un autre. Ainsi, un atome d'azote pourrait se déplacer à la surface du graphène jusqu'à rencontrer un défaut et se faire absorber dans le plan. Afin de vérifier ce modèle, plusieurs calculs doivent être effectués.

Afin d'évaluer la mobilité des atomes d'azote, nous avons utilisé la méthode du Nudged Elastic Band (NEB). C'est une méthode de simulation permettant de trouver le chemin de réaction de moindre énergie entre une structure initiale et une structure finale, les deux devant avoir été préalablement relaxées. La méthode consiste à créer une interpolation linéaire à l'aide d'images intermédiaires, puis à bouger ces images perpendiculairement au trajet selon la pente du potentiel environnant. La densité électronique et l'énergie sont recalculées à chaque étape de relaxation pour chacune des images. Cette méthode permet dans la plupart des situations de trouver les points de selle du potentiel. Lorsque le chemin de réaction est suffisamment convergé, la barrière énergétique associée à cette réaction peut être facilement déterminée à l'aide des énergies de chaque image.

Les résultats obtenus pour la migration d'un atome d'azote dans la position bridge à un site voisin sont visibles à la Fig. 3.4, en vert. Nous avons également effectué le calcul pour un atome de carbone qui se déplace sur le graphène, à titre de comparaison. Dans un tel calcul, seules les différences d'énergie sont importantes ; c'est pourquoi les valeurs sont présentées relativement aux

énergies initiales et finales et non de façon absolue. L'axe horizontal n'est qu'une variable artificielle permettant de suivre l'évolution de la réaction, de 0 à 1. Les valeurs finales de barrière énergétique obtenues sont également visibles, soit 0,55 eV pour le carbone et 0,91 eV pour l'azote. Ces résultats sont comparables aux valeurs de 0,47 eV et 0,55 eV pour le carbone et 0,86 eV pour l'azote, précédemment rapportées dans la littérature [50, 53]. Une constatation intéressante est la symétrie parfaite des deux courbes énergétiques obtenues. En effet, les positions de départ et d'arrivée sont équivalentes à une rotation d'un tiers de tour près. La structure électronique et les énergies seront donc égales des deux côtés du point de selle. En raison de cette symétrie, il était important de choisir un nombre impair d'images afin que celle du milieu soit sur le point de selle. Un nombre pair d'images aurait donné des barrières plus faibles. La représentation schématique au bas de la Fig. 3.4 montre le chemin emprunté par l'atome qui se déplace, dans les deux situations. La position centrale se situe presque au-dessus, mais pas tout à fait, de l'atome de carbone intermédiaire. À cet endroit, l'atome ne fait plus qu'un seul lien avec le graphène.

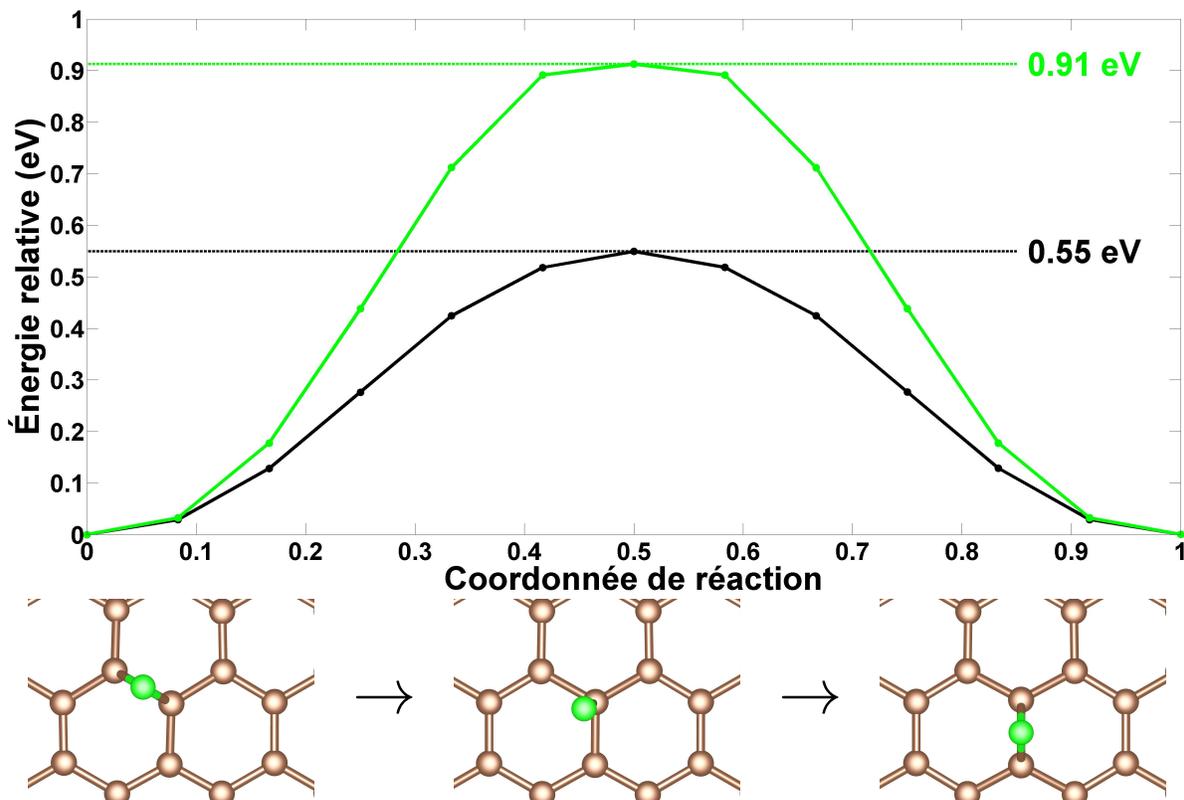


FIGURE 3.4. Barrières de migration pour un atome d'azote (en vert) et de carbone (en noir) adsorbés sur une feuille de graphène

Pour analyser les valeurs de barrière obtenues, il est utile de savoir que le carbone adsorbé sur le graphène est mobile, même à température de la pièce [54]. C'est d'ailleurs ce phénomène qui permet l'utilisation du CVD pour la croissance de graphène monocouche. Pour ce qui est de l'azote, ces observations ne semblent pas avoir été menées expérimentalement. La barrière calculée ici est environ 1.6 fois plus grande que celle du carbone, mais nous ne pouvons tirer de conclusions sur la mobilité des azotes adsorbés simplement à partir de cette valeur. Une analyse un peu plus poussée est nécessaire, ce qui sera fait à la prochaine section.

### 3.2.2. Équation d'Arrhenius

La méthode communément utilisée pour estimer des taux de réactions lorsque la barrière énergétique est connue est celle de l'équation d'Arrhénius [55]. Le nombre de réactions par unité de temps,  $N$ , est donné par

$$N = \sigma v e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (3.2.1)$$

$\sigma$  est une constante égalant au nombre de réactions équivalentes possibles de la position de départ. Dans notre situation,  $\sigma$  vaut 4, car en partant de la position bridge, un atome peut atteindre quatre autres bridges symétriquement équivalents.  $v$  est un préfacteur relié à l'énergie des phonons du matériau et qui peut être approximé par la fréquence d'oscillation du mode de phonon de plus haute énergie, soit 48 THz dans le cas du graphène. Dans l'exponentielle négative, l'énergie d'activation pour la réaction est divisée par la température.

La Fig. 3.5 montre des prévisions obtenues par cette équation. Le graphique de gauche est directement le  $N$  de l'Éq. 3.2.1, pour différentes valeurs de  $E_a$  et de  $T$ . Le second graphique représente le déplacement moyen en 1 h par un atome sur du graphène en supposant une simple marche aléatoire sur réseau. Comme les expériences ont une durée de cet ordre, ce choix nous semblait approprié. Le déplacement représente la distance moyenne entre les positions initiales et finales de l'atome mobile. L'expérience de dopage par post-décharge plasma étant réalisée à température de la pièce, les courbes vertes sont celles s'appliquant le mieux à notre situation.

Il est maintenant possible de comparer les vitesses de diffusion du carbone et de l'azote. Pour une barrière de 0,55 eV, le carbone subit environ  $10^5$  transitions par seconde pour un déplacement de quelques micromètres à l'heure. Comparativement, avec une barrière de 0,91 eV, l'azote ne subit qu'une transition au 10 secondes pour un déplacement de quelques nanomètres à l'heure. Même si la différence absolue d'énergie entre les deux barrières n'est pas très grande, il est clair

