



AIX-MARSEILLE UNIVERSITY

INTERNSHIP REPORT

**Étude de niveaux d'énergie électroniques et
de l'énergie de formation d'un défaut
ponctuel, le dimère de carbone, dans le
nitrure de bore en phase wurtzite.**



Matilde POUYOT
FunPhys Master

Tutrice : Elena CANNUCCIA
Laboratoire : Physique des
Interactions Ioniques et
Moléculaires (PIIM)

13 Mars 2023 — 30 Juin 2023

Table des matières

Introduction	3
1 Description Géométrique des Cristaux et du wBN	5
1.1 Réseaux simples et réseaux composites	5
1.2 Réseau réciproque	8
1.3 Zone de Brillouin	9
1.4 Symétrie translationnelle et aspects de la mécanique quantique	11
1.4.1 Fonctions d'onde de Bloch	11
2 Défauts Ponctuels dans les Semi-Conducteurs et dans le wBN	13
2.1 Introduction à la structure de bandes	13
2.2 Défauts cristallographiques	15
2.3 Centres profonds et peu profonds	16
2.4 Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques	17
2.5 Formation des défauts à l'équilibre	17
2.6 Niveaux de transitions de charge	19
3 Approches Théoriques de la Structure Electronique des Matériaux	21
3.1 Problème à plusieurs corps	21
3.2 Approximations adiabatiques et de Born Oppenheimer	22
3.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	22
3.3.1 Représentation à une particule de Kohn-Sham	22
4 Approches Computationnelles	25
4.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité en pratique	25
4.1.1 Surface d'énergie potentielle	25
4.2 Calculs ab initio des propriétés des défauts ponctuels en pratique	29
4.2.1 Supercellule	29
4.2.2 Énergie de formation du défaut chargé	30

5	Étude du Dimère de Carbone dans le Composant Nitrure de Bore en Phase Wurtzite	31
5.1	Tests de convergences préliminaires	32
5.2	Structure de bandes	33
5.3	Introduction du défaut C_B-C_N	34
5.3.1	Taille de la supercellule	34
5.3.2	État de charge	35
5.3.3	Niveaux d'énergie du défaut	38
5.3.4	Énergie de formation du défaut dans la supercellule $6 \times 6 \times 4$	40
5.4	Comparaison de l'énergie de formation du w BN et du c BN	43
	Conclusion	46

Introduction

Les semi-conducteurs sont omniprésents dans notre environnement, à la base de nombreux composants électroniques et optoélectroniques utilisés dans les domaines informatique, des télécommunications, de la télévision, de l'automobile, des appareils électroménagers, et bien d'autres encore. Ces matériaux suscitent un intérêt croissant dans la recherche, notamment dans le domaine de l'informatique quantique, où les scientifiques tentent de créer des qubits. Il semble possible de créer intentionnellement des défauts dans la structure cristalline des semi-conducteurs, pouvant être configurés de manière à émettre un seul photon à la fois. Cela a été observé dans le nitrure de bore hexagonale (le *hBN*, un matériau à large bande interdite), et le phénomène a été attribué à la présence de défauts dans la structure cristalline [1]. Cette particularité est révolutionnaire puisque la génération de photons individuels est nécessaire pour les communications quantiques et les protocoles de cryptographie quantique par exemple. Ces défauts peuvent également présenter des propriétés de spin intéressantes, en permettant le stockage et la manipulation de l'information quantique sous forme de qubits. La durée de vie de ces états quantiques dans les défauts serait suffisamment longue pour réaliser des opérations de traitement de l'information quantique, essentiel pour la création d'une mémoire qubit stable et fiable [2].

Lors de mon stage de M1, nous avons étudié la structure électronique d'une monocouche d'*hBN* ayant un réseau cristallin bidimensionnel composé d'un atome de bore et d'un atome d'azote dans la cellule unitaire. Nous avons créé numériquement un défaut de type substitution en remplaçant un atome d'azote par un atome de carbone, à la fois sous sa forme neutre et chargée. Nous avons ainsi construit notre diagramme de coordonnées de configuration qui permet de réduire le problème multidimensionnel à un problème unidimensionnel, à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité, la DFT, qui nous a permis d'étudier la capture de charge par le défaut.

Le nitrure de bore existe également sous forme de polymorphes tridimensionnels cristallins, tels que la phase wurtzite ou cubique, appelé *wBN* et *cBN*. *wBN* et *cBN* sont des semiconducteurs à large bande interdite, obtenus à partir du *hBN* à haute pression et haute température [3]. Les chercheurs alors se demandent si ces matériaux pourraient aussi facilement héberger des défauts susceptibles d'être des émetteurs d'un seul photon à la fois, comme dans le cas de *hBN*. Pour cette raison pendant le stage nous nous sommes concentrés principalement sur la phase wurtzite de manière théorique et computationnelle, où nos calculs de premier-principe sont basés sur la DFT.

Les matériaux cristallins peuvent présenter différents types de défauts, tels que les vacances, les substitutions ou les interstitiels, qui peuvent altérer la structure et les propriétés du matériau hôte. En raison de la position intermédiaire du carbone dans le tableau périodique, entre le bore et l'azote, il joue un rôle particulièrement intéressant dans les composés de nitrure de bore. On sait que le carbone est présent en tant qu'impureté non intentionnelle dans ces polymorphes [4], et cela peut se produire de différentes manières en fonction des méthodes de synthèse employées. Par exemple, lors de synthèses à haute pression et haute température, il a été observé l'existence de domaines riches en carbone. Ces domaines présentent une densité de carbone supérieure à 10^{18} cm^{-3} , comme l'a révélé l'analyse par spectrométrie de masse à ions secondaires [5]. Ces observations soulignent l'importance de comprendre la présence et les effets des impuretés de carbone dans les composés de nitrure de bore. En étudiant ces défauts et leur impact sur la structure électronique et les propriétés du matériau, nous pourrions acquérir une meilleure compréhension de ces composés et explorer de nouvelles possibilités pour leur utilisation dans des applications

technologiques avancées, telle que la création de qubit.

Nous étudions la substitution d'un atome de bore et d'un atome d'azote par deux atomes de carbone ($C_B - C_N$), et notamment les niveaux d'énergie et l'énergie de formation du défaut, que l'on comparera avec celle du *c*BN (nitride de bore cubique).

Ce stage qui constitue donc la suite logique de mon précédent stage, ainsi que mes trois projets « Scientific Watch », s'est déroulé au laboratoire « Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires », PIIM, une unité de recherche conjointe entre le CNRS et l'Université Aix-Marseille située sur le campus St.Jérôme à Marseille. J'ai été accueilli par l'équipe H2M (Hydrogène, Molécules, Matériaux), dont les physiciens et chimistes se concentrent sur deux domaines de recherche principaux : les molécules d'intérêt pour la biologie, l'astrochimie et l'atmosphère, ainsi que les matériaux étendus d'intérêt pour la fusion magnétique et plus généralement pour les applications optoélectroniques. Afin d'étudier et caractériser de tels systèmes, ils utilisent différentes techniques expérimentales telles que la spectroscopie infrarouge, visible-UV, Raman et de masse, la microscopie électronique, à force atomique et confocale, ainsi que des approches théoriques basées sur des méthodes *ab initio* comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et la Théorie des Perturbations à Plusieurs Corps.

Le rapport est organisé de la manière suivante : le premier chapitre présente une description géométrique détaillée de la structure cristalline du *w*BN (son réseau direct et réciproque), suivi du chapitre II qui est une introduction des défauts ponctuels dans les semi-conducteurs, où nous exposons certaines notions fondamentales telles que la distinction entre les centres peu profonds et profonds, les propriétés des semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques, le concept des niveaux de transition de charge, etc, en mettant l'accent sur le *w*BN. Le troisième chapitre aborde les bases théoriques de la structure électronique des matériaux, en mettant en évidence l'importance de la DFT. Le quatrième chapitre décrit l'approche computationnelle utilisée pour mener cette étude, et enfin, la dernière partie du rapport présente les résultats obtenus lors de ce stage, accompagnés d'une analyse approfondie. Un chapitre de conclusions clôturera le rapport.

Chapitre 1

Description Géométrique des Cristaux et du $w\text{BN}$

1.1 Réseaux simples et réseaux composites

Un atome se compose d'un noyau formé de protons chargés positivement et de neutrons de charge nulle, entouré d'électrons chargés négativement qui occupent des couches ou des niveaux d'énergie autour du noyau. La couche d'énergie la plus externe d'un atome est appelée couche de valence et contient les électrons de valence, qui participent aux liaisons chimiques avec d'autres atomes.

Lorsque les atomes sont arrangés de manière ordonnée et répétitive dans l'espace, ils forment un cristal. Les propriétés physiques des cristaux, telles que leur conductivité électrique, leur transparence, leur résistance mécanique, etc, découlent de l'organisation et du type d'atome dans le réseau cristallin.

Les informations nécessaires pour décrire la structure cristalline se trouvent dans la cellule unitaire primitive, qui est le plus petit bloc de construction atomique qui se répète dans toutes les directions de l'espace. Elle est généralement spécifiée avec les longueurs a, b, c des arêtes et les angles α, β, γ entre chaque paire d'entre elles. Pour le système cristallin hexagonal, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ et $\gamma = \frac{2\pi}{3}$, représenté sur la figure 1.1 :

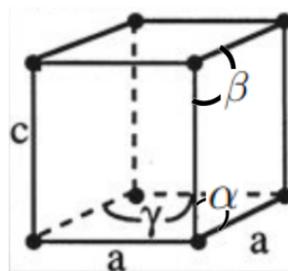


FIGURE 1.1 – Représentation du système hexagonal. (Source : [6])

La forme de la cellule unitaire n'est pas unique, seul le volume est invariant, ainsi la forme qui aura la symétrie la plus élevée sera utilisée. Chaque cellule unitaire contient un motif de base, indiquant la disposition des atomes. Voici la représentation de cette cellule composée de deux atomes de bore et de deux atomes d'azote dans la phase wurtzite du nitrure de bore sur la figure 1.2 :

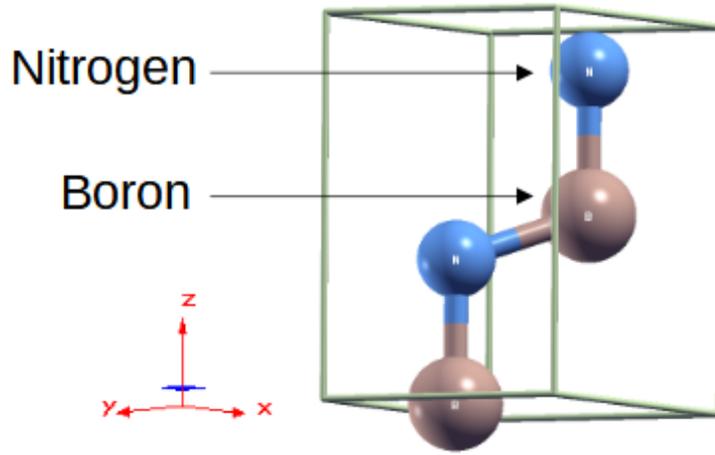


FIGURE 1.2 – Visualisation de la cellule unitaire composée de 2 atomes de bore et de 2 atomes d’azote, avec le logiciel [7].

Le motif de base est décrit à l’aide d’un ensemble de vecteurs de base, $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_\nu$, dont la combinaison linéaire forme les vecteurs de translation. Les vecteurs de translation décrivent les déplacements nécessaires pour passer d’un point à un autre point équivalent dans le réseau cristallin, ils permettent ainsi de générer tous les points du réseau en les combinant de manière appropriée. Ils expriment la périodicité et la symétrie translationnelle du réseau.

La description géométrique d’un cristal nécessite donc la description des vecteurs de translation primitifs, $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$, ainsi que des vecteurs de base d’atomes, $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \mathbf{d}_3$, et \mathbf{d}_4 (ici $\nu = 4$), représentés sur la figure 1.3 du réseau de Bravais dans l’espace tridimensionnel. Pour garantir la cohérence, les positions des atomes dans la base ne peuvent pas être liées par des vecteurs de translation. On a :

$$\mathbf{t}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3, \quad (1.1)$$

avec $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$, les vecteurs de translation primitifs et n_1, n_2, n_3 , des nombres entiers. Le parallélépipède formé par ces vecteurs de translation représente la cellule unitaire primitive, de volume :

$$\Omega = |\mathbf{t}_1 \cdot (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3)|. \quad (1.2)$$

Un cristal simple est composé d’un seul atome dans la cellule unitaire primitive, la base contient donc un seul vecteur. Dans un réseau simple, les positions atomiques d’équilibre \mathbf{R}_n coïncident avec les vecteurs de translation \mathbf{t}_n

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3. \quad (1.3)$$

Un cristal avec plusieurs atomes dans la cellule unitaire primitive, comme dans le cas du $w\text{BN}$, est un cristal composite. Les positions atomiques d’équilibre se trouvent aux points :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_n^1 &= \mathbf{d}_1 + n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \\ \mathbf{R}_n^2 &= \mathbf{d}_2 + n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \\ &\dots \\ \mathbf{R}_n^\nu &= \mathbf{d}_\nu + n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 \end{aligned} \quad (1.4)$$

avec ν le nombre total d’atomes différents présents dans la cellule unitaire primitive du cristal composite.

Un réseau composite est formé par la combinaison de plusieurs sous-réseaux simples. Le nombre de sous-réseaux est égal au nombre de vecteurs de la base. Chaque sous-réseau est caractérisé par des atomes du même type et reliés par des vecteurs de translation.

La structure hexagonale wurzite peut être considérée comme formée par deux réseaux hexagonaux interpénétrés, dont les vecteurs de translation et les vecteurs de base sont en coordonnées cartésiennes :

$$\mathbf{t}_1 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{t}_2 = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{t}_3 = c(0, 0, 1), \quad (1.5)$$

$$\mathbf{d}_1 = (0, 0, 0), \quad \mathbf{d}_2 = (0, 0, uc), \quad \mathbf{d}_3 = \left(0, \frac{a\sqrt{3}}{3}, \frac{c}{2} \right), \quad \mathbf{d}_4 = \left(0, \frac{a\sqrt{3}}{3}, \frac{c}{2} + uc \right), \quad (1.6)$$

où a et c sont les constantes de réseau, et u est sans dimension. On peut voir que sur la figure 1.3, \mathbf{d}_1 et \mathbf{d}_3 sont occupés par le même type d'atome, \mathbf{d}_2 et \mathbf{d}_4 sont occupés par l'autre type d'atome. Chaque atome est entouré d'un tétraèdre d'atomes du type opposé, et les blocs tétraédriques sont réguliers si le rapport des axes a la valeur idéale $\frac{c}{a} = 1.633$ et le paramètre $u = \frac{3}{8} = 0.375$. L'atome en \mathbf{d}_3 , par exemple, est entourée de quatre voisins les plus proches de type opposé aux positions $(\mathbf{d}_2, \mathbf{d}_2 + \mathbf{t}_1, \mathbf{d}_2 + \mathbf{t}_2, \mathbf{d}_4)$. Ces quatre positions décrivent un tétraèdre régulier si $\frac{c^2}{a^2} = \frac{8}{3}$. L'atome en \mathbf{d}_3 est au centre du tétraèdre régulier si

$$|\mathbf{d}_3 - \mathbf{d}_2| \equiv |\mathbf{d}_3 - \mathbf{d}_4| \Rightarrow \frac{a^2}{3} + c^2 \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 = u^2 c^2 \Rightarrow u = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} = \frac{3}{8}. \quad (1.7)$$

Sur la figure 1.3 la représentation de la structure de la phase wurzite.

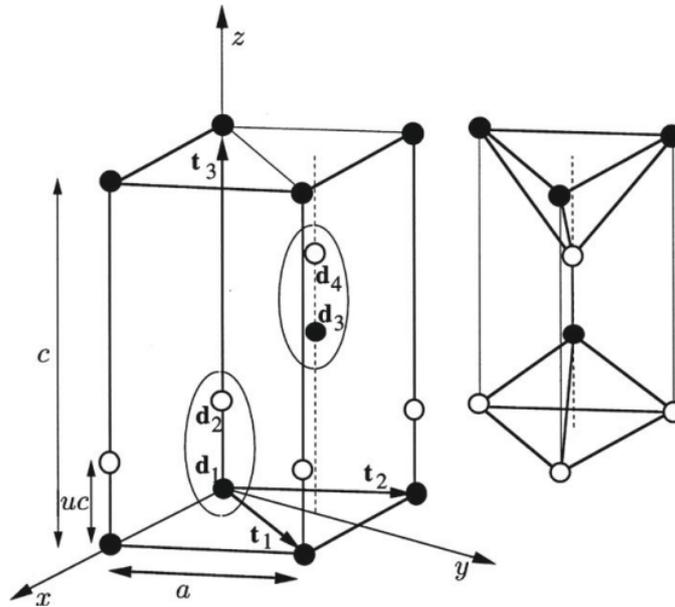


FIGURE 1.3 – Représentation de la structure hexagonale wurzite. Les deux molécules de la maille élémentaire sont encadrées pour plus de clarté. Les orientations des tétraèdres adjacents entourant \mathbf{d}_3 et \mathbf{d}_4 sont également indiquées. (Source : [6])

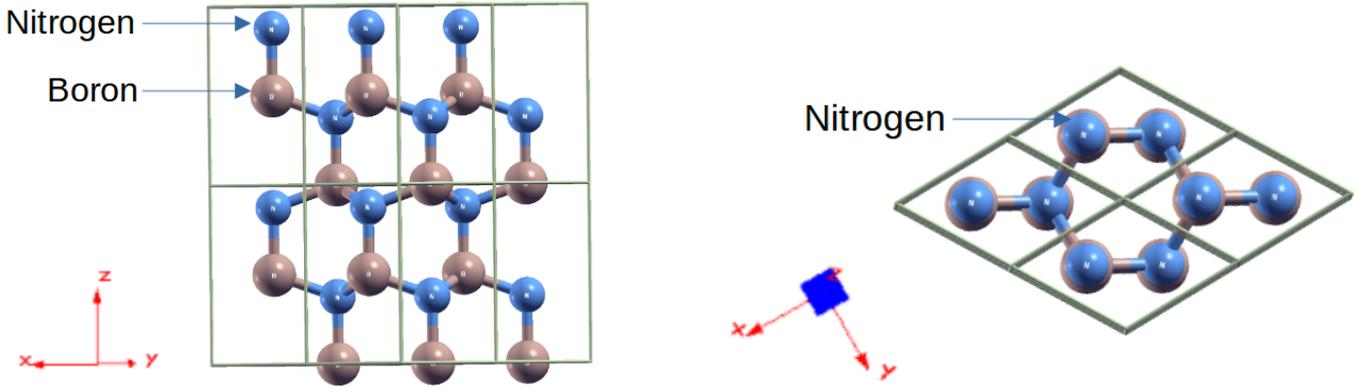


FIGURE 1.4 – Visualisation de la structure cristalline w BN pour une supercellule de taille $2 \times 2 \times 2$ (à droite les atomes de bore sont cachés derrière les atomes d’azote), avec le logiciel Xcrysden [7].