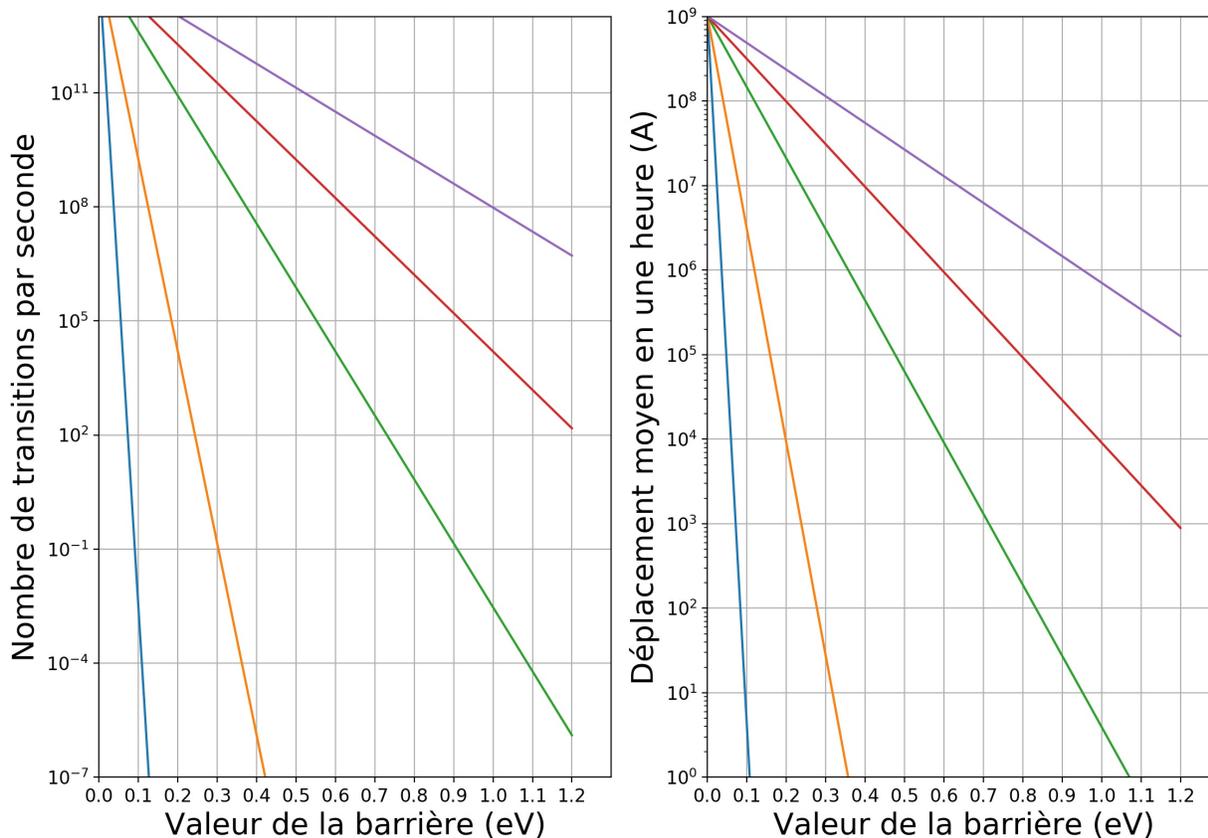


FIGURE 3.5. Nombre de transitions par seconde et déplacement moyen pour un atome adsorbé à différentes températures et valeurs de barrière, selon l'équation d'Arrhenius

que les deux comportements ne sont pas équivalents. Les atomes d'azote ne sont pas assez mobiles pour diffuser rapidement sur le graphène et tester un grand nombre de sites d'incorporation. Par contre, ils ne sont pas immobiles non plus et peuvent atteindre des sites qui sont quelques carbones plus loin dans des temps de l'ordre de la minute, ce qui correspond au temps d'exposition dans le traitement plasma.

Il est à noter que ces prévisions ne tiennent compte que des transitions dues aux fluctuations thermiques. D'autres mécanismes pourraient potentiellement entrer en jeu afin de faciliter ces transitions, notamment la présence d'espèces énergétiques dans le plasma.

### 3.2.3. Incorporation d'azote

Nous avons étudié précédemment la diffusion d'azote sur une surface de graphène parfait. La question se pose maintenant : quel sera le comportement d'un azote lorsqu'il arrive près d'un défaut ? Nous voulons savoir s'il est facile ou même simplement possible pour un atome adsorbé en surface de s'incorporer dans un défaut et former une structure fonctionnalisée. Comme le projet s'intéresse particulièrement au dopage substitutionnel, nous avons considéré la situation où un atome d'azote est adsorbé sur un lien voisin à une lacune. Pour atteindre une forme substitutionnelle, l'azote doit se déplacer dans la lacune et rentrer dans le plan de graphène. Toujours en utilisant la méthode NEB, il est possible de calculer le chemin optimal pour une telle réaction ainsi que la barrière énergétique associée.

La Fig. 3.6 présente les résultats obtenus pour cette situation avec quatre configurations de départ différentes. En effet, tous les liens voisins à une lacune ne sont pas symétriquement équivalents, notamment en raison de la reconstruction partielle de liens pendants. Il était donc important de tester plusieurs bridges différents autour de la lacune afin d'étudier le phénomène plus complètement et savoir si la direction par laquelle l'azote s'approche de la lacune a une grande importance. L'image du haut tient lieu de légende afin de spécifier quelle position correspond à quelle couleur de courbe dans le graphique du bas. Dans ce graphique, l'énergie de référence est l'énergie de la configuration finale, car elle est égale pour tous les cas de figure étudiés et permet une comparaison facile. En analysant la figure, nous remarquons que les courbes rouge, bleu et noire se ressemblent beaucoup. Elles commencent à une énergie relative d'environ 8 eV, subissent une légère montée, puis redescendent rapidement jusqu'à l'énergie de référence. La courbe verte est différente, car elle commence à une énergie plus haute d'environ 2 eV, puis subit deux courtes montées suivies de descente avant d'atteindre la configuration finale. Ces deux comportements différents s'expliquent facilement en observant la représentation du haut. Les trois premières courbes ne croisent qu'un seul atome de carbone dans leur trajectoire d'incorporation alors que la courbe verte en croise deux. Il y a donc une barrière énergétique associée à chaque atome de carbone, tout comme dans le cas de la diffusion en surface. Toutefois, la valeur de ces barrières est beaucoup plus faible ici, se situant entre 0,18 eV et 0,47 eV comparativement à 0,91 eV. En se référant à la Fig. 3.5, de telles valeurs de barrières entraînent des réactions pratiquement instantanées, même à température de la pièce.

Essentiellement, la différence d'énergie entre les configurations initiales et finales est très grande et il semble très peu probable que la réaction puisse s'inverser spontanément. Cela constitue

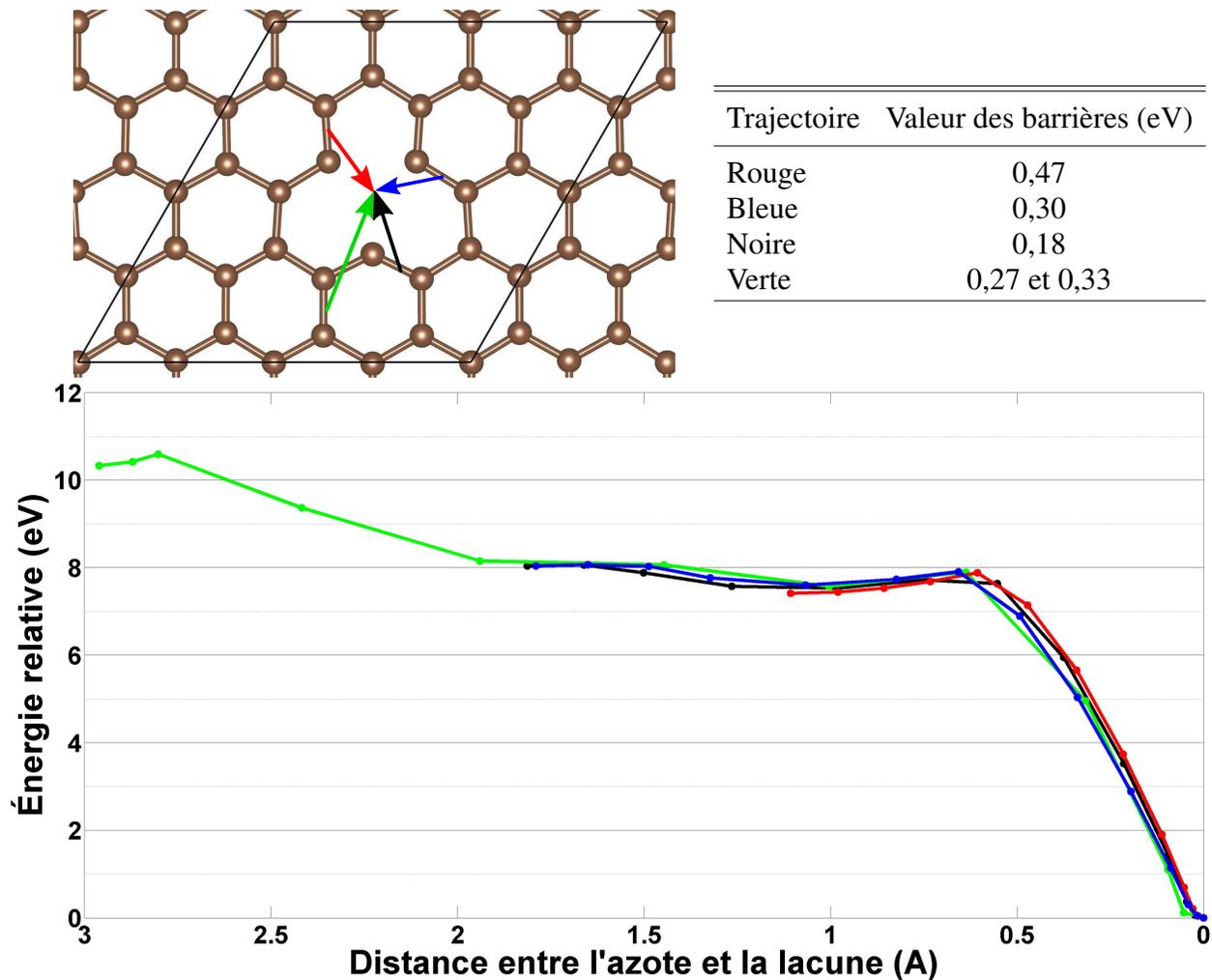


FIGURE 3.6. Différents chemins énergétiques pour l'absorption d'un atome d'azote dans une lacune à partir d'un bridge voisin

une bonne nouvelle dans le contexte du projet, car un dopage substitutionnel ainsi réussi devrait rester stable après le traitement.

Il y a d'autres points à noter. Tout d'abord, les énergies de formation des configurations initiales sont plus faibles que la somme des énergies de formation d'une lacune et d'un atome adsorbé. En se référant au Tableau 2.1 pour la cellule à 32 atomes, cette somme vaut 12,20 eV, soit 11,24 eV au-dessus de l'énergie d'un azote substitutionnel. Ici, les courbes commencent en dessous de la barre des 11 eV. Il y a donc une interaction favorable lorsque ces défauts sont proches l'un de l'autre. Nous y reviendrons plus en détail dans la section suivante.

Dans un autre ordre d'idées, les courbes noires et bleues seraient parfaitement équivalentes si ce n'était de la reconstruction partielle autour de la lacune. Sur l'image supérieure dans la Fig. 3.6, les deux atomes du haut près de la lacune forment un lien faible, alors que l'atome du bas est plus isolé. Malgré la similarité de leur trajectoire, nous remarquons que la barrière pour la courbe noire est presque moitié plus basse que pour la courbe bleue. Une explication plausible est que l'atome de carbone au bas de la lacune peut utiliser ce lien avec l'atome d'azote afin de l'aider à passer. Au contraire, le carbone voisin à la trajectoire bleue n'a pas un lien pendant aussi attractif, et favorise moins la transition. Les calculs NEB n'ont été réalisés, pour l'instant, que sur une cellule de 32 atomes où la reconstruction est faible. Comme le phénomène de reconstruction est plus important dans des cellules plus grandes, nous pourrions nous attendre à ce que des courbes équivalentes à la bleue et la noire auraient une différence plus grande si calculées dans de telles cellules.

### 3.2.4. Interaction entre défauts à distance

Le mouvement des azotes adsorbés a été étudié sur le graphène parfait et à proximité d'une lacune, mais nous voulons aussi comprendre comment ils interagissent à plus longues distances entre eux et avec une lacune pour avoir une meilleure idée de leur comportement global.

#### 3.2.4.1. Interaction azote-lacune

Le modèle présenté à la section précédente pour l'incorporation d'un azote dans une lacune prévoit une incorporation facile de l'atome adsorbé s'il est déjà voisin à la lacune. Par contre, il n'est pas aussi clair qu'un azote à une certaine distance de la lacune y sera attiré de façon favorable. Afin d'obtenir des pistes de réponses à cette question, nous avons effectué des calculs d'énergie de formation dont les résultats sont visibles à la Fig. 3.7.

Ces calculs ont été réalisés dans BigDFT, avec des cellules de simulation de 112 atomes afin de limiter l'interaction entre l'azote et les lacunes des cellules voisines. le schéma du haut dans la Fig. 3.7 représente les différents endroits où l'azote adsorbé a été placé afin de calculer l'énergie de formation. Les lettres majuscules sur ce schéma permettent de relier les points du graphique du bas à chaque configuration. Les atomes de carbone ont également été relaxés dans les calculs, mais seules les positions de base sont visibles ici afin de ne pas trop alourdir la figure.

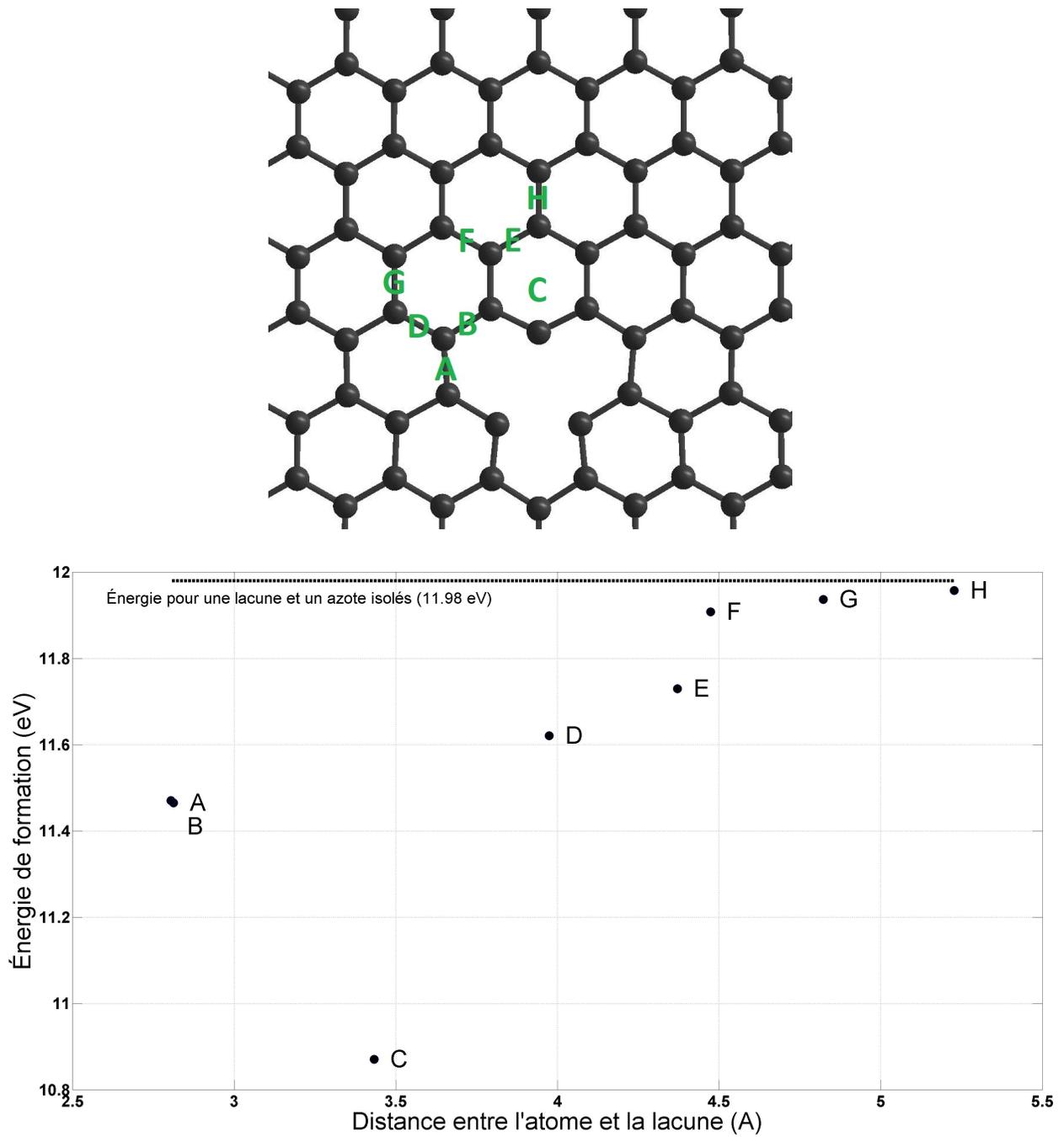


FIGURE 3.7. Énergies de formation des structures composées d'une lacune et d'un azote adsorbé à différentes distances

Les résultats obtenus sont très intéressants. Tout d'abord, en ne tenant pas compte de la configuration C pour l'instant, nous observons une tendance claire à la diminution de l'énergie de formation avec une diminution de la distance. La ligne pointillée sur le graphique représente l'énergie de formation du système si les deux défauts n'avaient aucune interaction entre eux, soit environ 12 eV. Nos calculs semblent tendre vers cette valeur à longue distance, comme attendu. Lorsque la distance diminue, une interaction favorable semble se produire entre l'azote et la lacune, car l'énergie de formation diminue. Cela peut être dû au fait que l'azote donne un surplus de charge au système et que celui-ci peut contrebalancer la diminution de charge autour de la lacune. Pour ce qui est des calculs, il n'est pas possible de discrétiser la distance lacune-azote avec une précision arbitraire, car nous ne pouvons calculer que les configurations où l'atome d'azote occupe une position bridge.

La configuration C est particulière, car elle se situe plus loin de la lacune que les A et B, et pourtant son énergie est plus basse, et de beaucoup. Cela semble aller à l'encontre des conclusions que nous venons de faire. Toutefois, en regardant le schéma, nous pouvons voir que sa structure n'est pas du même type que les autres. En effet, cet azote n'est pas situé au-dessus d'un lien carbone-carbone. Il s'agit en fait d'une nouvelle configuration, qui s'est avérée le point de relaxation naturel lorsque l'azote commençait sur un des liens en haut de la lacune. Cette structure est visible à la Fig. 3.8. Nous voyons sur cette représentation que l'azote forme trois liens de longueur semblables plutôt que seulement deux dans une configuration bridge. Également, tous les atomes de carbone forment trois liens, en tenant compte de la reconstruction partielle à l'opposé de l'azote. Par contre, la structure carbonée autour de la lacune doit beaucoup se déformer afin d'y parvenir. Il y a donc un équilibre énergétique entre les deux phénomènes. Le résultat net est tout de même une énergie de formation clairement plus basse que pour les autres configurations, ce qui laisse penser que celle-ci pourrait être plus stable. L'interaction attractive ne fait que diminuer l'énergie d'environ 0,5 eV pour les azotes en bridge, alors qu'ici il y a une diminution de plus de 1 eV. À notre connaissance, cette structure n'a pas été rapportée dans la littérature. Nous ne l'avons probablement pas observée lors des calculs NEB pour l'absorption, car la taille des cellules n'était pas assez grande. Le surplus d'énergie élastique créé par la déformation autour de la lacune n'avait pas assez d'espace pour se propager efficacement dans la feuille de graphène.