La figure 1.4 montre la maille élémentaire composée de quatre atomes, deux de bore et deux d’azote, que nous utiliserons dans la suite dans notre étude (voir Chap.5).

Ainsi, la connaissance des vecteurs de translation primitifs et des vecteurs de base permet tous les calculs (voisins, distances, longueurs de liaison, angles, plans, directions, ainsi que les opérations de symétries) utiles pour l’obtention de toutes les propriétés du cristal.

1.2 Réseau réciproque

L’existence d’un réseau dans l’espace direct implique l’existence d’un réseau dans l’espace des vecteurs d’onde de propagation, \mathbf{k} , d’une onde plane générale, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, appelé espace réciproque.

Les trois vecteurs primitifs, \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 , \mathbf{g}_3 , dans l’espace réciproque sont définis par :

$$\mathbf{t}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.8)$$

De la même manière que \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 , \mathbf{t}_3 , où \mathbf{t}_i sont les vecteurs de translation primitifs, ils sont non coplanaires et forment un système obéissant à la règle de la main droite. Une rotation cristalline de \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 , \mathbf{t}_3 effectuée dans l’espace direct conduit à la même rotation de \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 , \mathbf{g}_3 dans l’espace réciproque. Tous les points définis par les vecteurs du type :

$$\mathbf{g}_m = m_1\mathbf{g}_1 + m_2\mathbf{g}_2 + m_3\mathbf{g}_3, \quad (1.9)$$

avec m_1 , m_2 , m_3 des nombres entiers, constituent la maille réciproque. La maille réciproque est liée uniquement aux propriétés de translation du cristal et non à la base. Les cristaux ayant la même symétrie translationnelle, mais une base complètement différente, ont la même maille réciproque. Nous pouvons résoudre explicitement l’équation (1.8), pour \mathbf{g}_1 par exemple, il doit être orthogonal à la fois à \mathbf{t}_2 et \mathbf{t}_3 , il est donc parallèle à $\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3$. La condition $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{t}_1 = 2\pi$ détermine entièrement \mathbf{g}_1 , les autres vecteurs sont obtenus de manière similaire avec des permutations cycliques :

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3), \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1), \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2), \quad (1.10)$$

avec Ω défini à l’équation (1.2). Pour un réseau hexagonal, voici les vecteurs de base du réseau réciproque, étant également un réseau hexagonal :

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0 \right), \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-1, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0 \right), \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1) \quad (1.11)$$

D'après l'équation (1.8), nous constatons que le réciproque de la maille réciproque est la maille directe originale. Le volume Ω_k de la cellule unitaire dans l'espace réciproque est $(2\pi)^3$ fois le réciproque du volume de la cellule unitaire dans la maille directe. En effet,

$$\Omega_k = \mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3) \cdot [(\mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1) \times (\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2)] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}, \quad (1.12)$$

où nous avons utilisé la relation suivante :

$$\mathbf{v}_1 \times (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3) \equiv \mathbf{v}_2(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_3) - \mathbf{v}_3(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2).$$

D'après les équations (1.8) et (1.9), il est évident que le produit scalaire de tout vecteur du réseau réciproque avec tout vecteur de translation est un multiple entier de 2π . Nous pouvons donc écrire :

$$\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{t}_n = \text{entier} \cdot 2\pi, \quad (1.13)$$

pour tout vecteur de translation \mathbf{t}_n . Si un vecteur \mathbf{q} satisfait la relation (1.14) :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_n = \text{entier} \cdot 2\pi, \quad (1.14)$$

pour tout \mathbf{t}_n , alors \mathbf{q} doit être un vecteur du réseau réciproque. En effet, il est toujours possible d'exprimer \mathbf{q} en termes des vecteurs non coplanaires $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$:

$$\mathbf{q} = c_1 \mathbf{g}_1 + c_2 \mathbf{g}_2 + c_3 \mathbf{g}_3, \quad (1.15)$$

avec c_i des nombres réels. Pour satisfaire l'équation (1.14), il est nécessaire que c_1, c_2, c_3 soient des nombres entiers, et cela signifie que \mathbf{q} est un vecteur du réseau réciproque. Les équations (1.13) et (1.14) disent que tous et seuls les vecteurs du réseau réciproque ont un produit scalaire avec n'importe quel vecteur de translation du réseau égal à un nombre entier de 2π . Une conséquence immédiate de ces deux équations est qu'une onde plane $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ a la périodicité du réseau si et seulement si le vecteur d'onde \mathbf{k} est égal à un vecteur du réseau réciproque. En effet, la fonction

$$W(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.16)$$

reste inchangée si nous remplaçons $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{t}_n$ (l'opposé découle de l'équation (1.14)). Ainsi, une fonction $f(\mathbf{r})$ périodique dans la maille directe peut toujours être développée sous la forme

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_m} f_m e^{i\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (1.17)$$

où la somme est sur les vecteurs du réseau réciproque. De même, une fonction $F(\mathbf{k})$ périodique dans le réseau réciproque peut toujours être développée sous la forme

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{t}_n} F_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n}, \quad (1.18)$$

où la somme est sur les vecteurs de translation du réseau.

1.3 Zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est une région spéciale du réseau réciproque, comparable à la cellule primitive du réseau réciproque. De la même manière que dans l'espace direct la cellule primitive contient toutes les informations utiles sur le cristal, la première zone de Brillouin contient tout ce dont nous avons besoin pour caractériser les propriétés de l'espace des vecteurs d'onde d'un matériau.

Lorsque l'on parle de la première zone de Brillouin, on considère un point spécifique du réseau réciproque, généralement représenté par le vecteur d'onde $\mathbf{g} = (0, 0, 0)$, de manière à ce que tout point situé à l'intérieur de cette zone soit plus proche de ce point que de tout autre point du réseau réciproque. Cela permet de simplifier l'analyse des propriétés électroniques en se concentrant sur cette zone spécifique.

Pour obtenir la première zone de Brillouin, il faut prendre les vecteurs reliant le point $\mathbf{g} = (0, 0, 0)$ aux voisins immédiats, diviser ces vecteurs par des plans perpendiculaires pour former des faces planes. Ces plans de division sont choisis de manière à ce que les faces résultantes soient perpendiculaires aux vecteurs utilisés dans l'étape précédente. Répéter cette opération pour les voisins du deuxième ordre, et éventuellement pour d'autres ordres de voisins si nécessaire. En considérant toutes les faces planes obtenues, trouver le plus petit volume qui les englobe toutes. Ce volume délimité est la première zone de Brillouin.

En effectuant ces divisions et en trouvant le plus petit volume englobé, on obtient la forme de la première zone de Brillouin dépendante de la géométrie du réseau direct de Bravais.

Des points importants de la zone de Brillouin présentent des symétries et sont déterminés par la symétrie du réseau : les points à haute symétrie. Dans un réseau hexagonal, il y a six points à haute symétrie. Le point $\Gamma(0,0,0)$, qui représente le point central de la zone de Brillouin, les autres points représentent les points de haute symétrie situés le long des axes ou plans de symétrie de la structure cristalline, $K(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$, $M(0, \frac{1}{2}, 0)$, $A(0, 0, \frac{1}{2})$, $H(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ et $L(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

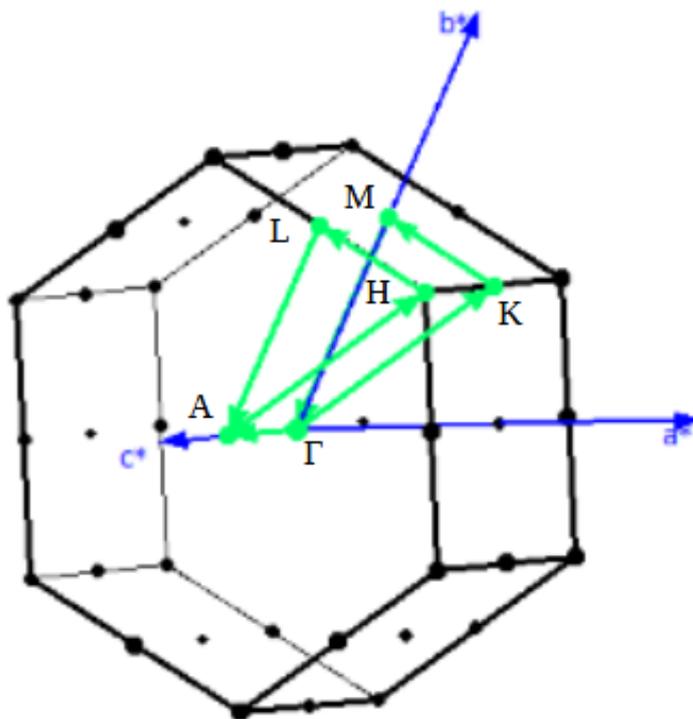


FIGURE 1.5 – Visualisation de la première zone de Brillouin avec le chemin de haute symétrie, avec le logiciel Xcrysden[7].

La connaissance de ces points, qui reflète la périodicité du cristal, est essentielle pour la description des propriétés électroniques du matériau. En effet, ils permettent la construction de la structure de bandes électroniques d'un cristal (que nous verrons en détails par la suite), composée de bandes d'énergie dans lesquelles les électrons occupent différents niveaux, contribuant à la conductivité électrique du matériau, ou encore la modulation des fonctions d'onde par des ondes de Bloch.

1.4 Symétrie translationnelle et aspects de la mécanique quantique

1.4.1 Fonctions d'onde de Bloch

La périodicité dans les cristaux tridimensionnels a des conséquences importantes sur la propagation quantique des électrons dans les cristaux. Une conséquence de cette périodicité est le théorème de Bloch. Les fonctions d'onde de Bloch sont utilisées pour décrire le comportement des électrons dans un cristal. Elles prennent la forme d'une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin, qui va interagir avec la structure atomique du cristal. Cette interaction modifie l'amplitude et la phase de l'onde plane à mesure qu'elle se propage à travers le cristal. La fonction périodique, qui décrit cette modulation, est souvent représentée par une exponentielle complexe et permet de prendre en compte l'influence des atomes environnants sur le comportement des électrons.

Pour écrire l'équation de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

il faut tenir compte du potentiel périodique, $V(\mathbf{r})$, auquel est soumis l'électron. Ce potentiel a la périodicité du réseau cristallin :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{t}_n). \quad (1.20)$$

Il peut être exprimé en termes d'ondes planes caractérisées par des vecteurs du réseau réciproque :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_m} V(\mathbf{g}_m)e^{i\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.21)$$

Les éléments de matrice d'un potentiel périodique entre des ondes planes normalisées de vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont différents de zéro uniquement si $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_m$. Par conséquent, le potentiel périodique ne peut mélanger les ondes planes avec des vecteurs d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{g}_n$ et $\mathbf{k}' + \mathbf{g}'_n$ que si les vecteurs d'onde diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque.

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \middle| V(\mathbf{r}) \middle| \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle = \sum_{\mathbf{g}_m} V(\mathbf{g}_m) \int \frac{e^{i(-\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}}}{V} d\mathbf{r} = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{k}' \neq \mathbf{k} + \mathbf{g}_m \\ V(\mathbf{g}_m) & \text{si } \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_m. \end{cases} \quad (1.22)$$

Les fonctions d'onde peuvent ainsi être étiquetées par le vecteur \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin.

Les fonctions propres de l'hamiltonien cristallin sont donc :

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_n} a_n(\mathbf{k})e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n) \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.23)$$

et sont les fonctions de Bloch. $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ pour l'onde plane et $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau.

Les fonctions d'onde de Bloch se propagent sur tout le cristal, elles ne sont pas localisées sur un seul atome, ce qui signifie que la probabilité de trouver un électron dans une région donnée du cristal n'est pas limitée à un emplacement spécifique, mais s'étend sur plusieurs atomes. Cette délocalisation des fonctions d'onde de Bloch est une caractéristique fondamentale des électrons dans les cristaux et est responsable de nombreuses propriétés électroniques des matériaux cristallins, telles que la conductivité électrique et les propriétés de transport.

Lorsque nous considérons un vecteur d'onde \mathbf{k} donné dans la première zone de Brillouin, l'équation de Schrödinger pour un électron dans un cristal peut généralement avoir un ensemble infini dénombrable de solutions. Ces solutions correspondent à différents états électroniques possibles dans le cristal. Chaque solution peut être étiquetée avec un indice, par exemple n , qui peut représenter l'ordre croissant des énergies

associées à ces états. Si nous faisons varier continuellement le vecteur d'onde \mathbf{k} à travers la première zone de Brillouin, nous pouvons suivre les valeurs propres $E_n(\mathbf{k})$ et les fonctions d'onde cristallines $\psi_n(\mathbf{k}, r)$ correspondantes. Les valeurs propres $E_n(\mathbf{k})$ représentent les énergies des différents états électroniques, tandis que les fonctions d'onde cristallines $\psi_n(\mathbf{k}, r)$ décrivent la distribution spatiale de la probabilité de trouver un électron dans le cristal pour chaque état. L'étude de l'évolution des valeurs propres $E_n(\mathbf{k})$ en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} conduit à la notion de structure des bandes d'énergie des électrons dans les cristaux.

Chapitre 2

Défauts Ponctuels dans les Semi-Conducteurs et dans le *w*BN

2.1 Introduction à la structure de bandes

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons est quantifiée et ne peut prendre que des valeurs spécifiques et discrètes, ce n'est pas le cas d'un électron parfaitement libre, qui peut avoir une gamme continue d'énergies. Cependant, lorsque les atomes se regroupent pour former un solide, l'énergie des électrons peut maintenant varier à l'intérieur de certains intervalles. Cette particularité conduit à la notion de bandes d'énergie permises dans le solide, séparées par des bandes interdites. Les bandes d'énergie sont des régions non réelles dans lesquelles les électrons peuvent se trouver, tandis que les bandes interdites sont des zones où les électrons ne sont pas autorisés à se trouver. Cette représentation en termes de bandes d'énergie est une simplification qui permet de comprendre la répartition des niveaux d'énergie électroniques dans un solide. L'occupation des niveaux d'énergie par les électrons dans un solide dépend de la température et suit la statistique de Fermi-Dirac. Selon cette statistique, les électrons remplissent les niveaux d'énergie disponibles en commençant par les niveaux les plus bas, jusqu'à ce que tous les électrons soient répartis. La distribution des électrons dans les bandes d'énergie influence les propriétés électriques, optiques et thermiques du matériau.

Deux bandes d'énergie permises revêtent une importance particulière et sont représentées sur le figure 2.1. La première est la "bande de valence", d'énergie $E_v(k)$ qui représente la dernière bande entièrement occupée par des électrons. La seconde est la "bande de conduction", d'énergie $E_c(k)$ qui est une bande d'énergie permise située au-dessus de la bande de valence. Cette bande peut être soit vide, soit partiellement remplie par des électrons. L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée "gap", $E_G(k)$. Les électrons présents dans la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide en formant des liaisons entre les atomes voisins. Ils occupent des états localisés et ne sont pas capables de participer à la conduction électrique. En revanche, les électrons présents dans la bande de conduction sont délocalisés, ce qui signifie qu'ils peuvent se déplacer librement à travers le solide. Ce sont ces électrons de la bande de conduction qui contribuent à la conduction électrique. Ainsi, les propriétés électroniques du solide dépendent principalement de la répartition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction, ainsi que de la taille du gap énergétique entre les deux.

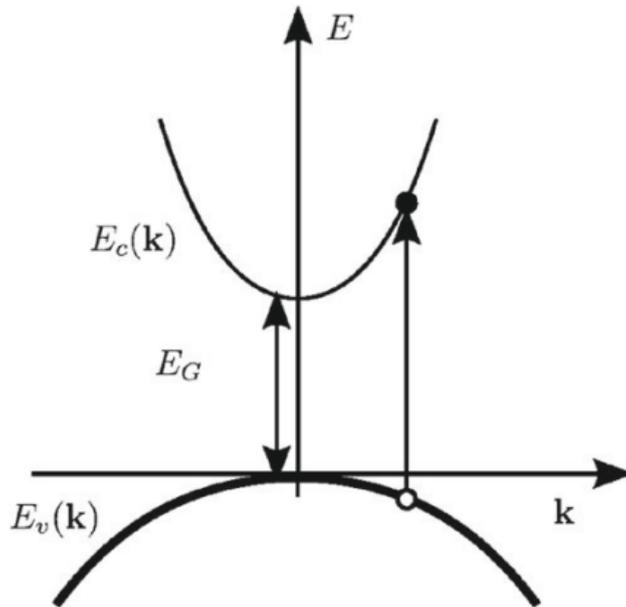


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la bande de valence et la bande de conduction d'un semi-conducteur ou d'un isolant à bande directe. La bande de valence est en gras pour montrer son occupation complète par les électrons. (Source : [6])

Présentation des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui présente des propriétés électriques intermédiaires entre celles d'un isolant et d'un métal. Comme un isolant, il possède une bande interdite relativement large qui empêche le mouvement libre des électrons, cependant la bande interdite est suffisamment étroite pour permettre à certains électrons de franchir cette barrière et de contribuer à un courant électrique. Ce phénomène est rendu possible par des mécanismes tels que la présence de défauts, une augmentation de la température, une tension appliquée, un champ magnétique, la lumière, ou une contrainte mécanique pouvant fournir l'énergie nécessaire aux électrons pour transiter de la bande de valence vers la bande de conduction. Ainsi, bien que la conductivité électrique des semi-conducteurs soit généralement inférieure à celle des métaux, elle est significativement plus élevée que celle des isolants.

Dans les métaux, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent, visible sur le schéma le plus à gauche de la figure 2.2, permettant aux électrons de passer directement de l'une à l'autre et de circuler librement dans tout le matériau. En revanche, dans les semi-conducteurs et les isolants, représentés au milieu et à droite de la figure 2.2, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, souvent appelée "gap". La différence essentielle entre un semi-conducteur et un isolant réside dans la largeur de cette bande interdite, qui détermine leurs propriétés respectives. Dans les isolants, cette bande interdite est très large, environ 6 eV pour le diamant, par exemple. Les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction, sans l'application d'un champ extérieur, la conduction électrique est ainsi fortement limitée, voire inexistante. Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est plus étroite, 1.12 eV pour le silicium, 0.66 eV pour le germanium, 2.26 eV pour le phosphure de gallium. Si les électrons reçoivent une énergie suffisante par l'action d'un champ extérieur, ils peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui leur permet de circuler et de contribuer à la conduction électrique dans le matériau.