En somme, le comportement d'un azote à une certaine distance d'une lacune ne peut être prédit que par ces calculs d'énergies de formation, mais ils nous donnent tout de même des indices comme quoi il est plus favorable pour l'atome adsorbé de s'approcher d'une lacune plutôt que de s'en éloigner. Ainsi, le processus d'absorption décrit plus tôt pourrait se produire sur un azote qui n'est pas adsorbé sur un site voisin dès le départ. Par contre, la configuration où l'azote fait

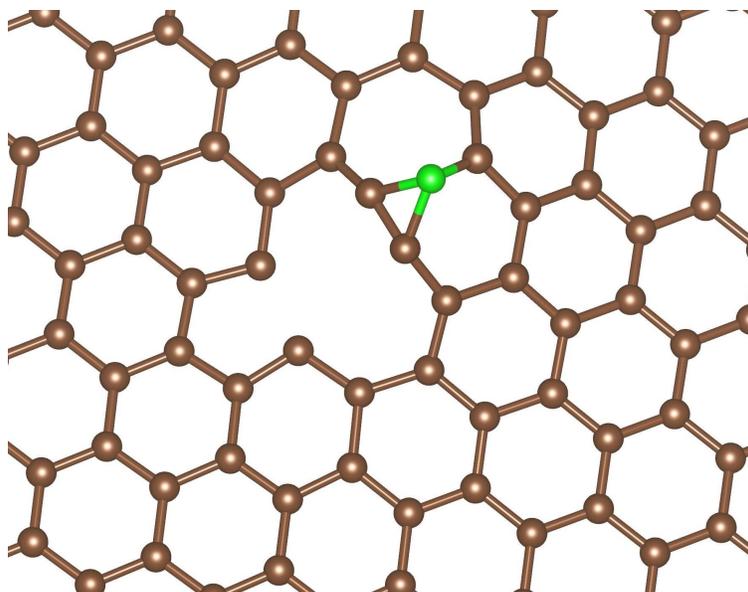


FIGURE 3.8. Représentation de la configuration C de la Fig. 3.7

un triple lien pourrait changer la donne, parce que son absorption devient plus difficile et qu'elle modifie l'environnement chimique de la lacune.

#### 3.2.4.2. Interaction azote-azote

Un exercice similaire peut être effectué, mais pour caractériser l'interaction entre deux azotes adsorbés plutôt qu'entre un azote et une lacune. En effet, il serait intéressant de comprendre de quelle façon la présence d'un premier azote affecte le positionnement et le mouvement d'un second. Les calculs consistaient donc à commencer par une structure adsorbée simple et à ajouter un autre atome d'azote à différentes distances avant de relaxer la nouvelle configuration. Les résultats obtenus sont visibles à la Fig. 3.9. Les lettres dans le schéma du haut font le lien entre les différentes configurations testées et les points du graphique du bas. L'atome représenté avait toujours la même position de départ et l'autre atome était ajouté sur les bridges représentés. La ligne pointillée dans le graphique représente deux fois l'énergie d'un azote adsorbé isolé, ce que l'on peut interpréter comme l'énergie de deux azotes assez loin pour n'avoir aucune interaction entre eux.

La première constatation que nous avons faite est que deux azotes adsorbés sur des sites voisins ne sont plus stables. Il est très favorable pour eux de se recombinaient en une molécule de  $N_2$ , puis de se détacher de la surface de graphène et, dans le cas d'une expérience, retourner dans le plasma. En se référant aux résultats du Tableau 2.1, ce n'est pas très surprenant. L'énergie de formation d'un

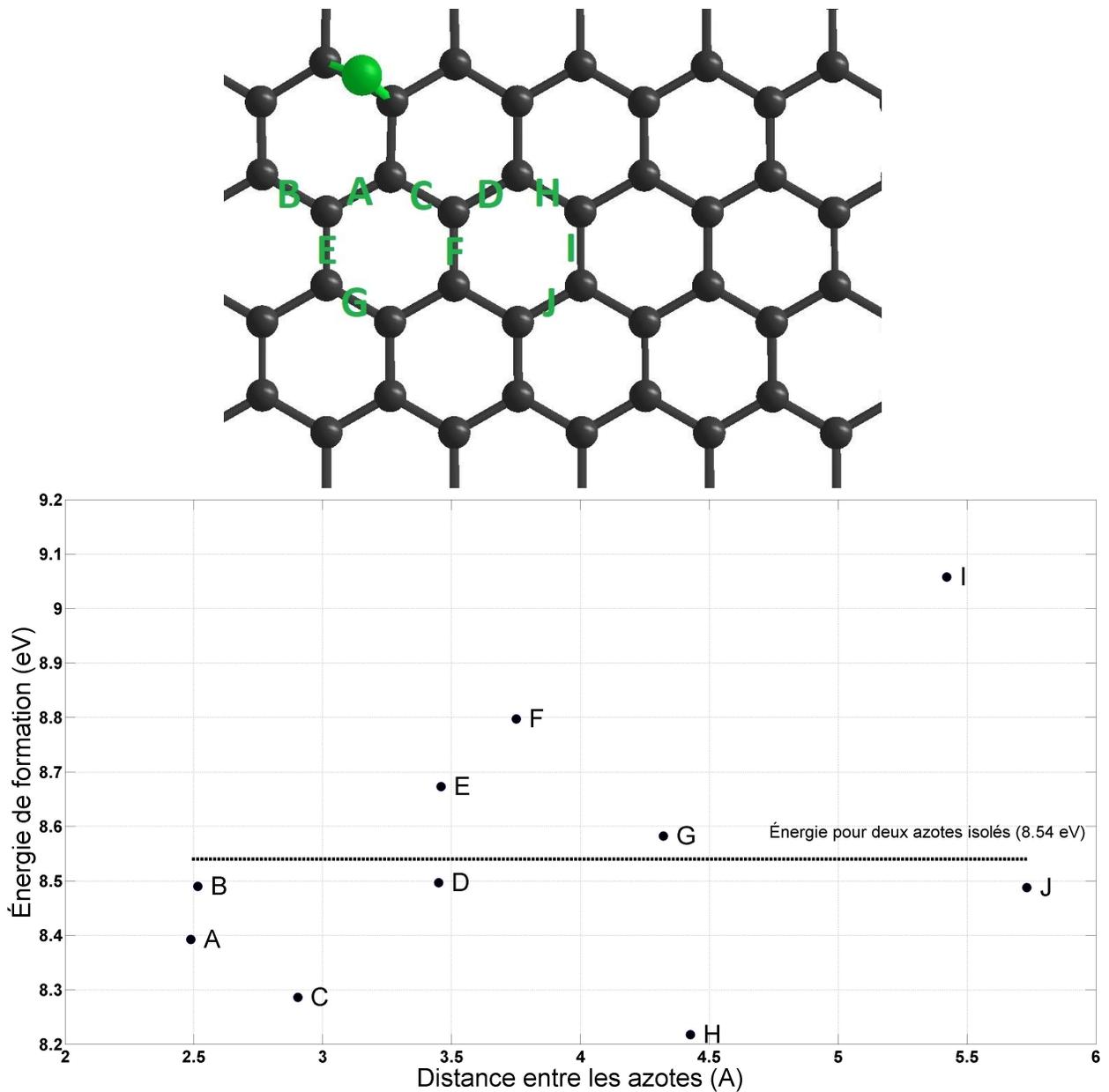


FIGURE 3.9. Énergies de formation des structures composées de deux azotes adsorbés à différentes distances

atome adsorbé par rapport à la molécule de  $N_2$  est de plus de 4 eV. L'énergie du système peut donc baisser de plus de 8 eV avec une recombinaison, ce qui la rend très favorable. C'est la raison pour laquelle aucune configuration avec les deux atomes voisins n'est présente à la Fig. 3.9.

En observant les points dans le graphique, nous voyons tout d'abord une zone, entre 2,5 et

3,5 Å, où l'énergie est sous la ligne pointillée. Ensuite, il y a une zone, entre 3,5 et 4,5 Å, au-dessus de la ligne. Les derniers points alternent en dessous et au-dessus. Contrairement au cas précédent, il n'y a donc pas de corrélation claire entre la nature de l'interaction (favorable ou non) et la distance entre les deux atomes.

Par contre, en s'intéressant à la position de chacun des points dans le schéma du haut, une constatation s'impose. De gauche à droite, les configurations A, B, C, D et H se situent sur une même ligne horizontale. Cette direction est communément appelée zigzag. Sur le graphique, toutes ces structures sont situées sous la ligne pointillée. De la même façon, les configurations E, F et I sont situées sur une ligne horizontale, mais sur des liens dans la direction perpendiculaire, communément appelée armchair. Toutefois, ces trois structures se retrouvent au-dessus de la ligne pointillée. Les points G et J sont assez loin et ne dévient pas beaucoup de la ligne, surtout si on tient compte de l'incertitude de convergence d'environ 0,05 eV.

Il semble donc y avoir un processus qui facilite la présence d'un second azote sur la direction zigzag voisine d'un premier azote, mais qui réduit sa présence dans la direction armchair. Pour l'instant, nous ne pouvons vraiment expliquer ce phénomène ni confirmer qu'il s'agit bien d'un phénomène physique et non d'un artefact dû aux cellules de simulation. Il nous faudra faire plus de vérifications, notamment avec des calculs NEB. Cela pourrait toutefois s'avérer un mécanisme facilitant la migration des atomes d'azote, lorsqu'ils sont ainsi coordonnés deux par deux.

Un autre phénomène qui pourrait jouer un rôle dans l'explication de la Fig. 3.9 est celui des déformations du graphène, présenté à la section 3.1.2. Lorsque deux azotes sont très proches, ils peuvent partager la même déformation. Le résultat est que le nombre d'atomes de carbones déplacés est plus petit que le double de ce nombre pour un seul atome d'azote, ce qui contribuerait à baisser l'énergie du système par rapport à la ligne pointillée. Lorsqu'ils sont un peu plus loin, certains atomes de carbone pourraient se retrouver coincés entre deux déformations et ainsi ne pas pouvoir se relaxer aussi bien, ce qui contribuerait à augmenter l'énergie au-dessus de la ligne pointillée. Ce n'est pour l'instant qu'une supposition et des tests supplémentaires sont nécessaires avant d'émettre une affirmation.

# Chapitre 4

---

## ÉTUDE DE L'INCLUSION DU POINT K DANS LES CALCULS

### 4.1. MISE EN CONTEXTE

Lors de calculs DFT sur des systèmes périodiques, les solutions obtenues sont basées sur l'Éq. 1.2.10, le théorème de Bloch. Elles comprennent donc deux termes principaux, une exponentielle qui dépend de l'impulsion et une fonction périodique. La ZdB correspondant au cristal étudié doit donc être discrétisée afin d'échantillonner les solutions associées à toutes les valeurs d'impulsion possible. La méthode normale de discrétisation est tout simplement de générer une ou plusieurs grilles régulières de points dans l'espace des impulsions occupé par la ZdB, de réduire le nombre de points à évaluer par les symétries du système et finalement de résoudre le problème pour chacun de ces points.