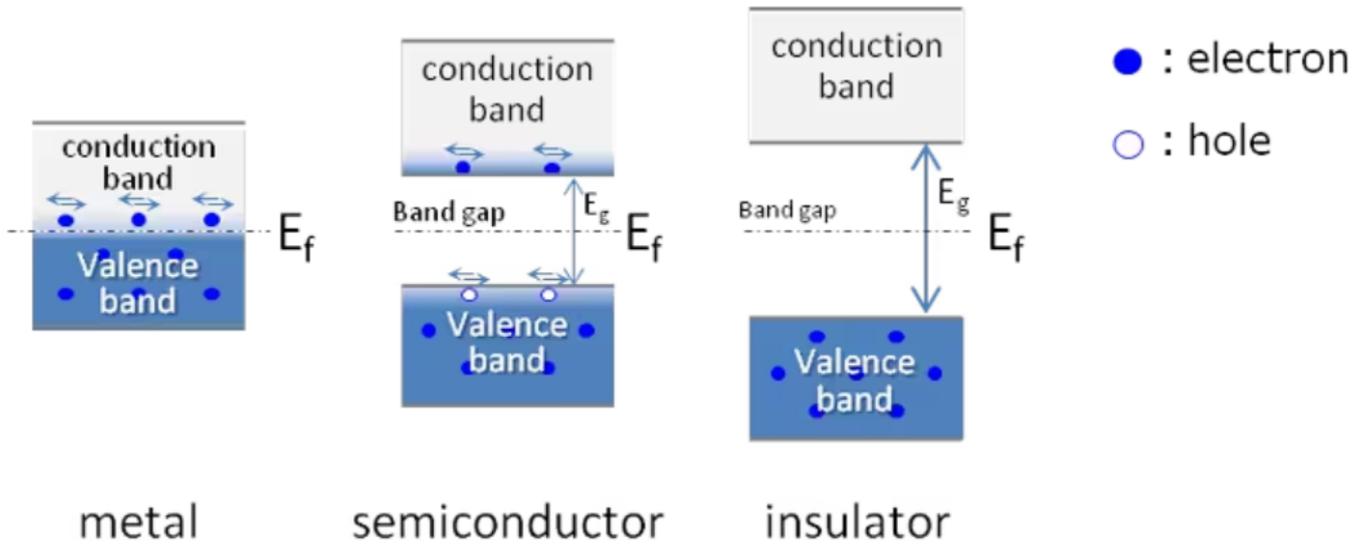


FIGURE 2.2 – Représentation schématique des structures de bande générales pour les métaux, les semiconducteurs et les isolants (Source : [8]).

Le niveau de Fermi, ϵ_F , est l'état le plus élevé qu'un électron peut occuper à une température $T = 0$.

2.2 Défauts cristallographiques

Un défaut est une rupture locale de la périodicité du réseau cristallin, introduisant des niveaux d'énergie supplémentaires. Ces niveaux d'énergie sont généralement localisés et se trouvent à des énergies spécifiques à l'intérieur de la bande interdite. Il existe différents types de défauts dans les semi-conducteurs ; les lacunes, les interstitiels, les substitutions et les antisites, et peuvent être naturels ou artificiels. Les lacunes sont des sites vides dans la structure cristalline où des atomes sont manquants, les interstitiels, quant à eux, sont des sites supplémentaires où des atomes sont présents en plus de ceux qui sont normalement présents, les substitutions sont des sites où un atome est remplacé par un autre atome n'appartenant pas au réseau, enfin les antisites sont des sites occupés par un atome différent appartenant au réseau. Chacun de ces défauts a des niveaux d'énergie caractéristiques associés à eux, situés dans la bande interdite.

En présence d'un défaut se trouvant à la position \mathbf{r}_T , le potentiel périodique est perturbé localement,

$$V(\mathbf{r}_T) \neq V(\mathbf{r}_T + \mathbf{R}). \quad (2.1)$$

Cette perturbation conduit à la création d'états électroniques associés au défaut, dont la fonction d'onde peut être plus ou moins localisée.

Comme expliqué dans l'introduction nous sommes intéressés au cas où on substitue un atome de bore et un atome d'azote par deux atomes de carbone, noté $C_B - C_N$ dans le wBN . Sur la Figure 2.3 nous représentons la supercellule $3 \times 3 \times 2$.

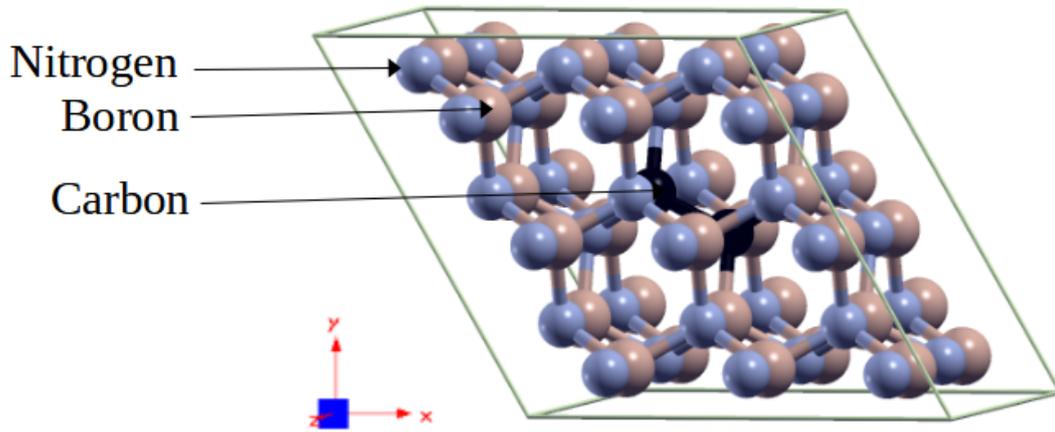


FIGURE 2.3 – Visualisation avec le logiciel [7] du défaut $C_B - C_N$ dans le wBN dans la supercellule $3 \times 3 \times 2$.

2.3 Centres profonds et peu profonds

Les défauts dans les semi-conducteurs sont classés comme des centres profonds ou peu profonds. Une définition courante est qu'un niveau profond est un niveau situé au milieu de la bande interdite, et un niveau peu profond est un niveau proche de la bande de valence ou de la bande de conduction. Cependant, il existe des niveaux de défaut avec les mêmes propriétés qu'un niveau profond dont les énergies sont loin du milieu du gap électronique.

Nous utilisons donc la définition qui dit qu'un niveau profond est un niveau qui ne peut pas être décrit par un modèle simple de l'atome d'hydrogène, alors qu'un niveau peu profond peut.

Pour expliquer le niveau peu profond, prenons l'exemple d'une impureté de la III^{ème} colonne du tableau périodique (voir l'Annexe), introduite dans un semi-conducteur de type IV. L'impureté a un électron manquant par rapport à l'élément hôte, introduisant un niveau d'énergie E_p dans le gap électronique, pouvant facilement capturer un électron de la bande de valence. C'est donc un centre accepteur. La transition de charge de l'impureté est $0 \rightarrow -1$ correspondant à la configuration électronique E_p^\uparrow vers $E_p^{\uparrow\downarrow}$. Une autre possibilité est que le niveau porte une charge positive, il y a donc un trou qui peut participer aux états de masse.

Même raisonnement pour un élément étranger provenant de la V^{ème} colonne, introduit dans un semi-conducteur de type IV. Il a un électron supplémentaire par rapport à l'atome hôte, ajoutant un niveau d'énergie E_n , c'est l'énergie de liaison entre l'électron supplémentaire et l'impureté. L'électron peut facilement transiter vers la bande de conduction, il devient ainsi un porteur négatif dans le semi-conducteur, et l'impureté devient un centre donneur. La transition de l'état de charge de l'impureté est $0 \rightarrow +1$, pour la configuration électronique E_n^\uparrow vers E_n^0 .

Les défauts ponctuels dans les semi-conducteurs ont donc différents états de charge, selon leur capacité à capturer ou libérer des électrons.

Maintenant, un centre profond est un niveau fortement localisé Ψ^T pouvant introduire plusieurs états dans la bande interdite, chacun correspondant à un niveau d'énergie qui ne peuvent pas être estimés par des modèles théoriques simples.

Nous on substitue un atome de bore, de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$ (trois électrons de valence) et un atome d'azote, $1s^2 2s^2 2p^3$ (cinq électrons de valence), avec deux atomes de carbone, $1s^2 2s^2 2p^2$ (quatre électrons de valence). Lorsque le défaut dymer est à l'état de charge neutre, pour une occupation électronique égale à 2, c'est à dire un doublet d'électrons dans le niveau d'énergie, il y a un réarrangement des électrons ne modifiant pas l'état de charge du système.

2.4 Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques n'ont pas de niveaux accessibles dans le gap électronique. Le nombre d'électron dans la bande de conduction est égale au nombre de trou dans la bande de valence (porteurs libres), ainsi l'énergie de Fermi est au centre de la bande interdite.

Lorsque des impuretés peu profondes sont introduites, les centres donneurs et accepteurs fournissent des porteurs libres, électrons et trous, qui vont se combiner avec ceux présents dans les bandes de valence et les bandes de conduction, contribuant ainsi à la conduction électrique du matériau. On dit que le matériau est extrinsèque de type n s'il est dopé avec des centres donneurs, l'énergie de Fermi est déplacée vers la bande de conduction, ou de type p s'il est dopé avec des centres accepteurs, l'énergie de Fermi est déplacée vers la bande de valence.

Les défauts accidentels sont des centres profonds à différents états de charge, selon s'ils capturent ou libèrent des porteurs libres générés par les impuretés peu profondes. Ces imperfections structurelles sont responsables de la diminution de la concentration désirée de porteurs libres, ainsi ils sont considérés comme dégradant car ils affectent les propriétés électriques du matériau, telle que sa conductivité.

2.5 Formation des défauts à l'équilibre

La formation accidentelle de défauts dans les semi-conducteurs peut avoir diverses origines. Ces origines comprennent des erreurs de dopage, où des atomes étrangers peuvent remplacer les atomes de la structure cristalline ou se trouver à des positions inattendues. De plus, lors de la croissance cristalline, il est possible que des impuretés se forment dans la structure cristalline en raison de contaminants présents dans les matériaux de départ ou de conditions de croissance inadéquates. L'exposition à des radiations telles que les rayons X, les rayons gamma ou les particules ionisantes peut également endommager la structure cristalline des semi-conducteurs. Les variations thermiques pendant la production, le stockage ou l'utilisation des semi-conducteurs peuvent également entraîner la formation de défauts. Enfin, lorsque les semi-conducteurs sont exposés à l'air ou à d'autres agents oxydants, des défauts peuvent se former à la surface des matériaux.

La probabilité de formation d'un défaut dans un semi-conducteur à l'équilibre peut être généralisée en utilisant l'énergie de formation de Gibbs G_f . L'énergie de formation de Gibbs est la quantité d'énergie libre nécessaire pour créer un défaut à partir de ses constituants élémentaires dans leur état standard. Cette énergie de formation dépend de la température, de la pression et de la composition du matériau.

La probabilité de concentration d'un défaut donné, d , peut être écrite comme dans l'équation (2.2) :

$$C_d = N e^{-\frac{G_f}{kT}}, \quad (2.2)$$

où N est le nombre total d'atomes dans le semi-conducteur, k est la constante de Boltzmann, et T est la température absolue en kelvins, et avec G_f^d l'énergie de formation de Gibbs,

$$G_f^d = E_f^d + \Omega_f^d P - S^d T, \quad (2.3)$$

où E_f^d est l'énergie de formation du défaut et Ω_f^d est la variation de volume due à l'inclusion du défaut. P est la pression et S représente l'entropie configurationnelle des défauts. L'entropie est une quantité importante car elle mesure le désordre d'un système thermodynamique, c'est à dire le nombre de configurations microscopiques possibles pour un système donné. Plus un système est désordonné, plus son entropie est élevée, et peut influencer la stabilité et la probabilité de formation de défauts.

La plupart des approches computationnelles sont limitées à la description du régime à température nulle, donc l'énergie de formation de Gibbs est souvent remplacée par l'enthalpie de formation,

$$H_f^d = E_f^d + \Omega_f^d P. \quad (2.4)$$

Si les défauts introduits dans le cristal sont dilués ou non-intéragissants, la déformation atomique locale est minimale, ainsi l'enthalpie de formation est souvent identifiée à l'énergie de formation seulement. Les défauts dilués sont des défauts ponctuels qui ont une concentration très faible dans le cristal, généralement inférieure à 1%. La création de défauts est alors principalement déterminée par l'environnement chimique de l'échantillon ou la présence de réservoirs chimiques.

$$E^{fd} = E_{tot}^d - E_{tot}^{bulk} + \mu_{[wBN]} \quad (2.5)$$

Voyons l'exemple de la lacune de Bore dans l'équation (2.6) :



L'énergie de formation associée à ce défaut est :

$$E_{VB}^f = E_{[wBN, N-1]} - E_{[wBN, N]} + \mu_{[wBN, B]}, \quad (2.7)$$

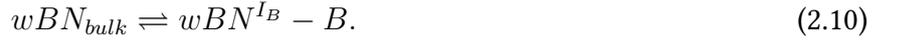
avec

$$\mu_{[wBN, B]} = \frac{E_B}{N}, \quad (2.8)$$

ainsi

$$E_f^{VB} = E_{[wBN, N-1]} - \frac{N-1}{N} E_{[wBN, N]}. \quad (2.9)$$

Voyons un autre exemple dans l'équation (2.10), l'interstice de Bore :



L'énergie de formation est

$$E_f^{IB} = E_{[wBN, N+1]} - \frac{N-1}{N} E_{[wBN, N]}. \quad (2.11)$$

Maintenant si le défaut est chargé, c'est à dire que l'occupation électronique ne soit plus neutre et puisse piéger ou libérer des porteurs de charges. Dans ce cas, l'énergie de formation du défaut chargé est un élément clé pour déterminer la stabilité du défaut à différents états de charge. Voici l'énergie de formation de la vacance de bore chargée :

$$E_f^{VBq} = E_{[wBN, N-1]} - \frac{N-1}{N} E_{[wBN, N]} + q\mu_e, \quad (2.12)$$

avec q la charge du défaut ou le nombre d'électron. À l'équilibre thermodynamique, le système tend à minimiser son énergie libre et atteindre un état d'équilibre. Lorsqu'il y a un échange électronique entre un réservoir et un matériau, l'état d'équilibre peut être atteint en transférant des électrons de l'un à l'autre. L'énergie de Fermi qui décrit l'énergie maximale atteinte par un électron dans un matériau à température nulle. À l'équilibre thermodynamique, la position de l'énergie de Fermi détermine le nombre d'électrons dans les bandes d'énergie occupées et non occupées d'un matériau. Lorsqu'il y a un transfert d'électrons, la position de l'énergie de Fermi peut changer. Ainsi, l'énergie nécessaire pour transférer q électrons est donnée par la différence de potentiel chimique entre le réservoir et le matériau, représenté par $q\mu_e$ à l'équation (2.13). Le potentiel chimique des électrons décrit l'énergie nécessaire pour ajouter ou enlever un électron au système,

$$\mu_e = E_{TVB} + \epsilon_F. \quad (2.13)$$

L'énergie de Fermi détermine l'équilibre thermodynamique entre les porteurs de charges, c'est à dire qu'elle représente l'énergie à laquelle les électrons ont une probabilité de 50% d'occuper la bande de valence ou la bande de conduction. Pour un semi-conducteur, l'énergie de Fermi est souvent mesurée par rapport au sommet de la bande de valence. Lorsqu'on introduit un défaut dans un matériau, sa charge électrique peut varier en fonction de la position de ϵ_F . Par exemple, pour un semi-conducteur dopé p, ϵ_F se trouve généralement dans la bande de valence, ce qui signifie que les trous sont majoritaires et les

électrons minoritaires. Dans ce cas, le centre peut être stable à un état de charge positive car cela correspond à la création d'un trou qui est plus probable en présence d'une majorité de porteurs de charges. Pour un semi-conducteur dopé de type n, ϵ_F se situe dans la bande de conduction, ce qui signifie que les électrons sont majoritaires et les trous minoritaires. Dans ce cas, le centre peut être stable à un état de charge négative car cela correspond à la création d'un électron supplémentaire qui est plus probable en présence d'une majorité de porteurs de charges.

La détermination de l'état de charge le plus stable pour un défaut donné et pour une position de l'énergie de Fermi donnée est généralement réalisée en analysant les niveaux de transition de charge (CTL), qui représentent l'énergie nécessaire pour ajouter ou retirer une charge à partir d'un défaut.

2.6 Niveaux de transitions de charge

Les niveaux de transition de charge (CTL) se réfèrent aux régions d'énergie dans la bande interdite d'un semi-conducteur où un défaut est plus favorable dans un certain état de charge. Ces niveaux décrivent les transitions électroniques qui se produisent lorsque le défaut change d'état de charge. Par exemple, pour un centre profond, le niveau de Fermi auquel la transition de charge ($q/q \pm 1$) se produit est noté $\epsilon^{q/q \pm 1}$.

Dans un diagramme de stabilité, représenté sur la figure 2.4b, les CTL sont représentés pour montrer l'état de charge thermodynamiquement le plus stable du défaut à une énergie de Fermi donnée. L'axe des ordonnées représente l'énergie de formation à un état de charge spécifique, tandis que l'axe des abscisses représente l'énergie de Fermi variant du sommet de la bande de valence (TVB) au bas de la bande de conduction (BCB), dans la plage $\epsilon_F \in [\epsilon_{TVB}, \epsilon_{BCB}]$.

Les transitions de charge se produisent entre les niveaux de transition de charge dans la bande interdite. Voici les transitions possibles :

$$E_{TVB} \rightarrow \epsilon^{+/0},$$

où les électrons passent du sommet de la bande de valence (TVB) au niveau de transition entre les états de charge +1 et 0, $\epsilon^{+/0}$.

$$\epsilon^{+/0} \rightarrow \epsilon^{0/-},$$

les électrons passent du niveau de transition entre les états de charge +1 et 0, $\epsilon^{+/0}$, au niveau de transition entre les états de charge 0 et -1, $\epsilon^{0/-}$.

$$\epsilon^{0/-} \rightarrow E_{BCB},$$

les électrons passent du niveau de transition entre les états de charge 0 et -1, $\epsilon^{0/-}$, jusqu'au bas de la bande de conduction (BCB).

La position des niveaux de transition de charge $\epsilon^{+/0}$ et $\epsilon^{0/-}$ dans le diagramme de stabilité est déterminée par les énergies de formation des défauts de charge $E^f(X^{q_1})$ et $E^f(X^{q_2})$ pour les états de charge q_1 et q_2 respectivement. La définition du CTL en termes de l'énergie de formation des défauts de charge est donnée par l'égalité des énergies de Fermi $E_{q_f} = E'_{q_f}$, où $\epsilon(q/q') = \epsilon_F$. Ainsi, le CTL entre les transitions $q \leftrightarrow q'$ est calculé en utilisant la formule (2.14) :

$$CTL = \frac{E^f(X^{q_1}) - E^f(X^{q_2})}{q_2 - q_1} \quad (2.14)$$

L'intersection de deux courbes E^f_q et $E^f_{q'}$ dans le diagramme de stabilité représente le CTL correspondant à la transition $q \leftrightarrow q'$. Ces niveaux de transition de charge sont importants pour comprendre les propriétés électroniques et la stabilité des défauts dans les semi-conducteurs.