Dans notre situation, certaines différences étaient présentes dans la méthode. Comme les calculs sont effectués sur des supercellules, plus grandes que la cellule primitive dans l'espace réel, les ZdB effectives sont plus petites que la première ZdB de la cellule primitive. Toujours par l'Éq. 1.2.10, nous savons que les solutions sont périodiques par la fonction  $u(r)$ . Cela implique donc que la petite ZdB se répète dans la grande et permet une discrétisation plus dense. Autrement dit, une grille de points-k  $3 \times 3 \times 3$  sur une cellule primitive donne une discrétisation moins dense qu'une grille  $3 \times 3 \times 3$  sur une supercellule. En général, une discrétisation plus dense est considérée mieux convergée, car elle se rapproche plus de la limite où tous les points sont évalués.

Une autre différence est la dimensionnalité des grilles. Le graphène est un matériau à deux dimensions et nous n'utilisons donc que des grilles en deux dimensions. Idéalement, l'espacement entre les feuilles de graphène dans la simulation serait infini et la hauteur de la ZdB serait nulle, créant un espace des impulsions parfaitement bidimensionnel. En réalité, nous ne pouvons atteindre ce but, mais nous pouvons tout de même utiliser une grille bidimensionnelle afin de l'approximer.

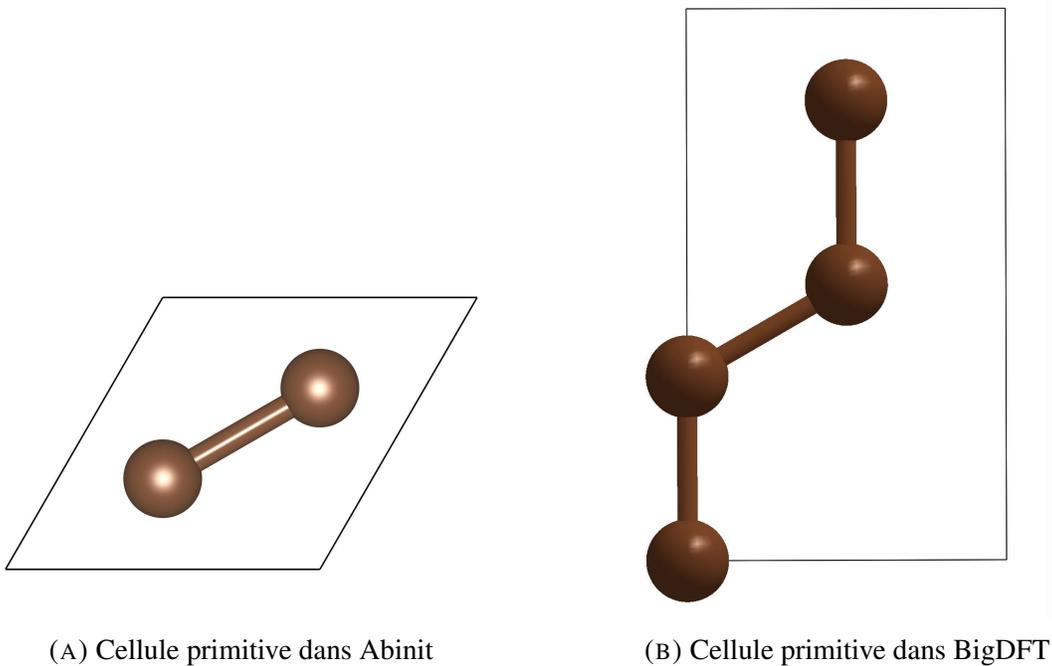


FIGURE 4.1. Comparaison entre les cellules primitives des deux codes que nous avons utilisés.

La Fig. 1.2a représente la première ZdB primitive avec les points de haute symétrie. En deux dimensions, il n'y a que les points  $\Gamma$ , M et K. Comme présenté dans le premier chapitre, le point K est d'une grande importance pour le graphène, car c'est là que sont situés les cônes de Dirac lui procurant plusieurs de ces propriétés remarquables.

## 4.2. COMPARAISON DES ZONES DE BRILLOUIN

Les résultats d'énergie de formation présentés au Tableau 2.1 obtenus dans BigDFT étaient calculés dans des supercellules de 112 atomes. Le choix d'une telle taille de cellule était motivé par deux raisons. Premièrement, le module périodique de ce code ne permet que l'utilisation de cellules orthorhombiques, c'est-à-dire dont tous les angles mesurent  $90^\circ$ . La cellule unitaire du graphène dans ce cas comporte 4 atomes au lieu de 2 pour la vraie cellule unitaire. La comparaison entre les deux est visible à la Fig. 4.1. Deuxièmement, les deux côtés de la cellule de base n'étant pas égaux, nous avons cherché une proportion qui donne une supercellule la plus carrée possible, afin d'espacer les défauts également dans les deux directions. La supercellule  $7 \times 4$  s'est avérée la meilleure solution, avec des côtés égaux à 99% et 112 atomes.

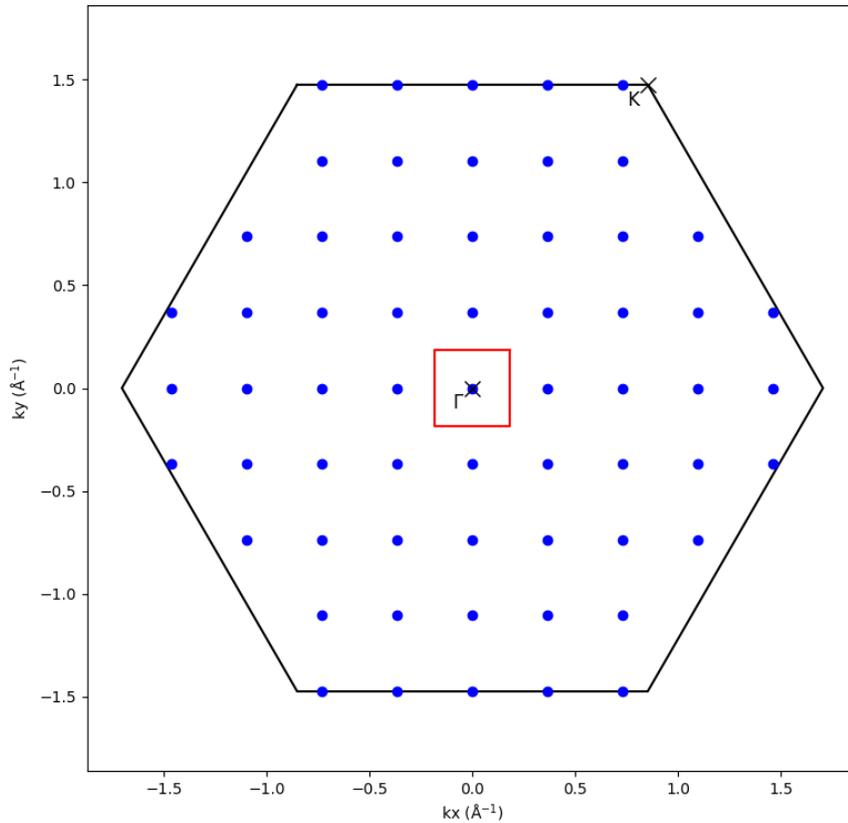


FIGURE 4.2. Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 112 atomes, en rouge, dans la ZdB associée à la cellule primitive, en noir. La projection du point  $\Gamma$  ne tombe pas sur le point K.

Les calculs d'énergie de formation ainsi que les calculs d'interaction entre les défauts ont donc été effectués sur cette supercellule. En raison de la longueur des calculs et de la grande taille de la cellule, l'échantillonnage des points-k n'a été fait qu'au point  $\Gamma$ , c'est-à-dire au centre de la ZdB. Par la suite, nous avons remarqué que la projection du point  $\Gamma$  dans la grande ZdB associée à la vraie cellule primitive n'échantillonnait pas le point K. Cela est plus compréhensible en regardant la Fig. 4.2. La petite ZdB associée à la supercellule à 112 atomes n'est échantillonnée qu'en son centre et la périodicité dans les deux directions permet un meilleur échantillonnage de la ZdB associée à la cellule primitive. Nous observons toutefois que l'échantillonnage ne tombe pas sur le point K.