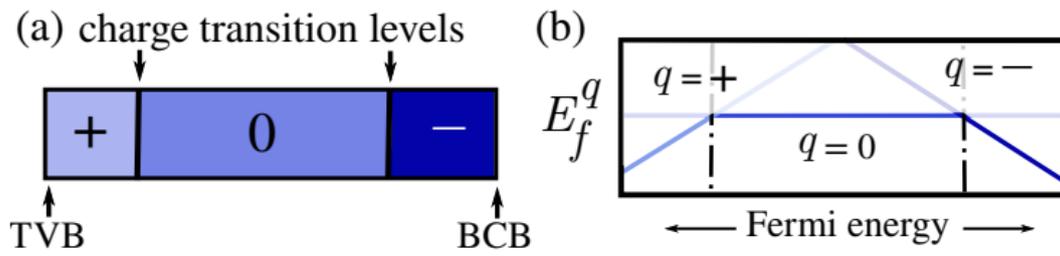


FIGURE 2.4 – (a) Représentation des niveaux de transition de charge $\epsilon^{+/0}$ et $\epsilon^{0/-}$ par rapport au sommet de la bande de valence (TVB) et au fond de la bande de conduction (BCB) pour un centre profond. (b) Représentation du diagramme de stabilité du même centre : énergie de formation pour $q = 0, \pm 1$ en fonction de l'énergie de Fermi, $\epsilon_F \in [\epsilon_{TVB}, \epsilon_{TVB}]$. (Source : [9])

Chapitre 3

Approches Théoriques de la Structure Electronique des Matériaux

3.1 Problème à plusieurs corps

L'atome est constitué d'un noyau, composé de neutrons et de protons, et d'électrons. Les électrons de coeur peuplent les orbitales internes, ils sont donc fortement liés au noyau et ne participent pas directement aux liaisons chimiques, à l'inverse des électrons de valence.

Comme dans tous calculs de structure électronique, le principal défi est de déterminer la fonction d'onde à plusieurs corps (noyaux, électrons).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}), \quad (3.1)$$

ou \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_i sont respectivement les coordonnées spatiales des électrons de valence et des particules du noyau, N_e représente le nombre total d'électrons dans le système et N_n le nombre total de noyaux. Cette fonction est une solution de l'équation stationnaire de Schrödinger non relativiste,

$$H\psi = E\psi. \quad (3.2)$$

Le système est décrit par l'Hamiltonien à plusieurs corps :

$$H = H_{el} + H_{noyau} + H_{el-noyau}, \quad (3.3)$$

avec

$$H_{el} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.4)$$

le premier terme est l'énergie cinétique et le second terme est le potentiel Coulombien répulsif entre les électrons de masse m et de charge $-e$. Le facteur $\frac{1}{2}$ devant la somme est simplement une convention de calcul pour éviter de compter deux fois la même interaction entre deux particules (i avec j et j avec i). La somme est prise sur tous les indices i et j lorsque les particules sont différentes, (i pour les électrons et j pour les noyaux). $\nabla_i^2 = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_i}^2 + \partial_{z_i}^2$ est l'opérateur laplacien et ϵ_0 est la permittivité du vide. De la même manière pour H_{noyau} , on a l'équation (3.5)

$$H_{noyau} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}, \quad (3.5)$$

où M est la masse du noyau. Enfin,

$$H_{el-noyau} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}, \quad (3.6)$$

correspond au potentiel Coulombien attractif.

En raison de la complexité à déterminer cette fonction d'onde à plusieurs corps (3.1), des approximations sont généralement introduites, telles que les approximations adiabatique et de Born Oppenheimer.

3.2 Approximations adiabatiques et de Born Oppenheimer

Le noyau et les électrons de cœur étant beaucoup plus lourds que les électrons de valence, le mouvement des noyaux est suffisamment lent pour qu'il soit considéré comme fixe. C'est l'approximation adiabatique. Les électrons de valence suivent les mouvements des ions en s'adaptant instantanément à leurs nouvelles positions. Cela signifie que les électrons restent dans leur état fondamental car ils peuvent suivre les mouvements des ions sans avoir à se déplacer dans un état excité.

L'approximation de Born Oppenheimer, communément appelée approximation des noyaux fixes, affirme qu'en raison de la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux ($\frac{m}{M} \approx 10^{-3}$), ils ont des échelles de longueur et de temps différentes pour leur mouvement, il est possible de traiter indépendamment la fonction d'onde des ions et des électrons de valence.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{ions}(\vec{R}) \quad (3.7)$$

Les noyaux se déplacent sur une surface d'énergie potentielle qui est une solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$(H_{el} + H_{el-ions})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.8)$$

La fonction d'onde électronique est écrite comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\{\Phi_\nu\}$:

$$\Psi(r) = \sum c_{ions}\phi_\nu. \quad (3.9)$$

Les coefficients c_{ions} sont déterminés en résolvant l'équation de Schrödinger, qui, projetée dans la base des orbitales atomiques, donne :

$$\langle \phi_\nu | H_{el} + H_{el-ions} | \psi \rangle = E \langle \phi_\nu | \psi \rangle. \quad (3.10)$$

3.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

3.3.1 Représentation à une particule de Kohn-Sham

La méthode Kohn-Sham a été proposée en 1965 par W. Kohn et S.J. Sham et leur ont valu le prix Nobel de chimie en 1998. Elle est basée sur la formulation de l'équation de Schrödinger pour un système d'électrons dans un potentiel externe effectif. Cette méthode permet de résoudre le problème des électrons dans un matériau en les traitant comme des particules non interactives avec une densité d'état fondamentale équivalente, $n(r) = \sum_i |\phi_i|^2$, avec ϕ_i les orbitales électroniques non interactives. Voici la fonctionnelle d'énergie totale :

$$F[n(r)] = T_0[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)], \quad (3.11)$$

décomposée en trois termes. L'énergie cinétique électronique non interagissante $T_0[n(r)]$, définie à l'équation (3.12), l'énergie électronique $E_H[n(r)]$, et l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[n(r)]$.

$$T_0[n(r)] = - \sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle, \quad (3.12)$$

en prenant $\hbar = 1$ et $M = 1$, représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons non interactifs, est exprimée en termes des orbitales électroniques non interactives ϕ_i . Cette énergie est calculée en utilisant l'opérateur laplacien ∇^2 et en effectuant une sommation sur toutes les orbitales.

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (3.13)$$

représente l'énergie de Hartree, qui est l'interaction coulombienne classique entre les électrons. Elle est calculée en intégrant le produit des densités électroniques $n(\mathbf{r})$ à deux points différents de l'espace.

Enfin, $E_{xc}[n(r)]$ représente les contributions quantiques négligées jusqu'à présent, telles que l'échange électronique, les interactions électron-électron, ou encore les effets quantiques à plusieurs corps. L'échange électronique dû au principe d'exclusion de Pauli, affirmant que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique simultanément, se produit lorsque deux électrons échangent leur position dans l'espace, entraînant une modification de l'énergie du système. L'interaction électron-électron est la répulsion électrostatique entre les électrons qui sont chargés négativement. Dans la DFT, cette contribution est approximée en utilisant la densité électronique moyenne et la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'interaction électron-noyau est généralement modélisée en utilisant un potentiel effectif moyen, qui tient compte de la distribution de charge des noyaux. Les effets quantiques à plusieurs corps peuvent inclure des corrélations électroniques complexes et des interactions électroniques à plus longue portée. Les corrélations électroniques complexes font références aux relations non triviales entre les mouvements et les états des électrons dans un système. Dans un système fortement corrélé, les électrons ne peuvent pas être considérés indépendamment les uns des autres, et leurs mouvements et états sont étroitement liés. Ces corrélations peuvent se manifester de différentes manières, telles que des effets de polarisation, des couplages spin-orbite, des transitions électroniques collectives, etc. Les interactions électroniques à plus longue portée se réfèrent aux interactions entre les électrons qui sont significatives même à des distances spatiales relativement grandes. Dans certains matériaux, les interactions électroniques peuvent se propager sur plusieurs atomes, ce qui conduit à des effets à plus longue portée. Ces interactions peuvent être influencées par la géométrie du système, les structures de bande électronique et d'autres facteurs, et peuvent jouer un rôle crucial dans les propriétés électroniques et les transitions de phase. La prise en compte précise de ces effets quantiques à plusieurs corps est un défi majeur en physique de la matière condensée et quantique. Les méthodes de calcul avancées, telles que les méthodes de champ moyen auto-consistant, comme la DFT, les méthodes de Monte Carlo quantique, les méthodes de perturbation avancées, etc., sont utilisées pour étudier ces effets et obtenir des descriptions plus précises des propriétés électroniques des systèmes fortement corrélés.

Ainsi, la fonctionnelle d'énergie totale de Kohn-Sham est :

$$E[n(r)] = T_0[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)]. \quad (3.14)$$

La méthode de Kohn-Sham est similaire à la méthode de Hartree-Fock dans le sens où elle cherche à minimiser l'énergie totale du système en introduisant des perturbations dans les orbitales électroniques :

$$\phi_i \rightarrow \delta\phi_i, \quad (3.15)$$

et en imposant l'orthonormalité des orbitales à l'aide de multiplicateurs de Lagrange :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.16)$$

Les équations de Kohn-Sham sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger pour chaque orbitale, et sont de la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}(r)\right]\phi_i(r) = E_i\phi_i(r), \quad (3.17)$$

où $V_{KS}(r)$ est le potentiel de Kohn-Sham effectif, $\phi_i(r)$ sont les orbitales de KS et E_i sont les énergies de KS associées à chaque orbitale.

$V_{KS}(r)$ est déterminé par la densité d'état fondamentale du système :

$$n_0(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2. \quad (3.18)$$

$V_{KS}(r)$ est lié à la dérivée fonctionnelle de la fonctionnelle d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique,

$$V_{xc}(r) = \left. \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} \right|_{n(r)=n_0(r)}. \quad (3.19)$$

La méthode de Kohn-Sham permet de résoudre les équations auto-consistantes pour obtenir les orbitales et les énergies de KS, en utilisant un potentiel de Kohn-Sham effectif défini par la densité d'état fondamentale du système. Cela permet de traiter les interactions quantiques à plusieurs corps en introduisant des approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approximation de la Densité Locale (LDA) est l'une des premières approximations utilisées dans la DFT pour décrire la fonctionnelle d'échange-corrélation. Cette approximation suppose que les interactions entre les électrons dans le système peuvent être décrites de manière similaire à celles observées dans un gaz homogène d'électrons, où la densité électronique est constante. L'énergie d'échange-corrélation est calculée en fonction de cette densité constante et est ensuite appliquée localement dans l'espace, point par point. L'une de ces limitations est sa difficulté à traiter les variations locales importantes de la densité de charge dans un système. Lorsqu'un système présente des régions de densité de charge élevée à proximité de régions de faible densité de charge, l'approximation LDA peut produire des résultats incorrects. Dans de tels cas, l'approximation LDA a tendance à surestimer l'attraction électronique et à conduire à des structures trop liées, c'est-à-dire des structures où les atomes ou les ions sont trop rapprochés les uns des autres. Pour surmonter ces limitations, des approximations plus avancées, telles que les approximations à la fonctionnelle de gradient généralisée (GGA) et les fonctionnelles hybrides, ont été développées. Ces approximations prennent en compte non seulement la densité de charge locale, mais également ses gradients. Les gradients de densité de charge font référence aux variations spatiales de la densité, c'est à dire qu'ils mesurent la rapidité à laquelle la densité de charge change à mesure que l'on se déplace dans les directions de l'espace. Parmi les fonctionnelles GGA les plus couramment utilisées pour décrire les solides, on trouve la fonctionnelle PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) proposée en 1992. En ajoutant les gradients de densité dans l'approximation, elle offre une amélioration par rapport à l'approximation LDA. Dans le cadre des calculs effectués avec Quantum Espresso, nous avons utilisé cette fonctionnelle PBE.

Chapitre 4

Approches Computationnelles

4.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité en pratique

4.1.1 Surface d'énergie potentielle

L'approximation de Born-Oppenheimer considère les coordonnées des noyaux fixes pendant le calcul de la structure électronique du système. L'énergie totale du système, calculée par la DFT, dépend des positions des noyaux :

$$E_{[DFT]}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n}) \quad (4.1)$$

Si les noyaux sont contraints à se déplacer, l'énergie totale changera, modifiant ainsi la forme de la surface d'énergie potentielle électronique (PES). Il est possible d'étudier la forme de la PES en trouvant des points critiques tels que des minima, des minima métastables, etc. Cette étude peut être effectuée en résolvant l'équation de Schrödinger pour les noyaux. Toutefois, cette approche est très coûteuse en temps de calcul et n'est généralement pas possible pour les systèmes de grande taille. Pour contourner ce problème, il est courant d'approximer les noyaux comme des masses classiques, soumises à une énergie d'interaction, notée $E[\mathbf{R}_\alpha]$. Dans ce cas, les équations de mouvement peuvent être obtenues en appliquant les lois de la mécanique classique. Les équations de mouvement pour chaque noyau α sont alors données par :

$$M_\alpha \ddot{R}_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial R_\alpha} = F[\{R_\alpha\}]. \quad (4.2)$$

En connaissant $F[\{R_\alpha\}]$, il est possible de résoudre l'équation ci-dessus en intégrant numériquement avec un intervalle de temps Δt . C'est la dynamique moléculaire *ab initio*. Les forces atomiques peuvent être calculées en calculant l'énergie électronique à des positions atomiques discrètes et en approximant la force comme étant le rapport de l'énergie du système lorsque les coordonnées R_α sont modifiées d'une petite quantité ΔR_α par rapport à l'état initial représenté par $E[R_\alpha]$ avec une différence finie de temps,

$$E[R_\alpha + \Delta R_\alpha] - E[R_\alpha]. \quad (4.3)$$

Pour utiliser cette méthode, il faut calculer l'énergie électronique à $3N + 1$ positions atomiques, où N est le nombre total d'atomes dans le système. Cela correspond à toutes les combinaisons de déplacements atomiques d'une distance ΔR_α autour de la position atomique d'origine R_α . Ainsi, il y a 3 directions de mouvement possibles pour chaque atome, donc $3N$ combinaisons possibles, plus la position atomique d'origine qui donne un total de $3N+1$ positions. Cette approximation, qui est très coûteuse en termes de calcul, peut être surmontée en exploitant le théorème de Hellmann-Feynman et en effectuant un unique calcul. Le théorème établit que la première dérivée de l'énergie par rapport à un paramètre, $\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ peut être calculée comme la valeur attendue de la variation $\frac{\partial H}{\partial \lambda}$. Dans le cas particulier des forces atomiques DFT, cela signifie que l'évaluation de $\frac{\partial E}{\partial R_\alpha}$ ne dépend d'aucune dérivée de $n(r)$, mais qu'il s'agit purement d'une interaction électrostatique classique entre les charges nucléaires et la densité de charge électronique. Dans

le travail présent, les forces atomiques calculées ne seront pas utilisées dans les simulations de Dynamique Moléculaire, mais des algorithmes pour atteindre les points critiques de la surface d'énergie potentielle seront utilisés, comme cela sera présenté dans la suite.

Optimisation structurelle

L'optimisation structurelle est un processus qui consiste à trouver les configurations atomiques, dans une simulation de la DFT, où toutes les forces atomiques sont équilibrées à zéro. Cela correspond à trouver les points dans la surface d'énergie potentielle, où le système atteint un état d'équilibre, où la structure atomique est la plus stable et la plus énergétiquement favorable.

Différentes techniques peuvent être utilisées, dont l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Il s'agit d'un algorithme d'optimisation itératif, qui recherche les minima locaux de la surface d'énergie potentielle afin de trouver les structures atomiques d'équilibre des défauts ponctuels incorporés dans le cristal. L'algorithme ajuste itérativement les positions atomiques en se basant sur les informations du gradient de l'énergie afin de converger vers une configuration où les forces atomiques sont nulles et où l'énergie est minimale.

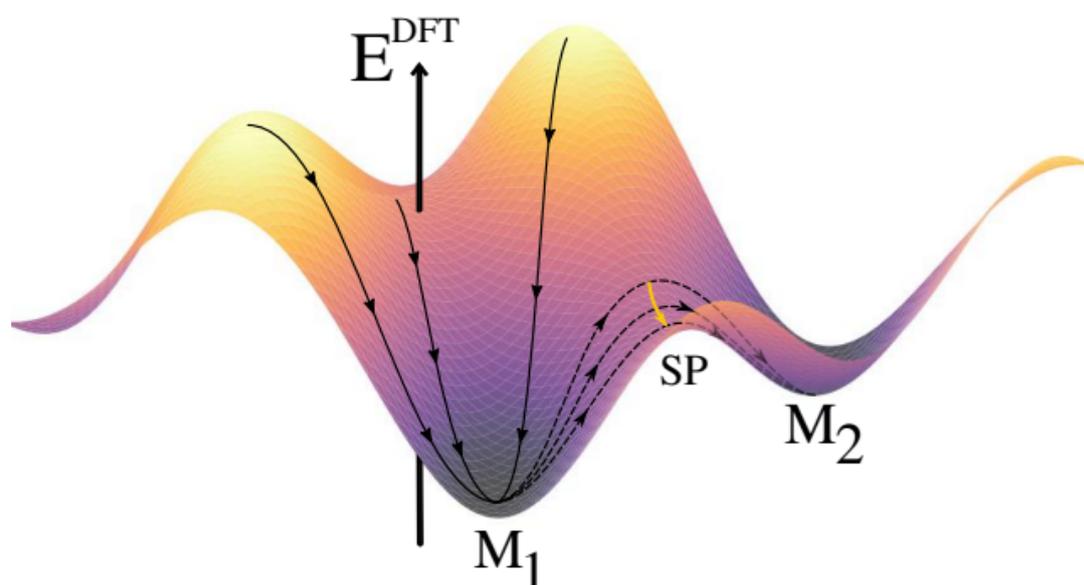


FIGURE 4.1 – Surface d'énergie potentielle de la DFT en fonction des positions fixées des ions, caractérisée par deux minima, M_1 et M_2 , et par le point de selle, SP, du chemin d'énergie minimale entre les minima. (Source : [9])

Le point de selle est un point sur la surface d'énergie potentielle où certaines des dérivées partielles de l'énergie sont nulles, mais où la courbure de la surface d'énergie n'est pas minimale dans toutes les directions. Cela peut se produire lorsque certaines coordonnées atomiques sont bloquées dans une direction, tandis que d'autres peuvent encore se déplacer pour réduire l'énergie. Il représente une configuration critique où les forces atomiques ne sont pas équilibrées, rendant difficile la convergence vers un minimum d'énergie global ou local puisque l'algorithme d'optimisation peut être piégé dans cette région de l'espace des configurations.

Implémentation du pseudopotentiel à ondes planes

La représentation à ondes planes du schéma de Kohn-Sham présente de nombreux avantages dans un solide où il est pratique de demander aux états électroniques de respecter les conditions périodiques aux

limites et d'être naturellement décrits dans l'ensemble complet des composantes de Fourier. Parmi les différents codes de DFT basés sur les ondes planes, nous utilisons le code de Quantum-Espresso, un code ab initio. Nous allons expliquer la représentation à ondes planes, l'échantillonnage des points \mathbf{k} et l'approximation des pseudopotentiels.

Représentation à ondes planes et l'énergie cinétique de coupure : Le potentiel de KS présente la même périodicité que le réseau cristallin, $V_{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{KS}(\mathbf{r})$. En utilisant la représentation à ondes planes, les états électroniques peuvent être décrits comme une combinaison linéaire d'ondes planes, chacune étant caractérisée par un vecteur d'onde \mathbf{k} et une énergie E . Dans ce contexte, nous souhaitons utiliser les états de KS comme des vecteurs de Bloch, ce qui nous permet d'appliquer la méthode KS pour déterminer les coefficients correspondants. Les fonctions propres de l'équation de KS sont des fonctions d'onde de Bloch, $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, ces ondes planes sont naturellement décrites dans l'ensemble complet des composantes de Fourier :

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \sum_m c_{i,m}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.4)$$

où $c_{i,m}(\mathbf{k})$ sont les coefficients de Fourier.

Les orbitales de KS sont notées $\Phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, où i est l'indice de l'orbital, \mathbf{k} est le vecteur d'onde dans l'espace réciproque, et \mathbf{r} est la position dans l'espace réel. Ces orbitales de KS sont développées dans l'ensemble de base complet d'ondes planes caractérisé par des vecteurs d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$.

Les équations propres de KS dans un tel ensemble de base deviennent :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}^{\text{KS}}(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}), \quad (4.5)$$

où $H_{m,m'}^{\text{KS}}(\mathbf{k})$ est la matrice de l'Hamiltonien de KS et les fonctions propres $c_{i,m}(\mathbf{k})$ sont les coefficients de l'expansion de Fourier. $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ sont les valeurs propres et constituent la structure de bandes de la DFT du solide.

Les éléments de la matrice de Hamiltonien dans l'espace réciproque sont :

$$H_{m,m'}^{\text{KS}}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | H^{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2}{2} \delta_{m,m'} + V^{\text{KS}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}). \quad (4.6)$$

La diagonalisation de la matrice est effectuée dans cet espace.

Dans la représentation des orbitales de KS dans le schéma de Kohn-Sham de la DFT, avec l'ensemble de base complet d'ondes planes, il y a une infinité d'ondes planes disponibles représentées par les vecteurs d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$. Cependant, en pratique, il est nécessaire de tronquer cette somme infinie à un nombre fini de termes pour rendre les calculs réalisables. La troncature de l'ensemble de base d'ondes planes est souvent réalisée en fonction de l'énergie cinétique. L'ensemble de base réduit est alors défini par l'énergie cinétique de coupure, limitant le nombre de termes dans la somme de l'expression (4.4), réduisant ainsi considérablement la taille de la matrice à diagonaliser lors de la résolution de l'équation de Kohn-Sham.

Il convient de noter que la précision des résultats dépend de la valeur de coupure choisie. Une énergie cinétique de coupure trop basse peut conduire à des résultats non convergents et à une mauvaise description des propriétés électroniques. Une énergie cinétique de coupure trop haute demande des ressources informatiques très importantes, en effet augmenter cette énergie augmente la taille de l'ensemble de base, augmentant ainsi notre précision. Il est donc très important de choisir une valeur de coupure suffisamment élevée afin de garantir une précision appropriée tout en maintenant une efficacité calculatoire acceptable.

Voici l'expression de cette énergie cinétique de coupure :

$$E_{\text{cut}} = \frac{|\mathbf{G}_{\text{max}}|^2}{2}. \quad (4.7)$$

Seules les ondes planes dont les énergies sont inférieures à E_{cut} sont incluses dans l'expansion, c'est à dire dans la représentation des orbitales de KS dans l'ensemble de base réduit d'ondes planes. Dans cette représentation, la plupart des quantités de la DFT, telle que l'énergie totale, sont obtenues par intégration sur la zone de Brillouin.

En pratique, pour effectuer des calculs ab initio basés sur les ondes planes, divers codes de calcul sont disponibles. L'un d'entre eux est « Quantum Espresso », un code largement utilisé en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Il permet de résoudre les équations de Kohn-Sham pour les systèmes électroniques en utilisant la représentation à ondes planes et satisfait aux conditions périodiques aux limites.

L'utilisation de cette représentation dans Quantum Espresso implique le choix d'un ensemble approprié de vecteurs d'onde, les points \mathbf{k} , pour échantillonner l'espace réciproque. Ces points \mathbf{k} déterminent la résolution avec laquelle les propriétés électroniques du matériau sont calculées.

Echantillonnage des points \mathbf{k} : L'échantillonnage \mathbf{k} , ou grille \mathbf{k} , est une méthode utilisée dans les calculs électroniques basés sur la théorie des bandes. Il s'agit d'une approche optimisée, permettant d'obtenir des calculs plus efficaces, en réduisant le nombre total de points \mathbf{k} nécessaires pour décrire l'espace réciproque du cristal. Dans la théorie des bandes, les propriétés électroniques d'un matériau sont décrites en termes des états électroniques dans la première zone de Brillouin. Pour étudier ces états électroniques, on effectue des calculs sur une grille \mathbf{k} , qui est une discrétisation de la première zone de Brillouin en un ensemble de points \mathbf{k} . Cela consiste à choisir judicieusement un sous-ensemble de points \mathbf{k} représentatifs dans la première zone de Brillouin. Plutôt que d'inclure tous les points possibles, on sélectionne uniquement ceux qui sont essentiels pour décrire les propriétés physiques du matériau, en exploitant notamment les symétries du cristal. Par exemple, si un point \mathbf{k} est équivalent à un autre point \mathbf{k} en raison de la symétrie du cristal, on peut se contenter de calculer les propriétés électroniques à un seul de ces points.

Pour une fonction générique $f_i(\mathbf{k})$, où i désigne une bande discrète, l'intégrale peut être discrétisée numériquement, c'est à dire approximée l'intégrale continue par une somme finie de termes discrets :

$$\int_{\text{BZ}} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}). \quad (4.8)$$

La précision des résultats de la DFT dépend donc de la densité de notre grille \mathbf{k} ou du schéma d'échantillonnage \mathbf{k} , et de la valeur de l'énergie cinétique de coupure.

Ensuite, pour représenter l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques, l'approximation des pseudopotentiels est souvent utilisée.

Approximation des pseudopotentiels : Lorsqu'on effectue des calculs de la théorie de la DFT sur des solides, il est courant de ne considérer explicitement que les électrons de valence, réduisant ainsi considérablement la taille du système électronique à prendre en compte, ce qui est avantageux sur le plan computationnel. Pour tenir compte de l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques, on utilise souvent une approximation connue sous le nom d'approximation des pseudopotentiels. Les pseudopotentiels sont des potentiels effectifs qui remplacent l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux atomiques. Ils sont construits de manière à capturer l'essentiel de l'interaction électron-noyau, tout en négligeant les détails fins. L'idée derrière cette approximation est que les électrons de cœur, qui se trouvent dans les orbitales internes des atomes, sont fortement liés aux noyaux atomiques et ne participent pas activement aux propriétés électroniques du matériau. Ainsi, on peut les "geler" en utilisant des pseudopotentiels pour représenter leur effet d'écrantage sur les électrons de valence.

Le pseudopotentiel est caractérisé par un rayon de coupure, noté r_C , qui définit la région où la fonction d'onde des électrons de valence doit être modifiée. À l'intérieur de cette région de pseudisation, le potentiel est ajusté de manière à ce que la solution de l'équation de KS soit une fonction d'onde lisse et sans nœud,

ce qui permet de réduire la taille de la base nécessaire pour décrire les fortes variations de la fonction d'onde.

Dans le cas des pseudopotentiels dits "norm-conserving" (conservation de la norme), la densité électronique intégrée correspondant à la fonction d'onde pseudisée est la même que celle de la fonction d'onde d'origine. Cela signifie que malgré l'approximation introduite par le pseudopotentiel, la charge électronique totale est préservée. De plus, pour des distances r supérieures au rayon de coupure r_C , le pseudopotentiel doit coïncider avec le potentiel coulombien dû à tous les électrons d'origine, afin de garantir que le potentiel effectif reste cohérent.

Cette introduction intuitive à l'approximation des pseudopotentiels est simplifiée, et la construction et l'utilisation des pseudopotentiels sont des sujets complexes et détaillés dans la théorie de la DFT.

Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO est un logiciel de calcul de structure électronique de premier principe basé sur la DFT. Il permet de calculer les propriétés électroniques, structurales et thermodynamiques des matériaux en utilisant une méthode de calcul de la structure électronique à partir de principes fondamentaux, sans utiliser de paramètres empiriques.

Le logiciel comprend plusieurs packages qui permettent de réaliser des calculs de structure électronique pour différents systèmes et objectifs.

Le logiciel est open source et peut être utilisé gratuitement. Il est développé en FORTRAN et utilise des bibliothèques mathématiques et de calcul parallèle pour accélérer les calculs. Il peut fonctionner avec de simples postes de travail et PC jusqu'à des machines parallèles les plus puissantes. Durant ce stage, nous avons exécuté les calculs sur le supercalculateur "IRENE" permettant de gérer de grandes quantités de données et des calculs complexes impliqués dans les calculs de structure électronique.

Les calculs de Quantum ESPRESSO peuvent être utilisés pour une variété d'applications, telles que l'optimisation de la structure cristalline, la simulation de la dynamique moléculaire, le calcul des propriétés électroniques et de transport des matériaux, la caractérisation des propriétés des surfaces et des interfaces, et la prédiction des propriétés de nouveaux matériaux. Le logiciel est très utilisé dans la communauté scientifique pour la recherche en physique, en chimie et en science des matériaux.

Nous avons utilisé ce logiciel afin d'obtenir toutes les informations nécessaires à l'étude du w BN, telles que les coordonnées des atomes, les énergies totales, les énergies des niveaux électroniques, etc.

4.2 Calculs ab initio des propriétés des défauts ponctuels en pratique

4.2.1 Supercellule

Dans les échantillons cristallins réels, on trouve souvent des imperfections locales, dans un régime dilué, caractérisé par des défauts isolés non interactifs. En effet, dans la réalité, les défauts sont localisés aléatoirement, et deux défauts sont séparés par un million d'atomes [10] donc la probabilité d'interaction entre eux est négligeable, contrairement aux simulations. Afin de simuler les défauts ponctuels dans les matériaux cristallins réalistes, nous avons utilisé la méthode des supercellules.

Une supercellule est une répétition dans les trois directions de l'espace de la cellule unitaire. Le logiciel multiplie les vecteurs de base de la cellule unitaire par des nombres entiers pour la créer. La méthode des supercellules consiste à diviser le système périodique en plusieurs sous-régions, ou cellules, et de distribuer ces cellules entre les différents processeurs disponibles de l'ordinateur. Chaque processeur utilise alors

une copie de la supercellule pour simuler une région de l'espace spécifique, en utilisant les conditions périodiques aux limites pour modéliser les interactions entre les atomes dans les différentes cellules.

4.2.2 Énergie de formation du défaut chargé

Simuler les interactions électroniques dans un semi-conducteur grâce à Quantum Espresso est une méthode très efficace et puissante, cependant il a fallu trouver des solutions à certains problèmes. Les simulations computationnelles essaient de reproduire la réalité de façon la plus précise possible, mais il n'est pas possible de répliquer la supercellule à l'infini. En raison de la réplification finie et périodique de la supercellule, deux défauts peuvent interagir de façon fictive.

L'étude du défaut ponctuel $C_B - C_N$ dans le wBN nécessite de simuler plusieurs états de charge du défaut : 0, +1 et -1. Introduire un défaut brise la symétrie du cristal, les charges voisines sont attirées ou repoussées, il faut donc relaxer le système pour avoir sa configuration électronique la plus stable. L'énergie électrostatique lors des calculs numériques peut diverger dû au fait que c'est est une énergie d'interaction entre les charges, qui décroît en fonction de la distance entre elles. Dans le cas d'un défaut ponctuel chargé dans un cristal, la charge électrique est concentrée en un point, l'énergie électrostatique augmente donc très fortement.

Pour remédier à cette divergence et à l'interaction fictive entre deux défauts, on utilise une charge compensatrice, appelée "jellium", qui permet de neutraliser la charge du défaut ponctuel. Cette technique permet de décrire les changements dans la structure cristalline qui peuvent se produire autour du défaut lors de la relaxation ionique à différents états de charge. Cette charge compensatrice est uniforme et de signe opposé à la charge du défaut, de sorte que le système dans son ensemble reste électriquement neutre. Cependant l'utilisation du jellium introduit une nouvelle interaction fictive entre la charge du défaut et la charge du jellium. L'énergie totale d'une cellule chargée est donc artificiellement décalée d'une quantité, ΔE^{elec} .

L'utilisation de la charge compensatrice a un deuxième inconvénient, le changement du potentiel électrostatique. Dû à l'interaction entre le défaut chargé et le jellium, qui fixe les énergies absolues de KS et, en particulier, détermine les bords de bande hôte. Une deuxième correction doit donc être prise en compte lors de la comparaison des DOS KS pour les cellules chargées différemment, souvent appelée correction d'alignement de potentiel, ΔV .

Toutes ces corrections doivent être apportées aux quantités DFT afin d'obtenir des valeurs précises de l'énergie de formation, que nous avons vu précédemment :

$$E_{[wBN, C_B - C_N]}^f = E_{[wBN, C]}^q - \sum_I n_I \mu_i + q[E_{TVB} + \epsilon_F] \quad (4.9)$$

Cette fois-ci le défaut est chargé

$$E_{[wBN, C_B - C_N]}^{f,q} = E_{[wBN, C]}^q + \Delta E^{elect} - \sum_I n_I \mu_i + q[E_{TVB} + \epsilon_F + \Delta V] \quad (4.10)$$

avec

$$E_{[wBN, C]}^q = E_{[wBN, (C_B - C_N)^q]} - E_{[wBN, pure]} \quad (4.11)$$

La présence du réservoir ionique est introduite par les potentiels chimiques μ_i . L'énergie de correction ΔE^{elect} est ajoutée et est égale à

$$\Delta E^{elect} = -\frac{\alpha_m q^2}{2\epsilon L}, \quad (4.12)$$

correspondant à l'interaction coulombienne entre deux densités de charge localisées, séparées par une distance $L = dx$ (taille de la supercellule) où d est la distance entre deux atomes identiques, étant également le paramètre de réseau de la cellule défectueuse. α_m est la constante de Madelung, ϵ la constante diélectrique.

Il est essentiel d'avoir la position de la bande de la bande valence pour déterminer avec précision le potentiel chimique électronique

$$\mu_e = E_{[TVB]} + \epsilon_F \quad (4.13)$$

avec ϵ_F l'énergie de Fermi.

Chapitre 5

Étude du Dimère de Carbone dans le Composant Nitrure de Bore en Phase Wurtzite

Avant de nous plonger dans l'étude du dimère de Carbone comme défaut ponctuel de la phase wurzite du Nitrure de Bore (*w*BN) nous avons effectué un étude préliminaire du matériau hôte pur, pour pouvoir préparer la modélisation du composant en présence du défaut. Cette préparation est donc valable pour tout type de défaut.

Nous avons donc commencé par la préparation de la structure cristalline dans la cellule unitaire. Nous avons individué les atomes de la base, leurs positions dans la cellule unitaire et les paramètres de maille, comme illustré dans la Sec.1.1. A l'aide d'un logiciel de visualisation de structures cristallines et moléculaires Xcrysden [7], nous avons pu vérifier la géométrie. Nous avons ensuite créé un fichier d'entrée lu par le code Quantum ESPRESSO 6.7 [11]. Ce fichier d'entrée spécifie les détails de la structure, tels que les paramètres de maille, les atomes, leurs positions, les pseudo-potentiels, les paramètres de calcul, etc. Une description du fichier d'entrée est disponible sur le site dédié [12]. Le calcul effectué au travers de ce code est un calcul autocohérent scf, « Self Consistent Field », le schéma de la figure 5.1 illustre son fonctionnement.

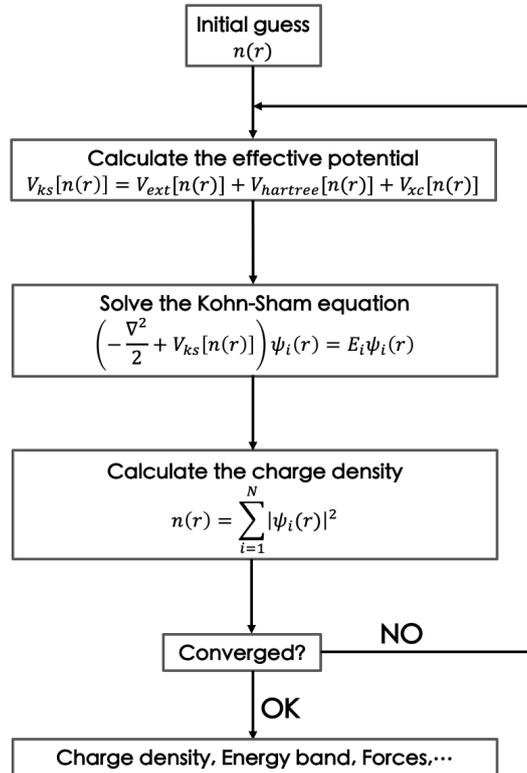


FIGURE 5.1 – Schéma du calcul SCF, extrait de [13]

Le point de départ est la densité électronique obtenue à partir d'orbitales atomiques. Ensuite le potentiel de Kohn-Sham (voir Sec. 3.3) est calculé et les équations de Kohn-Sham sont résolues pour pouvoir obtenir une nouvelle densité de charge électronique à partir des nouvelles fonctions d'onde électroniques. Le calcul SCF itère cette procédure jusqu'à convergence, afin d'obtenir l'énergie totale du matériau.

5.1 Tests de convergences préliminaires

L'utilisation d'un code DFT à ondes planes pour étudier les propriétés structurales et électroniques d'un matériau passe par une étape nommée "tests de convergence". Les paramètres à converger sont l'énergie cinétique de coupure ainsi que la grille de points k . Nous étudions l'énergie totale du système en fonction de ces deux paramètres séparément. Pour l'énergie cinétique de coupure, nous avons pris des valeurs comprises entre 20 et 100 Ry. Une fois la bonne énergie de coupure trouvée nous procédons avec la convergence en fonction de la grille de points k . Pour cela nous avons échantillonné la Zone de Brillouin avec les grilles suivantes : $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$ et $15 \times 15 \times 10$. Plus précisément, nous générons un fichier d'entrée distinct pour chaque valeur, qui sera ensuite lu par le code de calcul. Parmi les informations lisibles dans le fichier de sortie obtenu, nous allons récupérer la valeur de l'énergie totale.