En raison de l'importance de ce point pour les propriétés du graphène, nous avons voulu l'inclure dans l'échantillonnage. Afin d'y parvenir, nous avons calculé la taille d'une nouvelle cellule

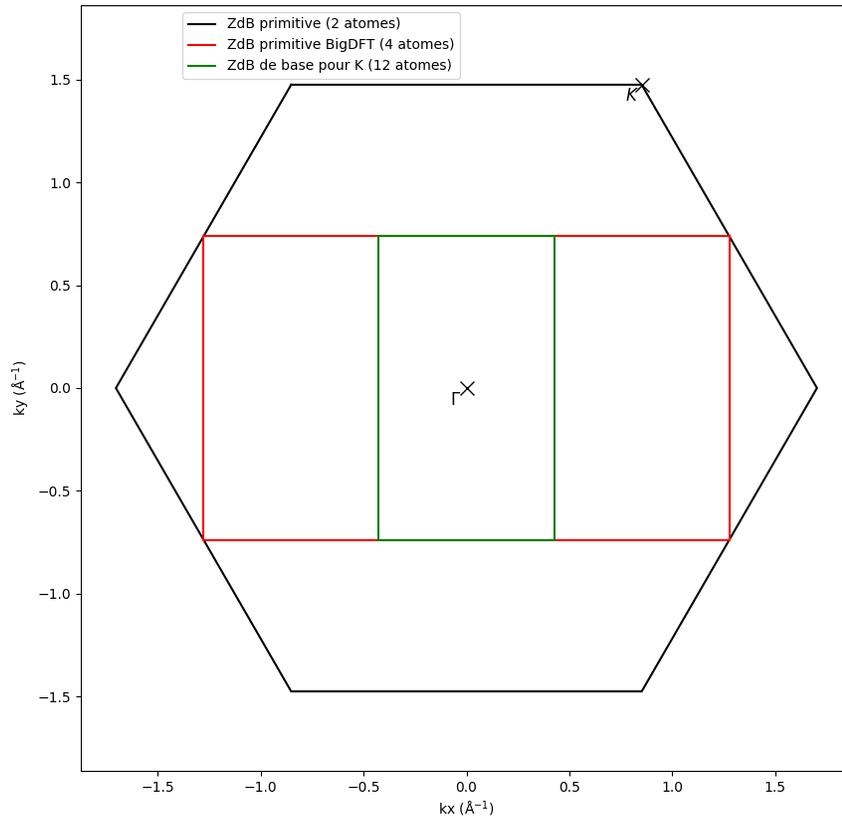


FIGURE 4.3. Représentation des ZdB associées à chacune des cellules primitives

unitaire qui, avec un simple point- $k$  à  $\Gamma$ , nous garantit une projection qui tombe sur le point  $K$ . Le résultat est qu'une supercellule doit contenir un nombre de cellules unitaires égal à un multiple de 3 dans la direction zigzag. Le nombre de cellules dans la direction armchair est libre. Autrement dit, notre nouvelle cellule unitaire est une cellule  $3 \times 1$  contenant 12 atomes. La Fig. 4.3 compare les trois ZdB associées aux trois types de cellules unitaires que nous avons maintenant. En noir est représentée la vraie cellule unitaire à 2 atomes. En rouge est représentée la cellule unitaire de BigDFT à 4 atomes. Nous observons facilement qu'une répétition de cette cellule horizontalement n'amènera pas son centre vis-à-vis du point  $K$ , mais qu'une répétition verticale le fera. Finalement, en vert est représentée la nouvelle cellule unitaire à 12 atomes. Ici nous voyons qu'une répétition vers la droite puis vers le haut amène le point  $\Gamma$  directement sur le point  $K$ .

Par la suite, nous avons dû déterminer une nouvelle taille de supercellule qui convenait aux calculs pour le graphène. Notre choix s'est porté sur une cellule  $2 \times 4$  à 96 atomes. La direction armchair de la cellule est 15% plus longue que la zigzag, ce qui n'est pas parfait, mais suffisant pour éloigner les défauts les uns des autres relativement également dans les deux directions. Aussi, cette taille de cellule est d'une taille raisonnable pour les temps de calcul. La Fig. 4.4 est l'équivalent de la Fig. 4.2 pour cette nouvelle supercellule. Cette fois, nous observons que la projection du point  $\Gamma$  tombe directement sur le point K et que ses effets seront pris en compte dans les calculs.

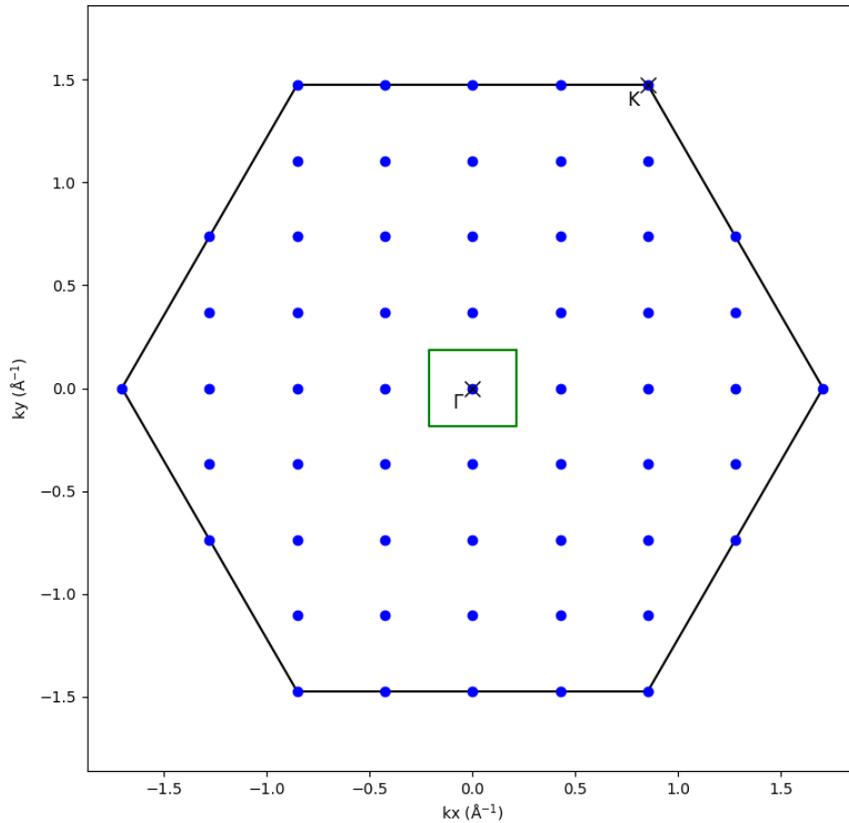


FIGURE 4.4. Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 96 atomes, en vert, dans la ZdB associée à la cellule primitive, en noir. La projection du point  $\Gamma$  tombe sur le point K.

### 4.3. NOUVEAUX CALCULS D'ÉNERGIES DE FORMATION

En utilisant la nouvelle supercellule, nous avons refait les calculs du Tableau 2.1 pour connaître les énergies de formation des mêmes structures, mais en tenant compte de l'influence du point K. Il est à noter que l'inclusion du point K augmente grandement la densité d'état près de l'énergie de Fermi dans les calculs. Le système doit donc être considéré métallique et des méthodes de mixing appliquées afin d'obtenir une convergence des cycles DFT. Les résultats sont visibles dans le Tableau 4.1. Nous observons facilement que les nouveaux résultats (96 atomes) sont des énergies plus basses que les anciens résultats, que ce soit sur 112 ou 32 atomes. Ces différences d'énergies ne sont pas négligeables non plus, allant jusqu'à 2,35 eV dans le cas du pyrrole, malgré le fait que les géométries étudiées ne changent pas énormément entre les cellules à 96 et 112 atomes. Il est intéressant de constater une si grosse différence dans les résultats alors que les Figs. 4.2 et 4.4 sont somme toute très similaires. Nous pouvons avancer une explication à ce phénomène. En regardant la structure de bandes du graphène à la Fig. 1.2b, nous voyons que le point K est le point de plus haute énergie pour les bandes de valence, mais de plus basse énergie pour les bandes de conduction. En l'incluant dans les calculs, nous augmentons l'énergie totale du graphène parfait qui n'occupe que les bandes de valence. Cela a pour effet d'augmenter la valeur de  $\mu_C$  dans l'Éq. 2.2.1. Par contre, les structures étudiées ici sont dopées p ou n. Dans le cas d'un dopage p, les électrons de plus hautes énergies ne remplissent plus la dernière bande de valence et l'occupation baisse rapidement au point K avant de baisser dans le reste de la ZdB. De la même façon, pour un dopage n, l'occupation remplit le cône de Dirac au point K avant de remplir le reste de la ZdB et l'énergie est plus basse que si l'occupation avait augmenté ailleurs dans la première bande de conduction. La combinaison d'un potentiel chimique plus grand pour le carbone et de l'effet du cône de Dirac sur le dopage peut donc expliquer les résultats d'énergies de formation plus basses dans le Tableau 4.1.

TABLEAU 4.1. Comparaison des énergies de formation pour les supercellules de 32, 96 et 112 atomes

Structures	Énergies pour 32 atomes (eV)	→	Énergies pour 112 atomes (eV)	→	Énergies pour 96 atomes (eV)
Lacune	7,81	-0,10	7,71	-0,63	7,08
Bilacune	8,40	-1,05	7,35	-0,69	6,66
Substitutionnel	0,96	0,15	1,11	-0,65	0,46
Pyridine	5,92	-0,30	5,62	-0,72	4,90
Pyrrole	5,93	2,01	7,94	-2,35	5,59
N adsorbé	4,39	0,00	4,39	-0,51	3,88

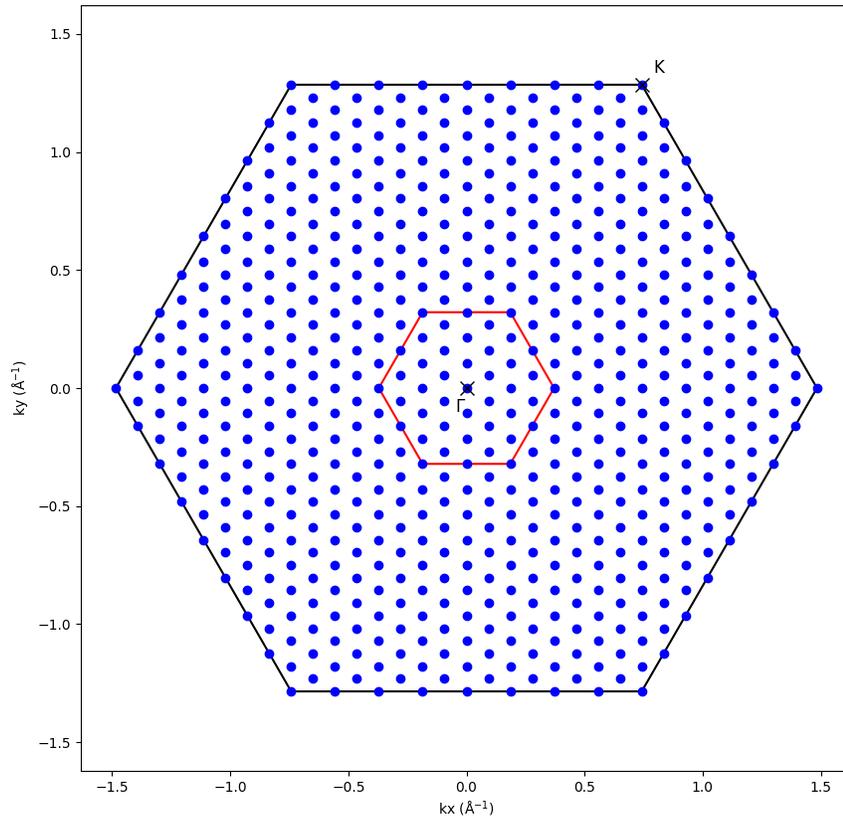


FIGURE 4.5. Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 32 atomes. La grille de points-k de base est une 6x6.

Maintenant que nous comprenons l'effet du point K sur les précédents calculs, il nous faut déterminer si les nouveaux résultats obtenus représentent mieux la réalité que les anciens. Pour ce faire, penchons-nous sur la densité de la discrétisation de l'espace des impulsions. Les Figs. 4.2 et 4.4, pour les supercellules de 112 et 96 atomes respectivement, montrent un total de 61 et 57 points à l'intérieur de la grande ZdB. Sans la périodicité, ces totaux deviennent 56 et 49. C'est donc dire que le poids relatif du point K est de 2 sur 49 pour la supercellule à 96 atomes avec seulement  $\Gamma$  comme point-k (chaque sommet de l'hexagone touche à trois zones).

Si nous revenons aux calculs sur la petite supercellule de 32 atomes, nous aurons un point de comparaison. En effet, la grille de points-k 6x6 utilisée pour ces calculs inclut le point K, comme visible à la Fig. 4.5. Par contre, comme la densité de points-k est beaucoup plus grande, le poids relatif du point K n'est que de 2 sur 577. Son effet dans les calculs devrait donc être moins grand que précédemment. C'est d'ailleurs ce que nous voyons dans le Tableau 4.1. Les énergies ressemblent

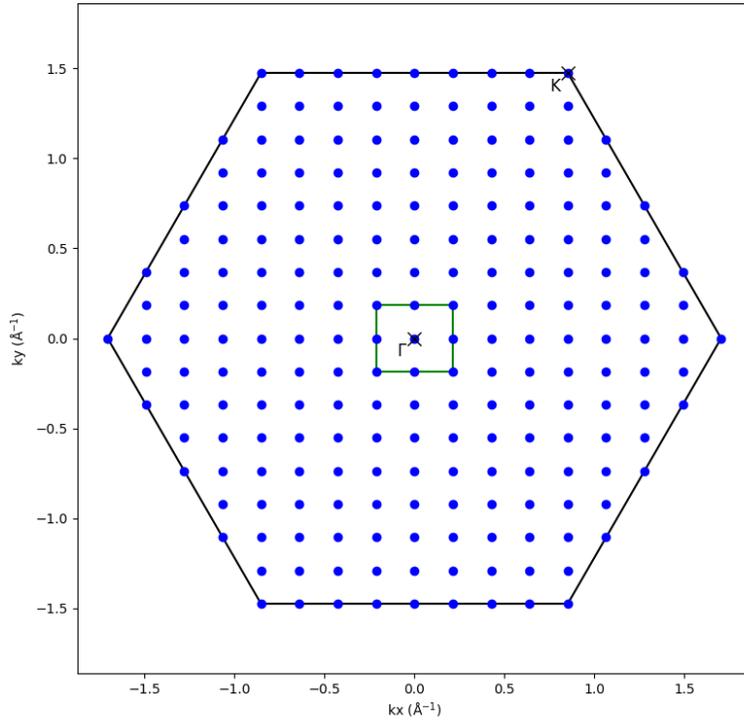


FIGURE 4.6. Représentation de la ZdB associée à la supercellule de 96 atomes. La grille de points-k de base est une  $2 \times 2$ .

plus à celles obtenues dans la cellule à 112 atomes que celle à 96 atomes, même si d'un simple point de vue géométrique, le contraire aurait été attendu.

Afin de vérifier que de diminuer le poids relatif du point K a bien l'effet de remonter les énergies de formation plus près des valeurs dans la supercellule de 112 atomes, nous avons refait les calculs sur la supercellule de 96 atomes, mais en partant d'une grille de points-k  $2 \times 2$ . L'échantillonnage résultant de l'espace des impulsions est visible à la Fig. 4.6. Le point K est toujours inclus, mais la densité de points est quatre fois plus grande. Ces nouveaux résultats sont disponibles dans le Tableau 4.2. Nous observons qu'en général les nouvelles énergies restent petites que celles à 112 atomes, mais que la différence est beaucoup moins prononcée que lorsque la cellule n'était échantillonnée qu'à  $\Gamma$ . Ces résultats nous font conclure qu'une surévaluation de l'effet du point K est possible lorsque l'échantillonnage n'est pas assez dense.

TABLEAU 4.2. Comparaison des énergies de formation pour les supercellules de 96 atomes, échantillonnées à  $\Gamma$  et avec une grille 2x2, et 112 atomes

Structures	Énergies pour 112 atomes à $\Gamma$ (eV)	→	Énergies pour 96 atomes à 2x2 (eV)	→	Énergies pour 96 atomes à $\Gamma$ (eV)
Lacune	7,71	-0,10	7,61	-0,53	7,08
Bilacune	7,35	0,09	7,44	-0,78	6,66
Substitutionnel	1,11	-0,26	0,85	-0,39	0,46
Pyridine	5,62	-0,14	5,48	-0,58	4,90
Pyrrole	7,94	-2,00	5,94	-0,35	5,59
N adsorbé	4,39	-0,08	4,31	-0,43	3,88

Il est à noter que ce phénomène n'est pas simplement dû à une sous-convergence de l'échantillonnage de l'espace des impulsions. Nous avons fait le même exercice avec la cellule à 112 atomes, c'est-à-dire comparer les résultats obtenus à  $\Gamma$  et avec une grille 2x2, et les différences étaient beaucoup plus faibles que celles que nous obtenons ici entre la seconde et la troisième colonne du Tableau 4.2.

En résumé, l'inclusion du point K dans l'échantillonnage de l'espace des impulsions a un effet important sur l'énergétique d'un système de graphène. Il est donc important de s'assurer que les calculs que nous ferons dans le futur utilisent une grille de points-k qui l'inclut. Toutefois, il semble aussi important de ne pas trop réduire la quantité de points-k, car alors le poids relatif du point K devient trop important et affecte beaucoup les calculs.

## Chapitre 5

---

### CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS

Les précédents chapitres présentaient les résultats que nous avons obtenus jusqu'à maintenant. Comme nous poursuivrons ce projet lors de nos études doctorales, il est pertinent de présenter les prochaines étapes à réaliser afin de le mener à terme.

Tout d'abord, nous avons étudié différentes configurations de fonctionnalisation et calculé leur énergie de formation pour différentes tailles de cellule. Afin de poursuivre dans cette veine, nous devons étudier l'effet d'utiliser des supercellules de très grande taille, notamment sur la reconstruction autour des défauts et des azotes dopants. Nous avons également effectué des calculs NEB pour certaines réactions de diffusion et d'absorption, mais les prochains devront être réalisés sur de plus grandes cellules, car 32 atomes n'est pas une taille suffisante pour isoler les images périodiques les unes des autres.

Nous devons aussi continuer d'étudier les mécanismes d'incorporation de l'azote dans une feuille de graphène. Pour l'instant, nous n'avons étudié que l'absorption d'un azote adsorbé dans une lacune simple, mais plusieurs cas de figure différents sont envisageables pour l'accomplissement du dopage azoté. L'utilisation d'une bilacune et même d'un défaut de Stone-Wales, présenté à la Fig. 2.1c, pourrait permettre de nouveaux processus d'incorporation. Il faudra aussi tenir compte de la possibilité de la structure présentée à la Fig. 3.8, où l'azote adsorbé fait un triple lien avec le graphène dans ces calculs.

Au Chapitre 3, nous avons étudié l'interaction entre un azote adsorbé et une lacune et celle entre deux azotes adsorbés. Nous ne voulions toutefois pas faire d'affirmations finales sur ces sujets, car du travail de simulation reste encore à faire pour expliquer et mieux comprendre les comportements observés, surtout pour les deux azotes adsorbés. Entre autres, des calculs NEB seront nécessaires pour faire le lien entre les positions statiques que nous avons présentement et avoir une vision plus globale. Au Chapitre 4, nous avons étudié l'impact de l'inclusion ou non du point K de la première ZdB dans l'échantillonnage de l'espace des impulsions. Nous avons trouvé

qu'il est important de l'inclure, car il a un grand impact sur l'énergie du dernier niveau de valence. Par contre, si l'échantillonnage total n'est pas assez dense, cet impact se trouve surévalué. Il nous faudra donc tenir compte de ces conclusions dans nos travaux futurs.

Comme ce projet est collaboratif avec l'équipe de physique des plasmas, nous prévoyons procéder à la prédiction de spectres pour les aider dans leur travail expérimental. L'utilisation de méthodes de spectroscopie comme la spectroscopie Raman et le XPS permet la caractérisation des échantillons de graphène avant et après le traitement plasma et est le moyen principal d'évaluer la réussite d'un processus. Il peut toutefois être difficile d'associer un pic ou une valeur d'énergie à une structure microscopique précise, rendant l'analyse des résultats ardue. C'est pourquoi des prédictions théoriques sur l'aspect des spectres reliés à une structure particulière peuvent être précieuses pour les expérimentateurs.

À plus long terme, des développements sur le code BigDFT pourraient nous permettre d'utiliser la TDDFT, la DFT dépendante du temps, sur des systèmes périodiques et avec calculs des forces. La TDDFT nous permettrait de simuler directement les atomes d'azote dans un état métastable. Grâce à cette méthode, l'environnement expérimental serait mieux représenté dans nos modélisations, ce qui en augmenterait le réalisme, et de nouveaux phénomènes requérant un apport d'énergie plus important pourraient être étudiés.