Nous montrons sur les figures 5.2 et 5.3, les valeurs d'énergie totale obtenues pour le wBN en fonction de l'énergie de coupure et de la taille de la grille de points k .

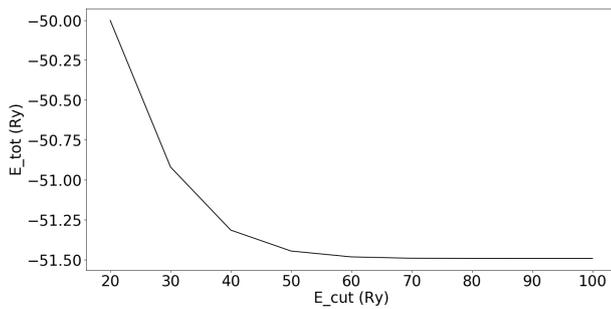


FIGURE 5.2 – E_{tot} vs E_{cut} pour le w BN.

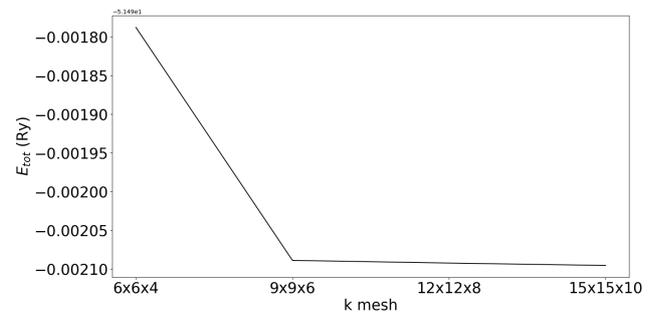


FIGURE 5.3 – E_{tot} vs grille de points \mathbf{k} pour le w BN

Nous constatons que l'énergie totale diminue en augmentant l'énergie cinétique de coupure et la taille de la grille de points \mathbf{k} , ainsi nous pouvons conclure qu'une convergence de l'énergie totale est atteinte pour une valeur d'énergie cinétique de coupure égale à **70 Ry** et une grille de points \mathbf{k} de dimension **9x9x6**. Ces résultats seront utilisés dans les calculs ultérieurs.

5.2 Structure de bandes

Nous procédons à la construction de la structure de bandes du w BN en échantillonnant la zone de Brillouin le long du chemin à haute symétrie (voir Fi. 1.5), à savoir $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow L \rightarrow A$.

Pour obtenir la structure de bandes, nous effectuons un calcul sur Quantum Espresso, du type `nscf`, « Non-Self-Consistent Field ». Ce calcul consiste à re-construire l'hamiltonien à partir de la densité électronique précédemment calculée et de diagonaliser l'hamiltonien pour chaque point \mathbf{k} . Nous obtenons alors les niveaux d'énergie électroniques du système qui sont utilisés pour construire la structure de bandes électroniques. La structure de bandes du composant w BN est représentée sur la figure 5.4.

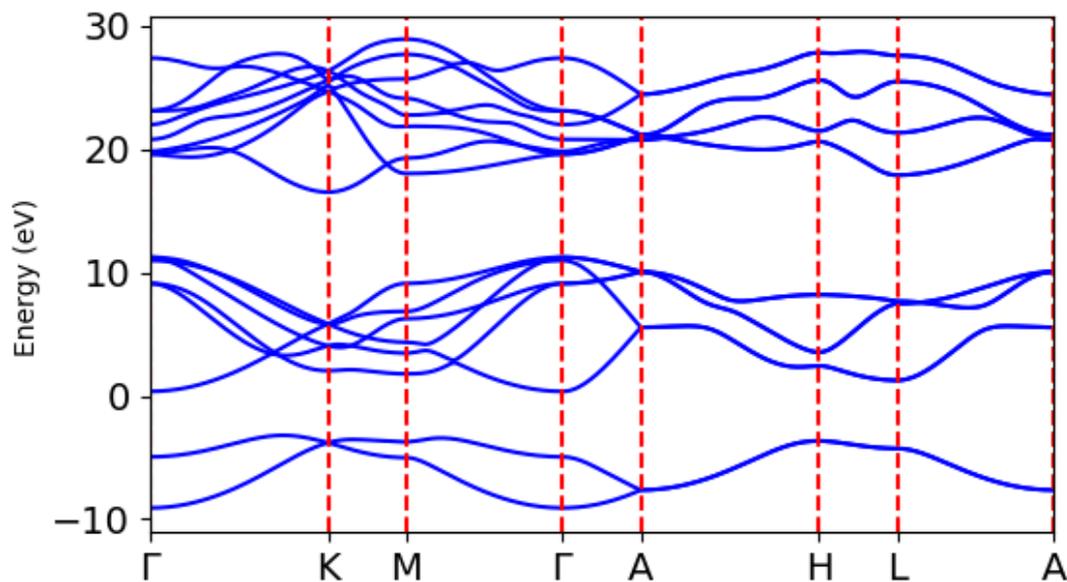


FIGURE 5.4 – Structure de bandes électroniques du composant w BN obtenue au niveau DFT.

La structure de bandes révèle la bande de valence ainsi que la bande de conduction, séparées par un gap indirect. Un gap direct se produit lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même vecteur d'onde \mathbf{k} . Dans ce cas, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction peut se faire directement, sans qu'il y ait de changement significatif

dans le vecteur d'onde. Ainsi, cette transition est représentée de manière verticale sur le diagramme de structure de bandes. En revanche, un gap indirect se produit lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des vecteurs d'onde différents. Dans ce cas, une transition électronique nécessite un changement de vecteur d'onde, généralement en interagissant avec des phonons (vibrations du réseau cristallin) pour conserver la quantité de mouvement. Ces transitions sont donc représentées comme non-verticales sur le diagramme. La nature directe ou indirecte d'un gap d'énergie a des implications significatives sur les propriétés optiques et de transport du matériau. Les matériaux à gap direct sont généralement plus efficaces pour les transitions optiques, car ils permettent une recombinaison directe des électrons et des trous sans perte d'énergie significative. En revanche, les matériaux à gap indirect peuvent présenter des taux de recombinaison plus faibles et des propriétés de transport moins favorables en raison de la nécessité de phonons pour faciliter les transitions électroniques. Dans le tableau 5.1, nous montrons la valeur du plus petit gap d'énergie qu'il s'avère être de type indirect et que nous avons trouvé entre les points Γ et K de la zone de Brillouin.

$E_{\text{cut}}(\text{Ry})$	grille k	gap électronique (eV)
70	9x9x6	5.2705

TABLE 5.1 – Valeur du gap indirect pour une grille k égale à $9 \times 9 \times 6$ et une énergie de coupure égale à 70 Ry.

Une fois les paramètres convergés et une connaissance de la structure de bandes électroniques obtenue, nous sommes en mesure de générer des supercellules en répliquant la cellule unitaire dans les trois directions de l'espace selon les paramètres de maille.

5.3 Introduction du défaut C_B-C_N

La procédure d'incorporation du défaut $C_B - C_N$ dans la structure cristalline des supercellules du $w\text{BN}$, implique d'abord la manipulation de deux coordonnées atomiques dans le fichier d'entrée. Cette manipulation consiste à remplacer un atome de bore et un atome d'azote par deux atomes de carbone. Par ailleurs, il est nécessaire d'ajouter le pseudo-potential du carbone dans le fichier d'entrée. Une fois que le fichier d'entrée est configuré avec le défaut souhaité, nous procédons à des calculs d'énergie totale en fonction de la taille de la supercellule, dans le but de se rapprocher le plus possible de la limite diluée.

5.3.1 Taille de la supercellule

Nous devons choisir la taille de notre supercellule pour la suite des calculs. Nous avons donc fait converger l'énergie totale par atome en fonction de la taille des supercellules, allant de $3 \times 3 \times 2$ à $7 \times 7 \times 4$. Le tableau 5.2 donne les valeurs obtenues, qui sont ensuite exposées sur la figure 5.5.

Taille de la supercellule	$E_{\text{tot}, C_B-C_N}/\text{atome (eV)}$
3x3x2	-174.5486
4x4x3	-174.9237
5x5x3	-175.0046
5x5x4	-175.0406
6x6x4	-175.0738
7x7x4	-175.0936

TABLE 5.2 – Énergie totale par atome avec le dimère de carbone (eV) en fonction de la taille de la supercellule.

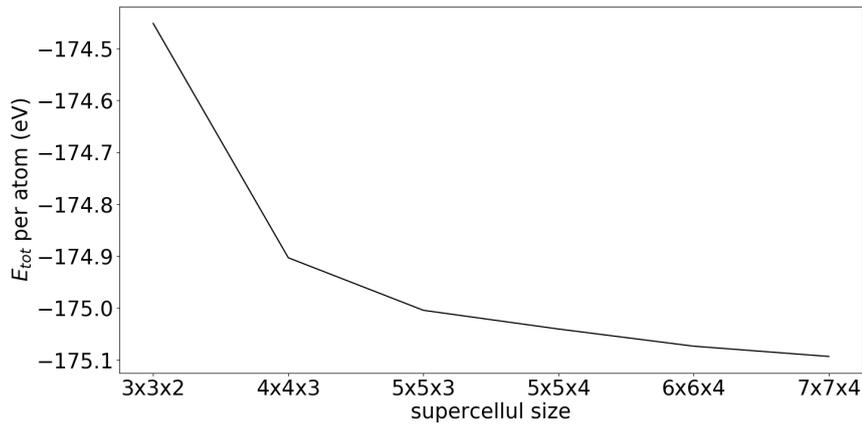


FIGURE 5.5 – Énergie totale par atome avec le dimère de carbone (eV) en fonction de la taille de la supercellule.

Étant donné que les deux dernières valeurs d'énergie totale diffèrent de moins de 20 meV, nous pouvons utiliser la supercellule $6 \times 6 \times 4$ pour les calculs suivants. Non seulement cette supercellule offre un temps de calcul plus court que la supercellule $7 \times 7 \times 4$, mais elle garantit également des résultats précis.

5.3.2 État de charge

La cellule unitaire que nous étudions est composée de deux atomes de bore, possédant trois électrons de valence chacun, et de deux atomes d'azote, possédant cinq électrons de valence chacun. Nous allons schématiser sur la figure 5.6 cette configuration avec des niveaux d'énergie occupés par les électrons de valence et la reconfiguration lors de l'échange d'un atome de bore et d'un atome d'azote avec deux atomes de carbone (charge totale $q=0$). Chaque niveau d'énergie peut être occupé par deux électrons, un avec un spin up (\uparrow) et l'autre avec un spin down (\downarrow), dû à la nature des électrons, qui sont des fermions et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. La flèche rouge à droite (voir panneau c) représente le réarrangement des électrons donnant à notre système une charge totale et spin total nuls.

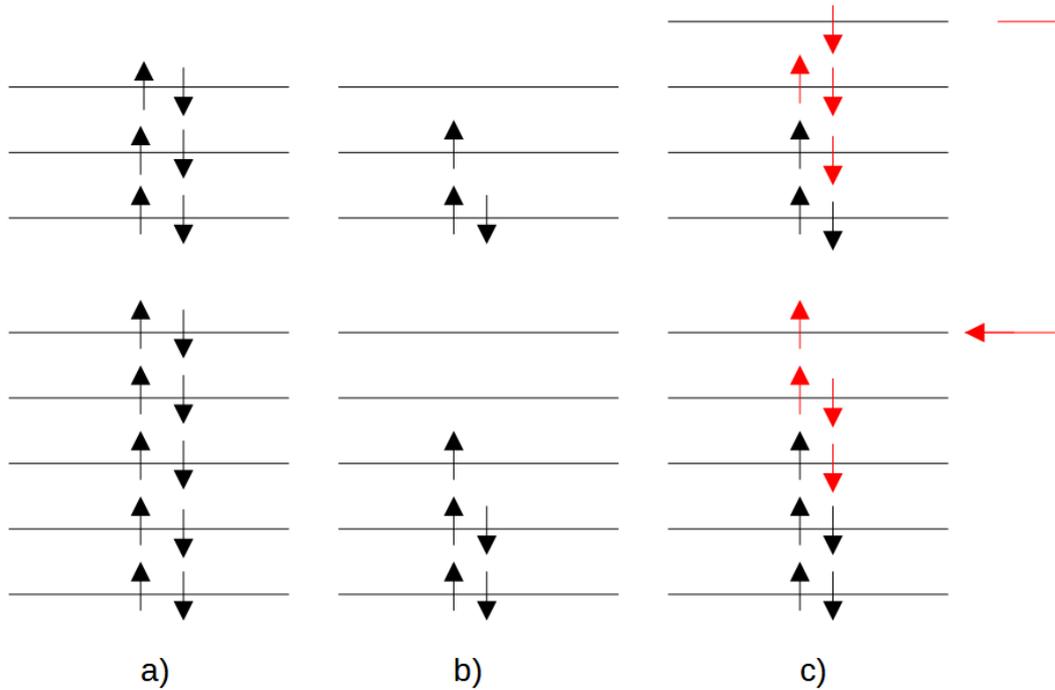


FIGURE 5.6 – a) Représentation des niveaux d'énergie occupés par les électrons de valence de notre cellule unitaire, 10 électrons provenant du Bore et 6 électrons provenant de l'Azote. b) On retire un atome de bore et un atome d'azote du système. c) On ajoute deux carbones, les électrons du carbone sont modélisés en rouge.

Lorsque nous introduisons le défaut chargé $(C_B - C_N)^q$ dans le système, cela va changer la population de certains niveaux électroniques. Dans notre étude, nous nous intéressons à l'énergie totale de la supercellule contenant le défaut avec un état de charge $q = +1$ et $q = -1$ respectivement. Selon le défaut, il peut s'agir du dimère de carbone avec un électron en moins $(C_B - C_N)^{+1}$ ou avec un électron en plus $(C_B - C_N)^{-1}$. Pour le choix des états de charge nous nous sommes laissés inspirer par une étude du même défaut mais dans le Nitrure de Bore hexagonal [14].

Pour effectuer ces calculs, nous introduisons trois lignes spécifiques dans le fichier d'entrée du code Quantum Espresso. La première ligne est "tot_charge = +/- 1", qui spécifie la charge totale du système. La deuxième ligne "nspin = 2" indique que le calcul prend en compte les deux spins possibles des électrons. Enfin, la ligne "tot_magnetization = 1" est utilisée pour définir la magnétisation totale de la supercellule, qui représente la somme des moments magnétiques des atomes présents. Si cette somme est nulle, cela signifie que la supercellule est non-magnétique, tandis qu'une valeur différente de 0 indique une supercellule magnétique. Que l'on ajoute ou retire un électron, nous avons un niveau d'énergie avec un seul spin, donc la magnétisation totale est égale à 1 magnéton de Bohr.

Nous allons ensuite imposer ces 3 états de charge et effectuer une optimisation de la géométrie suite à la présence du défaut chargé ou non. La relaxation est une étape importante dans la simulation de matériaux, car elle permet de déterminer la structure atomique la plus stable en résolvant les équations de forces. Elle consiste en un processus itératif de calcul d'énergie et de force suivi de l'ajustement des positions des atomes, de minimiser l'énergie totale du système en trouvant la configuration atomique la plus stable. Plus précisément, l'itération commence par une configuration initiale des positions des atomes, le programme calcule l'énergie et la force pour cette configuration initiale en utilisant la DFT, il utilise ensuite la force pour ajuster les positions des atomes dans la direction opposée à la force résultante. Après chaque ajustement des positions des atomes, le programme recalcule l'énergie et la force pour cette nouvelle configuration. Ce processus de calcul d'énergie et de force, suivi de l'ajustement des positions des atomes, est répété jusqu'à ce que la force totale sur chaque atome soit inférieure à la valeur seuil. À ce

stade, le programme a trouvé la configuration atomique la plus stable pour le système. Pour la suite des calculs il faut donc utiliser les coordonnées atomiques finales trouvées après relaxation.

Dans le tableau 5.3, nous rassemblons les valeurs de l'énergie totale, que nous obtenons après relaxation de la supercellule $6 \times 6 \times 4$ en présence du défaut, avec les différents états de charge ; $q = 0$, $q = +1$ et $q = -1$.

Taille de la supercellule	$E_{\text{tot,pure}}$ (eV)	q	$E_{\text{tot,C}_B\text{-C}_N}$ (eV)
6x6x4	-100885.78	0	-100842.22
		+1	-100853.51
		-1	-100825.74

TABLE 5.3 – Énergie totale (en eV) de la supercellule $6 \times 6 \times 4$ du *w*BN pur et avec le dimère de carbone chargé $q=0$, $+1$ et -1 .

L'introduction du défaut dans le réseau cristallin brise la symétrie. La réorganisation de la charge électrique enduit une déformation du réseau cristallin, représentée sur la figure 5.7.

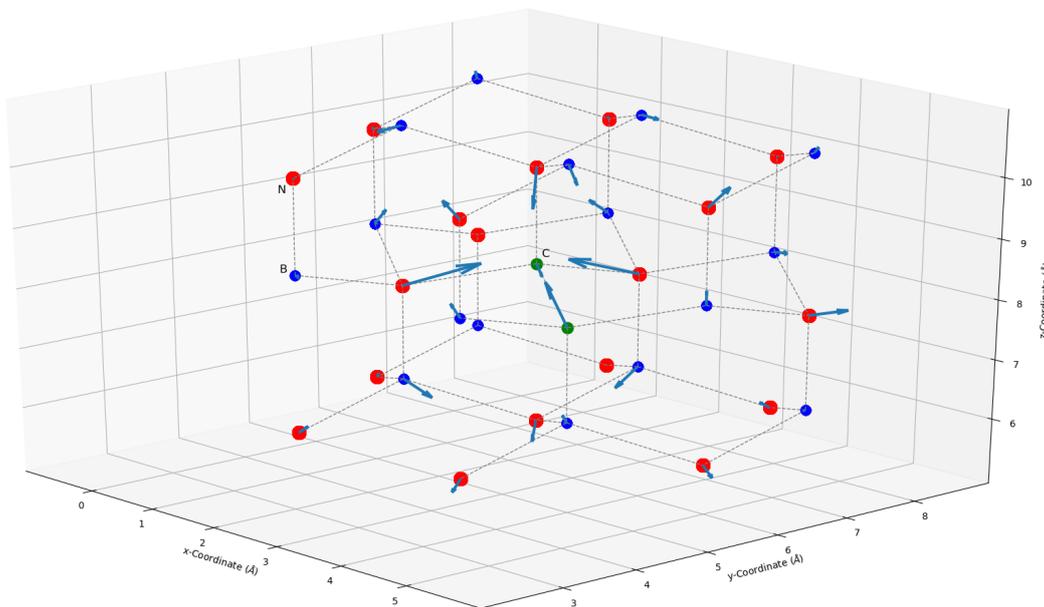


FIGURE 5.7 – Modélisation de la déformation du réseau à $q=0$ après relaxation. Les flèches bleues représentent la mobilité des atomes par rapport à la configuration atomique du réseau vierge, les atomes rouges sont les azotes tandis que ceux en bleu sont les bores.