## Bibliographie

---

- [1] X.-F. Jiang, Q. Weng, X.-B. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg, and Y. Bando. Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials : A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(6) :589–598, June 2015.
- [2] M. Houssa, A. Dimoulas, and A. Molle. Silicene : a Review of Recent Experimental and Theoretical Investigations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(25) :253002, June 2015.
- [3] Q. Peng, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, S. De, and A. Dearden. New Materials Graphyne, Graphdiyne, Graphone, and Graphane : Review of Properties, Synthesis, and Application in Nanotechnology. *Nanotechnology, Science and Applications*, page 1, April 2014.
- [4] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye. Phosphorene : An Unexplored 2d Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*, 8(4) :4033–4041, April 2014.
- [5] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff. Graphene and Graphene Oxide : Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35) :3906–3924, September 2010.
- [6] C. Ayranci and J. Carey. 2d Braided Composites : A Review for Stiffness Critical Applications. *Composite Structures*, 85(1) :43–58, September 2008.
- [7] W.-G. Kim and S. Nair. Membranes from Nanoporous 1D and 2D Materials : A Review of Opportunities, Developments, and Challenges. *Chemical Engineering Science*, 104 :908–924, December 2013.
- [8] R. E. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann. IH Poincaré*, 5 :177–222, 1935.
- [9] 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(5696) :666, October 2004.
- [10] Jennifer L. Achtyl, Raymond R. Unocic, Lijun Xu, Yu Cai, Muralikrishna Raju, Weiwei Zhang, Robert L. Sacci, Ivan V. Vlassiuk, Pasquale F. Fulvio, Panchapakesan Ganesh, David J. Wesolowski, Sheng Dai, Adri C. T. van Duin, Matthew Neurock, and Franz M. Geiger. Aqueous proton transfer across single-layer graphene. *Nature Communications*, 6 :6539, March 2015.
- [11] A. H. Castro N., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1) :109–162, January 2009.
- [12] V. Ariel and A. Natan. Electron Effective Mass in Graphene. In *Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA), 2013 International Conference on*, pages 696–698. IEEE, 2013.

- [13] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10) :351–355, June 2008.
- [14] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner. Honeycomb Carbon : A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110(1) :132–145, January 2010.
- [15] Domenico Ninno. Lecture Notes on Graphene, 03 2014.
- [16] W. Li, M. Zhao, X. Zhao, Y. Xia, and Y. Mu. Hydrogen Saturation Stabilizes Vacancy-induced Ferromagnetic Ordering in Graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(41) :13699, 2010.
- [17] B. Guo, L. Fang, B. Zhang, and J. Gong. Graphene Doping : A Review. *Insciences Journal*, pages 80–89, April 2011.
- [18] A. Lherbier, X. Blase, Y.-M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche. Charge Transport in Chemically Doped 2d Graphene. *Physical Review Letters*, 101(3), July 2008.
- [19] R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan, and M. Terrones. Nitrogen-Doped Graphene : Beyond Single Substitution and Enhanced Molecular Sensing. *Scientific Reports*, 2, August 2012.
- [20] B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, and J. R. Gong. Controllable N-Doping of Graphene. *Nano Letters*, 10(12) :4975–4980, December 2010.
- [21] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, and Y. Lin. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano*, 4(4) :1790–1798, April 2010.
- [22] J. Zhang, F. Zhao, Z. Zhang, N. Chen, and L. Qu. Dimension-Tailored Functional Graphene Structures for Energy Conversion and Storage. *Nanoscale*, 5(8) :3112, 2013.
- [23] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y.-B. Zhang, J. K. Kang, and O. M. Yaghi. Supercapacitors of Nanocrystalline Metal–Organic Frameworks. *ACS Nano*, 8(7) :7451–7457, July 2014.
- [24] R. Lv and M. Terrones. Towards New Graphene Materials : Doped Graphene Sheets and Nanoribbons. *Materials Letters*, 78 :209–218, July 2012.
- [25] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla. A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper. *J. Mater. Chem.*, 21(10) :3324–3334, 2011.
- [26] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, and P. Chen. Heteroatom-doped Graphene Materials : Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20) :7067–7098, June 2014.
- [27] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, and P.-W. Chiu. Controllable Graphene N-Doping with Ammonia Plasma. *Applied Physics Letters*, 96(13) :133110, March 2010.
- [28] J. A. Ferreira, H. P. T. Nguyen, Z. Mi, R. Leonelli, and L. Stafford. Improvement of the Emission Properties from InGaN/GaN Dot-in-a-wire Nanostructures after Treatment in the Flowing Afterglow of a Microwave N<sub>2</sub> Plasma. *Nanotechnology*, 25(43) :435606, October 2014.

- [29] J. A. Ferreira, L. Stafford, R. Leonelli, and A. Ricard. Electrical Characterization of the Flowing Afterglow of N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Microwave Plasmas at Reduced Pressure. *Journal of Applied Physics*, 115(16) :163303, April 2014.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965.
- [32] J. L. Calais, B. T. Pickup, M. Deleuze, and J. Delhalle. Translation Symmetry for Many-electron Functions. *European Journal of Physics*, 16(4) :179, 1995.
- [33] A. Stoyanova. Delocalized and Correlated Wave Functions for Excited States in Extended Systems, 2006.
- [34] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J. M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. J. T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, A. H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. J. Van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. W. Zwanziger. Recent Developments in the ABINIT Software Package. *Computer Physics Communications*, 205 :106–131, August 2016.
- [35] S. Mohr, L. E. Ratcliff, L. Genovese, D. Caliste, P. Boulanger, S. Goedecker, and T. Deutsch. Accurate and Efficient Linear Scaling DFT Calculations with Universal Applicability. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(47) :31360–31370, 2015.
- [36] H. Hellmann. Einführung in die Quantenchemie. *J.W. Edwards*, 1944.
- [37] R. P. Feynman. Forces in Molecules. *Physical Review*, 56(4) :340, 1939.
- [38] Chapter 12 - The Molecule in an Electric or Magnetic Field. In L. Piela, editor, *Ideas of Quantum Chemistry*, pages 615 – 680. Elsevier, Amsterdam, 2007. DOI : 10.1016/B978-044452227-6/50013-2.
- [39] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.-K. Sham, X. Sun, S. Ye, and S. Knights. Nitrogen Doping Effects on the Structure of Graphene. *Applied Surface Science*, 257(21) :9193–9198, August 2011.
- [40] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, and E. Wang. Stone-Wales Defects in Graphene and Other Planar sp<sup>2</sup>-bonded Materials. *Physical Review B*, 80(3), July 2009.
- [41] Y Liu, M Weinert, and L Li. Determining charge state of graphene vacancy by noncontact atomic force microscopy and first-principles calculations. *Nanotechnology*, 26(3) :035702, January 2015.
- [42] Wenchao Tian, Wenhua Li, Wenbo Yu, and Xiaohan Liu. A Review on Lattice Defects in Graphene : Types, Generation, Effects and Regulation. *Micromachines*, 8(6) :163, May 2017.

- [43] A. J. Marsden, P. Brommer, J. J. Mudd, M. A. Dyson, R. Cook, M. Asensio, J. Avila, A. Levy, J. Sloan, D. Quigley, G. R. Bell, and N. R. Wilson. Effect of Oxygen and Nitrogen Functionalization on the Physical and Electronic Structure of Graphene. *Nano Research*, 8(8) :2620–2635, August 2015.
- [44] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, and D. V. Vyalikh. Nitrogen-Doped Graphene : Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Letters*, 11(12) :5401–5407, December 2011.
- [45] Yung-Chang Lin, Po-Yuan Teng, Chao-Hui Yeh, Masanori Koshino, Po-Wen Chiu, and Kazu Suenaga. Structural and Chemical Dynamics of Pyridinic-Nitrogen Defects in Graphene. *Nano Letters*, 15(11) :7408–7413, November 2015.
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [47] Y. Fujimoto and S. Saito. Formation, Stabilities, and Electronic Properties of Nitrogen Defects in Graphene. *Physical Review B*, 84(24), December 2011.
- [48] S. Kattel, P. Atanassov, and B. Kiefer. Stability, Electronic and Magnetic Properties of In-Plane Defects in Graphene : A First-Principles Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :8161–8166, April 2012.
- [49] P. A. Brown, C. Xu, and K. L. Shuford. Periodic Trends of Pnictogen Substitution into a Graphene Monovacancy : A First-Principles Investigation. *Chemistry of Materials*, 26(19) :5735–5744, October 2014.
- [50] Z. Hou and K. Terakura. Effect of Nitrogen Doping on the Migration of the Carbon Adatom and Monovacancy in Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9) :4922–4933, March 2015.
- [51] K. Nakada and A. Ishii. *DFT Calculation for Adatom Adsorption on Graphene*. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [52] Zhong Jin, Jun Yao, Carter Kittrell, and James M. Tour. Large-Scale Growth and Characterizations of Nitrogen-Doped Monolayer Graphene Sheets. *ACS Nano*, 5(5) :4112–4117, May 2011.
- [53] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela, A. Krasheninnikov, K. Nordlund, and R. M. Nieminen. Magnetic Properties and Diffusion of Adatoms on a Graphene Sheet. *Physical Review Letters*, 91(1), June 2003.
- [54] H. Kim, C. Mattevi, M. R. Calvo, J. C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C. F. Hirjibehedin, M. Chhowalla, and E. Saiz. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu. *ACS Nano*, 6(4) :3614–3623, April 2012.
- [55] J. D. Wadey, A. Markevich, A. Robertson, J. Warner, A. Kirkland, and E. Besley. Mechanisms of Monovacancy Diffusion in Graphene. *Chemical Physics Letters*, 648 :161–165, March 2016.