Lorsque le carbone, avec ses 4 électrons de valence, remplace l'azote qui en a 5, il y a un électron en moins dans le système, et lorsque le carbone, au centre de la Figure 5.7, remplace le bore avec ses 3 électrons de valence, il y a un électron en plus. Ces modifications de la composition électronique conduisent à des mobilités atomiques afin de tendre vers une plus grande stabilité électronique. On observe sur la figure 5.7, le rapprochement entre les deux atomes de carbone. D'autre part, on note que le carbone qui remplace l'azote a une plus grande mobilité, en effet il a un déficit d'électron par rapport à sa configuration précédente, l'incitant à se déplacer davantage pour combler ce déficit pour atteindre une configuration plus équilibrée sur le plan électronique.

Voici les coordonnées des deux carbones, en Angstrom, avant relaxation :

$$C = (2.5488725, 5.8863689, 8.4316125)$$

$$C = (3.8233087, 5.1505727, 7.9028962).$$

Les coordonnées après relaxation sont :

$$C = (2.560985, 5.879376, 8.425541),$$

$$C = (3.777913, 5.176782, 7.921566).$$

On peut ainsi avoir les distances interatomiques avant et après relaxation, respectivement :

$$C - C = (1.2744362, -0.7357962, -0.5287163),$$

$$C - C = (1.216928, -0.702594, -0.503975).$$

La contraction du réseau cristallin en pourcentage peut être calculée avec la formule (5.1) :

$$\text{Contraction (\%)} = \left(\frac{\text{Distance avant relaxation} - \text{Distance après relaxation}}{\text{Distance avant relaxation}} \right) \times 100, \quad (5.1)$$

avec

$$\text{Distance avant relaxation} \approx 1.56 \text{ \AA},$$

$$\text{Distance après relaxation} \approx 1.49 \text{ \AA},$$

ainsi,

$$\text{Contraction (\%)} = 4.75\%.$$

En comparaison avec l'introduction d'un dimère de carbone dans l'*h*BN, semi-conducteur isostructural au graphène formé de couches de bore et d'azote interagissant faiblement par les forces de Van der Waals, la distance de la liaison C-C dans l'état fondamental est de 1.43 Å avant relaxation, tandis qu'après relaxation, cette distance est de 1.36 Å. La liaison C-C subit également une contraction, de 5.16%, valeur plus élevée que pour le *w*BN [14].

La distance interatomique entre les deux carbones dans le diamant est de 1.52 Å [15], donc même avant la contraction dans le *w*BN défectueux, la liaison était plus petite que celle dans le diamant. La liaison C-C dans le graphène quand à elle est de 1.42 Å [15], cette distance est relativement courte, mais proche de la valeur pour le *w*BN, en raison de la structure hexagonale compacte du graphène, où chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes voisins par des liaisons covalentes.

5.3.3 Niveaux d'énergie du défaut

Une fois la taille de notre supercellule choisie, en ayant également identifié les états de charge, nous avons procédé à l'étude des niveaux d'énergie pour chaque état de charge. Pour cela, nous avons d'abord procédé par un calcul de relaxation et trouvé les configurations cristallines les plus stables pour chaque état de charge et ensuite nous avons analysé les niveaux d'énergie.

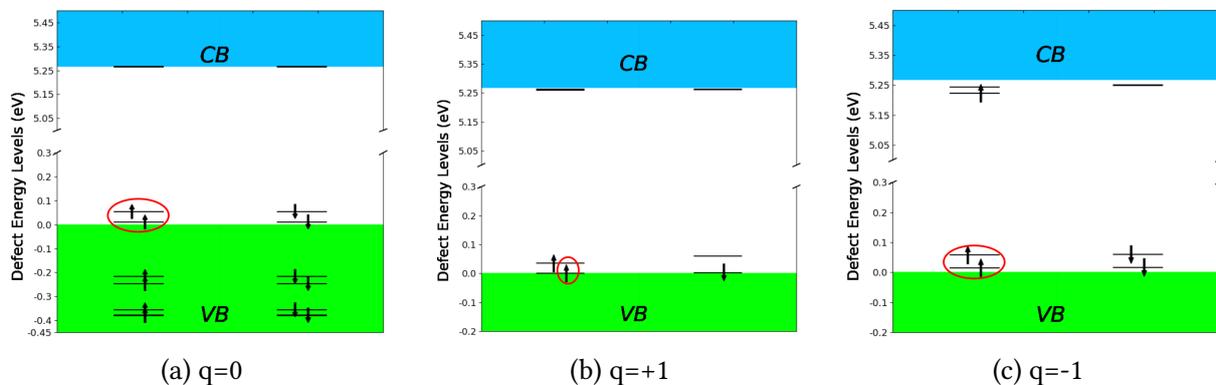


FIGURE 5.8 – Niveaux d'énergie du défaut chargé.

Dans les trois panneaux de la Figure 5.8, nous avons représenté la bande de valence complètement remplie (VB) et la bande de conduction totalement vide (CB) du matériau pur. Nous observons l'apparition

de niveaux d'énergie en plus dans le gap électronique du w BN, qui correspondent aux niveaux électroniques du défaut puisque la présence d'un défaut brise la symétrie translationnel du réseau cristallin. La distance entre les deux niveaux d'énergie entourés en rouge pour $q=0$ est de 0.0436 eV, et la distance en énergie entre l'avant dernier niveau et le sommet de la bande de valence est de 0.0561 eV, qui correspond à une température de ~ 650 K. En observant la Figure 5.8(b), où un électron a été retiré du système, nous remarquons que la symétrie du réseau a été localement rompue, ce qui se traduit par une asymétrie des niveaux d'énergie dans les canaux de spin. Cette asymétrie conduit à une augmentation du niveau d'énergie non occupé. De plus, les niveaux d'énergie proches de la bande de conduction présentent des valeurs très similaires les unes aux autres, ce qui suggère qu'ils peuvent être considérés comme des niveaux dégénérés. L'impureté ayant un électron manquant, introduit un niveau d'énergie dans le gap électronique pouvant facilement capturer un électron de la bande de valence (centre accepteur). Ainsi, on observe bien le fait que le défaut soit un défaut peu profond. La distance en énergie entre les deux niveaux entourés en rouge est de 0.0567 eV, et la distance en énergie entre le sommet de la bande de valence et l'avant dernier niveau occupé est de 0.0046 eV. Sur la figure 5.8(c), on note la présence de l'électron ajouté au système au dessus des niveaux entourés en rouge. L'électron peut facilement transiter vers la bande de conduction, il devient ainsi un porteur négatif dans le semi-conducteur, et l'impureté devient un centre donneur. Encore une fois, cela montre bien que le défaut est un défaut peu profond. La distance en énergie entre les deux niveaux entourés en rouge est de 0.0431 eV, la distance en énergie entre le sommet de la bande de valence et l'avant dernier niveau occupé est de 0.0176 eV et la distance en énergie entre la bande de conduction et le dernier niveau occupé est de 0.0460 eV, qui correspond à une température de ~ 530 K.

Les niveaux entourés en rouge sont les niveaux dont nous allons modéliser la probabilité de présence électronique $|\psi_{nk}|^2$. Grâce à nos calculs nous avons en effet accès aux fonctions d'ondes des niveaux de défauts pour un point k et une bande donnée (n), nous pouvons alors calculer $|\psi_{nk}|^2$, qui représente la probabilité de trouver un électron à un certain emplacement dans l'espace. On souhaite la visualiser dans notre supercellule $6 \times 6 \times 4$, pour la charge $q = 0$, pour les bandes correspondant aux niveaux doublement occupés juste au dessus du sommet de la bande de valence du w BN pur (niveaux entourés en rouge sur la figure 5.8(a), pour la charge $q=+1$ pour la bande représentée sur la figure 5.8(b) et pour la charge $q=-1$ pour les bandes représentées sur la figure 5.8(c). Comme les figures 5.9 et 5.10 le montrent, pour le cas $q = 0$ la densité de charge pour l'état $n=1151$, Γ est très délocalisé, alors que pour l'état $n=1152$, Γ est moins délocalisé et concentré autour du dimère. Les cas chargés sont par contre plus délocalisés.

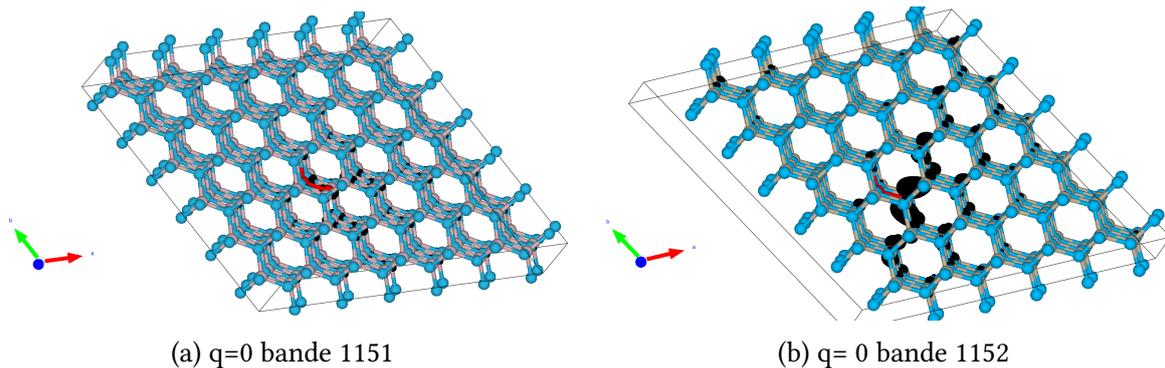


FIGURE 5.9 – Modélisation de la probabilité de présence électronique, en noir, autour du défaut avec le logiciel [7], pour $q=0$ au point Γ , bandes 1151-1152. En rouge le dimère de carbone, en bleu les atomes d'azote et en beige les atomes de bore.

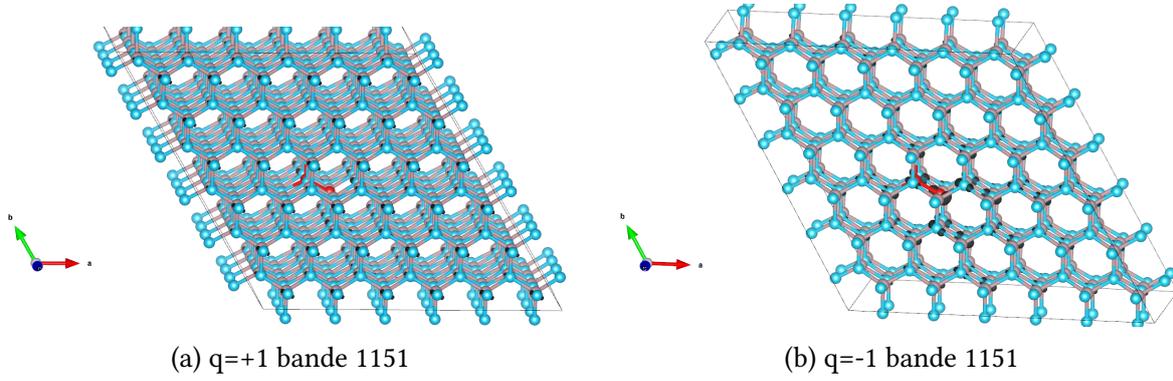


FIGURE 5.10 – Modélisation de la probabilité de présence électronique, en noir, autour du défaut avec le logiciel [7], pour $q=+1$ et $q=-1$ au point Γ , bandes 1151. En rouge le dimère de carbone, en bleu les atomes d'azote et en beige les atomes de bore.

5.3.4 Énergie de formation du défaut dans la supercellule $6 \times 6 \times 4$

Nous allons conclure notre étude par l'estimation de l'énergie de formation du dimère de carbone dans la supercellule $6 \times 6 \times 4$ et nous allons la comparer avec celles dans la phase cubique et hexagonale du Nitrure de Bore, le *c*BN et le *h*BN [14] respectivement.

On rappelle que l'énergie de formation du défaut $C_B - C_N$ est :

$$E^{fq}[(C_B - C_N)^q] = E[(C_B - C_N)^q] - E_{pure} + \mu_B + \mu_N - 2\mu_C + q[\mu_e + \Delta V], \quad (5.2)$$

$q\Delta V$ est le terme de correction électrostatique lié à la taille finie du système. Pour rappel, on effectue nos calculs sur les systèmes de taille finie, il peut donc y avoir des effets d'interaction électrostatique entre le défaut et ses images périodiques créées par les conditions périodiques aux limites. Ces interactions peuvent entraîner des erreurs d'énergie et de charge. Nous l'avons calculé avec la méthode [16]. En ce qui concerne les potentiels chimiques nous avons que

$$\mu_N + \mu_B = \mu_{BN} = E_{BN}, \quad (5.3)$$

où E_{BN} est l'énergie totale par couple BN d'une supercellule pure.

Pour calculer le potentiel chimique du défaut, nous créons un fichier d'entrée pour le diamant, étant une espèce chimique qui va échanger des atomes de carbone avec notre matériau, créant ainsi le défaut dimère de carbone. Nous avons lancé le calcul SCF afin de trouver son énergie totale et nous l'avons divisé par le nombre d'atome pour obtenir le potentiel chimique du diamant que nous allons injecter dans l'Eq. (5.2),

$$\mu_C = \frac{E_{tot,[diamond]}}{N} = -155.012 \text{ eV}. \quad (5.4)$$

Nous avons expliqué que lorsque l'on utilise une charge compensatrice pour neutraliser la charge d'un défaut dans le matériau, cela peut entraîner un changement du potentiel électrostatique du système, dû à l'interaction entre le défaut chargé et le jellium. Pour corriger ce changement de potentiel, la correction ΔV , qui est une correction d'alignement de potentiel, est nécessaire. Pour la calculer nous avons utilisé le logiciel "sxdefectalign", qui permet de calculer le potentiel à courte portée, étant une contribution locale au potentiel total, décrit à l'équation (5.5) :

$$V^{sr} = V_{[wBN,(C_B-C_N)^q]}^{DFT} - V_{[wBN,pure]}^{DFT} - V^{lr}. \quad (5.5)$$

Il est obtenu à partir d'un potentiel modèle à longue portée et des potentiels électrostatiques locaux réels provenant des calculs DFT du défaut et du cristal pur. V^{sr} capture les effets à courte distance dus à l'environnement immédiat du défaut. $V_{[wBN,(C_B-C_N)^q]}^{DFT}$ est le potentiel électrostatique local, $V_{[wBN,pure]}^{DFT}$ est le

potentiel électrostatique local pour le cristal pur, il sert de point de comparaison pour évaluer les effets du défaut sur le potentiel électrostatique. V^{lr} est le potentiel modèle à longue portée qui est utilisé pour décrire les interactions à longue distance dans le matériau, généralement basé sur des approximations théoriques ou des paramètres empiriques. La procédure consiste à exécuter le programme une première fois, vérifier que le potentiel à courte portée atteint un plateau, puis lire la valeur du plateau. Ensuite, exécuter le programme une deuxième fois et prendre la correction à partir de la sortie. La correction imprimée doit être ajoutée à l'énergie de formation non corrigée. Nous avons rassemblé les corrections de potentiel et les valeurs des énergies de formation en fonction de la taille de la supercellule, dans le tableau 5.4, où la différence de potentiel pour l'état de charge 0 est négligeable, et dans le tableau 5.5.

Taille de la supercellule	q	Correction (eV)
3x3x2	-1	0.299953
	+1	0.306473
4x4x3	-1	0.182975
	+1	0.213563
5x5x4	-1	0.138241
	+1	0.165167
6x6x4	-1	0.132598
	+1	0.148107

TABLE 5.4 – Correction d'énergie en fonction de la taille de la supercellule et de l'état de charge.

Taille de la supercellule	q	E^f à $\epsilon_F = 0$ (eV)
3x3x2	0	2.675501
	-1	8.686457
	+1	3.127149
4x4x3	0	2.684349
	-1	8.535467
	+1	2.983842
5x5x4	0	2.687329
	-1	8.332172
	+1	2.915171
6x6x4	0	2.689231
	-1	8.361536
	+1	2.878903

TABLE 5.5 – Énergie de formation en fonction de la taille de la supercellule et de l'état de charge.

Nous constatons que la correction diminue en augmentant la taille de la supercellule. Elle devrait diminuer jusqu'à s'annuler idéalement dans la limite "diluée". Cependant l'énergie de formation augmente, jusqu'à atteindre une valeur que nous considérerons être la valeur convergée. Nous ne sommes pas allées au delà de la supercellule $6 \times 6 \times 4$ parce que nous estimons que celle-ci garantie le bon compromis entre un temps de calcul correct et la précision des résultats.

Sur la figure 5.11, nous avons représenté l'énergie de formation du défaut avec et sans correction de potentiel, en fonction de la taille de la supercellule. Nous observons que pour l'état de charge $q = 0$, la convergence est plus rapide, dû à la neutralité du défaut.

Nous avons réalisé pour cette supercellule un graphique de l'énergie de formation en fonction de l'énergie de Fermi (voir Fig. 5.12) que nous faisons varier entre le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, notamment entre 0 et 5.27 eV. Nous observons que l'état de charge $q = 0$ est le plus stable parce qu'il s'étend sur tout le gap électronique, avec une énergie de formation de 2.69 eV.

perd un électron. Le niveau de transition de charge peut être influencé par plusieurs facteurs, tels que la structure du matériau, la concentration de défauts, les interactions avec les impuretés ou les atomes voisins, les contraintes mécaniques, la température, etc. Le graphique du niveau de transition de charge peut fournir des informations sur les mécanismes de charge et de décharge des défauts, les processus de transport des porteurs de charge, ainsi que sur les interactions entre les défauts et le reste du matériau.

Lorsque le défaut à l'état de charge neutre libère un électron, $d_1^{\uparrow\downarrow} \rightarrow d_1^{\uparrow}$, la transition de charge est $0 \rightarrow +1$, le centre profond agit en tant que donneur. Le changement dans l'occupation électronique $d_1^{\uparrow\downarrow}d_2^0 \rightarrow d_1^{\uparrow}d_2^{\uparrow}$ correspond à la deuxième transition de charge $0 \rightarrow -1$, le centre se comporte comme un accepteur.

Nous concluons que dans le *w*BN, le dimère de carbone est électriquement inactif, tandis que dans l'*h*BN le défaut possède trois états de charge possibles ($q = 0, +1$ et -1). Cependant l'état neutre est le plus stable à travers le gap électronique avec une énergie de formation égale à 2.2 eV [14], inférieure à celle du *w*BN.

Nous avons tenté de donner une explication au fait que ce défaut soit électriquement inactif, en arguant que les niveaux d'énergie associés au défaut sont très proches en énergie des bandes de valence et conduction du matériau hôte, comme on l'a vu dans la Sec. 5.3.3. En conséquence, le défaut chargé positivement (négativement) pourrait facilement échanger des électrons avec la bande de valence (conduction) en trouvant un avantage à maintenir sa neutralité.

5.4 Comparaison de l'énergie de formation du *w*BN et du *c*BN

A des températures et pressions élevées, il est possible d'obtenir le *c*BN à partir du *w*BN, qui lui-même est obtenu à partir de l'*h*BN. En augmentant ces deux paramètres, l'*h*BN subit une transformation structurale, favorisant la rupture des liaisons chimiques existantes et permettant la reconfiguration des atomes de bore et d'azote dans une structure wurtzite. Si on augmente davantage la pression et la température, les atomes de bore et d'azote se réarrangent pour former une structure cubique. La structure cubique n'étant pas parfaite, des zones du réseau sont encore wurtzite (voir Fig. 5.13 extraite de Ref. [17]). Il est alors intéressant de savoir où le défaut est le plus susceptible de se former, dans une zone wurtzite ou cubique.

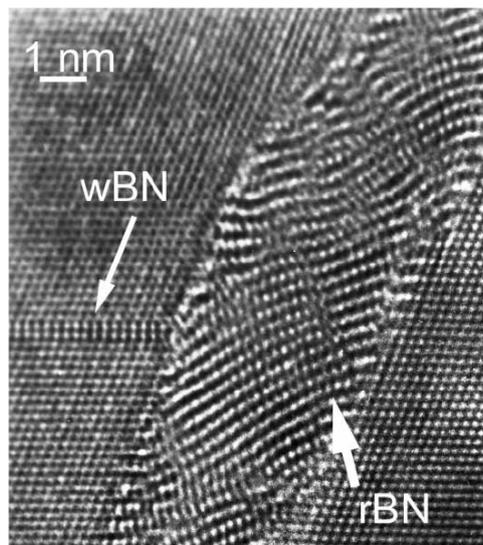


FIGURE 5.13 – Image du *c*BN contenant différents domaines tels que le *w*BN et la phase rhomboédrique, obtenue avec un microscope électronique en transmission à haute résolution.

La démarche que nous avons suivie est similaire à celle que nous avons utilisée pour l'étude du *w*BN (Sec. 5.1). Nous devons déterminer la valeur de l'énergie de coupure et de la grille de points k appropriée en faisant

converger l'énergie totale du *c*BN en fonction de ces deux paramètres. Les figures 5.14 et 5.15 montrent la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et de la grille de points *k* pour le *c*BN.

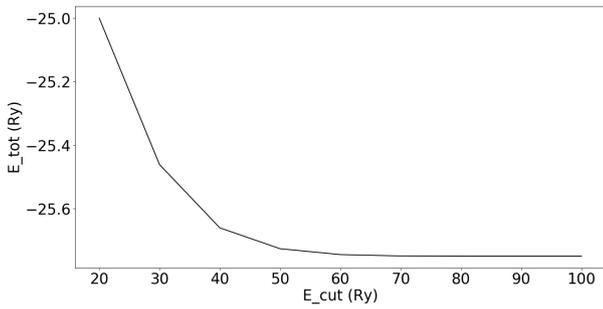


FIGURE 5.14 – E_{tot} vs E_{cut} pour le *c*BN.

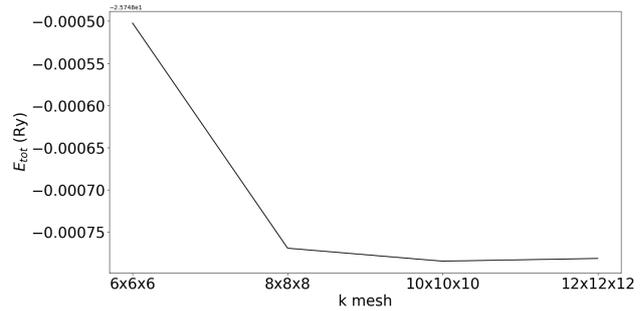


FIGURE 5.15 – E_{tot} vs grille de points *k* pour le *c*BN

L'énergie totale converge pour une valeur d'énergie cinétique de coupure égale à **70 Ry** et une valeur de la grille de points *k* égale à **10x10x10**. Nous procédons l'étude avec ces deux paramètres.

Ensuite nous allons choisir la taille de notre supercellule en faisant converger l'énergie totale par atome en fonction de la taille de supercellules, allant de $3 \times 3 \times 3$ à $7 \times 7 \times 7$. Les valeurs obtenues sont exposées sur la figure 5.16.

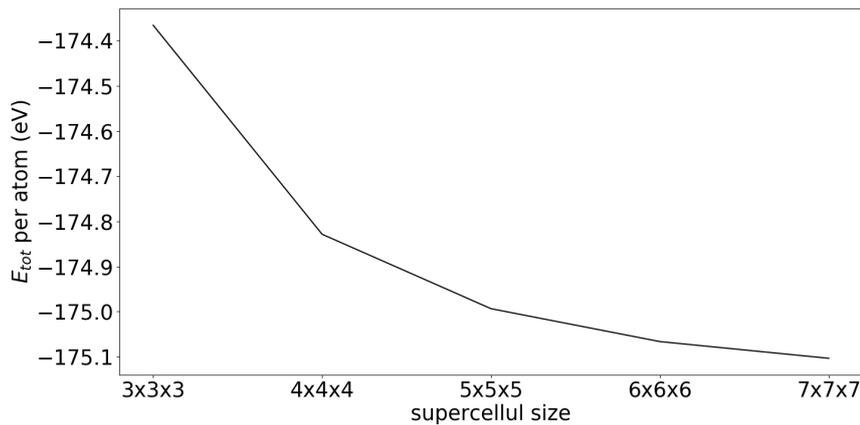


FIGURE 5.16 – Énergie totale par atome avec dymère (eV) en fonction de la taille de la supercellule et en présence du dymère de Carbone dans le *c*BN.

Étant donné que la supercellule de *w*BN de taille $6 \times 6 \times 4$ contient 576 atomes, nous avons pensé qu'il serait judicieux de choisir une supercellule de *c*BN de taille $7 \times 7 \times 7$, qui compte 686 atomes, étant relativement proche du nombre d'atomes du *w*BN, ce qui permettra une comparaison appropriée des énergies de formation entre les deux structures.

Nous avons ensuite calculé la correction et l'énergie de formation en fonction de l'état de charge. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 5.6 et 5.7.

Taille de la supercellule	q	Correction (eV)
7x7x7	-1	0.13682
	+1	0.237739

TABLE 5.6 – Correction d'énergie

Taille de la supercellule	q	Énergie de formation à ϵ_F (eV)
7x7x7	0	2.64612
	-1	7.46822
	+1	2.890789

TABLE 5.7 – Énergie de formation vs taille de la supercellule

A l'aide de ses valeurs nous pouvons réaliser le graphique de l'énergie de formation en fonction de l'énergie de Fermi (voir Fig. 5.17). Nous constatons que même dans ce cas l'état de charge neutre est le plus stable avec une énergie de formation égale à 2.64 eV, similaire à celle du *w*BN. Nous concluons que ce défaut à l'état de charge neutre possède une probabilité de se former dans le *w*BN et *c*BN pratiquement égale.

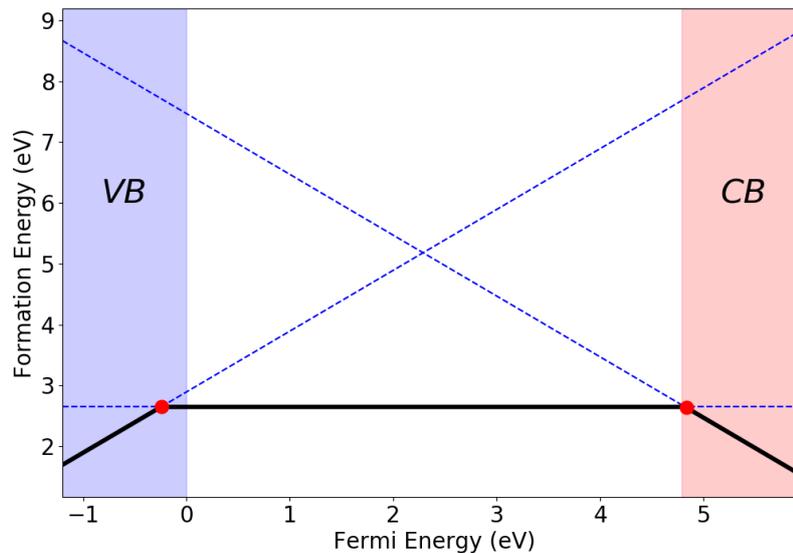


FIGURE 5.17 – Énergie de formation pour le *c*BN pour une taille de supercellule égale à $7 \times 7 \times 7$.

Charge q	<i>w</i> BN (6x6x4)	<i>c</i> BN (7x7x7)
q=0	2.689231	2.64612
q=-1	8.361536	7.46822
q=+1	2.878903	2.890789

TABLE 5.8 – Comparaison de l'énergie de formation en eV pour le *w*BN en $6 \times 6 \times 4$ et le *c*BN en $7 \times 7 \times 7$.

L'énergie de formation est plus élevée pour le *c*BN pour l'état de charge $q=+1$ mais moins élevée pour les charges charge $q=0$ et $q=-1$, ce qui signifie que le défaut est plus susceptible de se former dans le *c*BN lorsqu'il est à l'état de charge 0 et -1, par contre lorsqu'il se trouve à l'état de charge +1, il est plus susceptible de se former dans le *w*BN.

Lorsque l'énergie de formation du défaut est élevée, cela signifie que la création du défaut nécessite une quantité importante d'énergie qui peut être atteinte par implantation. Dans notre cas les énergie en jeu ne sont pas si élevées et ce type de défauts peuvent être réalisés dans des processus d'annealing, qui consiste à chauffer le matériau à une température spécifique puis le laisser refroidir lentement, généralement dans le but de réduire les contraintes internes, d'améliorer la structure cristalline ou de modifier les propriétés physiques du matériau.

Conclusion

L'étude approfondie de l'incorporation du dimère de carbone $C_B - C_N$, qu'il soit chargé ou non chargé, dans le wBN, nous a permis d'observer des niveaux d'énergie introduits dans le gap électronique proches des bandes de valence et de conduction. Ces observations témoignent de la nature peu profonde du défaut et son caractère électroniquement inactif. Lors de la comparaison des énergies de formation du défaut dans les phases *w*BN et *c*BN, nous avons observé une similitude significative pour son état de charge le plus stable, à savoir l'état neutre.

Au travers de ce stage j'ai pu approfondir de manière générale ma compréhension théorique et computationnelle de l'incorporation des défauts dans les semi-conducteurs et leurs interactions avec l'environnement cristallin. J'ai également pu acquérir une meilleure visualisation mentale des phénomènes se produisant à l'échelle nanométrique. Il aurait été intéressant de poursuivre nos recherches avec l'étude d'autres défauts, tels que la substitution d'un atome de bore avec un carbone, C_B , et d'un atome d'azote avec un carbone, C_N , afin de comparer leurs énergies de formation. Une telle comparaison aurait fourni des informations complémentaires sur la stabilité et l'interaction des défauts dans le semi-conducteur, enrichissant ainsi notre compréhension globale.

Considérés longtemps comme des imperfections indésirables et nuisibles, les défauts dans les semi-conducteurs ont connu une attention récente en tant que ressources potentielles pour des applications nouvelles et futures. Cette évolution de perspective a ouvert des possibilités prometteuses dans la conception et la fabrication de dispositifs à l'échelle nanométrique, tels que les qubits pour l'informatique quantique comme mentionné précédemment. Nous avons étudié le dimère de carbone, qui présente une structure similaire à celle du diamant. Le diamant lui-même a des applications prometteuses, puisque des chercheurs de l'Université du Texas à Dallas (UTD) ont exploré dans un récent article [18] l'insertion de la vacance d'azote (N_V) dans le diamant, afin de contrôler les états de spin des électrons. Ces défauts quantiques ont le potentiel de permettre l'intégration de systèmes d'information quantique avec des dispositifs électroniques conventionnels.

Bibliographie

- [1] A.B. Dajwi, Shaik and P. Palla. Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources. *Sci Rep*, 11 :12285, 2021.
- [2] Charlie J. Patrickson, Simon Baber, David R. M. Arvidsson-Shukur, Anthony J. Bennett, Isaac J. Luxmoore, Andrew J. Ramsay, Reza Hekmati. Coherence protection of spin qubits in hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 51, 2023.
- [3] A. Segura, R. Cuscó, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Cassabois, B. Gil, and L. Artús. Nonreversible transition from the hexagonal to wurtzite phase of boron nitride under high pressure : Optical properties of the wurtzite phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33) :20167–20173, 2019.
- [4] Marek Maciaszek, Lukas Razinkovas, and Audrius Alkauskas. Thermodynamics of carbon point defects in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. Mater.*, 6 :014005, Jan 2022.
- [5] Momoko Onodera, Kenji Watanabe, Miyako Isayama, Miho Arai, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Takashi Taniguchi, and Tomoki Machida. Carbon-rich domain in hexagonal boron nitride : Carrier mobility degradation and anomalous bending of the landau fan diagram in adjacent graphene. *Nano Letters*, 19(10) :7282–7286, 2019. PMID : 31490080.
- [6] Giuseppe Pastori Parravicini, Giuseppe Grosso. *Solid State Physics*. Academic Press; 2nd edition (December 10, 2013), 2014.
- [7] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling*, 17 :176–179, 1999.
- [8] www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/semiconductor/room/about/properties.html.
- [9] Gabriela HERRERO SABOYA. *Les défauts dans le silicium : revisiter les modèles théoriques pour guider les calculs ab initio*. PhD thesis, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 19 novembre 2020.
- [10] Manuel Cardona, Peter Y. Yu. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 2010.
- [11] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougousis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Sclauzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502, sep 2009.
- [12] https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html.
- [13] <https://mattermodeling.stackexchange.com/questions/3642/what-is-nscf-calculation-in-quantum-espresso>.
- [14] M. Mackoitis-Sinkevičienė, M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, and A. Alkauskas. Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 115(21) :212101, 11 2019.
- [15] Ali Zain Alzahrani. Structural and electronic properties of graphene upon molecular adsorption : Dft comparative analysis. In Jian Ru Gong, editor, *Graphene Simulation*, chapter 2. IntechOpen, Rijeka, 2011.

- [16] G. Makov and M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 51 :4014–4022, 1995.
- [17] L. C. Nistor *, G. Van Tendeloo, and G. Dinca. Crystallographic aspects related to the high pressure–high temperature phase transformation of boron nitride. *Philosophical Magazine*, 85(11) :1145–1158, 2005.
- [18] Xiuyao Lang Dongwook Kim Kejun Li Yuan Ping Kai-Mei C. Fu Kyeongjae Cho Yeonghun Lee, Yaoqiao Hu. Spin-defect qubits in two-dimensional transition metal dichalcogenides operating at telecom wavelengths. *Nature Communications*, 2022.

GROUPE		NOMBRE ATOMIQUE		MASSE ATOMIQUE		SYMBOLE CHIMIQUE		NOM DE L'ÉLÉMENT	
1	IA	1	1,01	H	Hydrogène	18	4,00	He	Hélium
2	IIA	3	6,94	Li	Lithium	9	18,00	F	Fluor
4	IIIA	4	9,01	Be	Béryllium	10	20,18	Ne	Néon
12	IIA	12	24,31	Mg	Magnésium	16	32,07	O	Oxygène
19	IA	19	39,10	Na	Sodium	31	68,72	Al	Aluminium
37	IA	37	85,47	K	Potassium	48	107,87	Cu	Cuivre
55	IA	55	132,91	Rb	Rubidium	78	158,73	Ag	Argent
87	IA	87	223,04	Fr	Françium	112	285,10	Cn	Copernicium
2	IIA	2	44,96	Ca	Calcium	27	58,93	Co	Cobalt
20	IIA	20	40,08	Ca	Calcium	28	58,93	Co	Cobalt
38	IIA	38	87,62	Sr	Strontium	45	102,91	Rh	Rhodium
56	IIA	56	137,33	Ba	Baryum	76	186,21	Re	Rhénium
88	IIA	88	226,07	Ra	Radium	106	276,10	Mt	Mélinium
21	IIIA	21	44,96	Sc	Scandium	44	101,07	Ru	Ruthénium
39	IIIA	39	88,91	Y	Yttrium	74	158,93	Ta	Tantalum
57	IIIA	57	138,91	La	Lanthane	104	261,10	Rf	Rutherfordium
89	IIIA	89	227,03	Ac	Actinium	117	262,10	Lv	Livermorium
13	IIIB	13	26,98	B	Bore	29	63,55	Cu	Cuivre
14	IVB	14	28,09	C	Carbone	46	103,90	Pd	Palladium
32	IVB	32	72,64	Ge	Germanium	75	186,21	Re	Rhénium
50	IVB	50	118,71	Sn	Étain	79	196,97	Au	Or
82	IVB	82	207,20	Pb	Plomb	111	208,98	Bi	Bismuth
15	VB	15	30,97	P	Phosphore	47	107,87	Ag	Argent
33	VB	33	74,92	As	Arsenic	76	186,21	Re	Rhénium
51	VB	51	127,60	Sb	Antimoine	101	208,98	Bi	Bismuth
83	VB	83	208,98	Bi	Bismuth	115	288,10	Mc	Moscovium
16	VIB	16	32,07	O	Oxygène	48	107,87	Ag	Argent
34	VIB	34	78,96	Se	Sélénium	78	186,21	Re	Rhénium
52	VIB	52	127,60	Te	Tellure	102	208,98	Po	Polonium
84	VIB	84	208,98	Po	Polonium	116	289,10	Fl	Férovium
17	VIIA	17	35,45	Cl	Chlore	49	106,91	Pt	Platine
35	VIIA	35	79,90	Br	Brome	79	186,93	Au	Or
53	VIIA	53	126,91	I	Iode	107	208,98	Sg	Seaborgium
85	VIIA	85	208,98	At	Astate	119	289,10	Og	Oganesson
18	VIIIA	18	39,95	Ar	Argon	50	118,71	Sn	Étain
36	VIIIA	36	83,80	Kr	Krypton	80	200,97	Hg	Mercure
54	VIIIA	54	131,30	Xe	Xénon	118	283,10	Pt	Platine
86	VIIIA	86	222,02	Rn	Radon	126	302,10	Yb	Ytterbium
10	VIIIB	10	58,93	Fe	Fer	112	285,10	Cn	Copernicium
26	VIIIB	26	55,85	Fe	Fer	114	289,10	Fl	Férovium
44	VIIIB	44	101,07	Ru	Ruthénium	116	289,10	Fl	Férovium
76	VIIIB	76	186,21	Os	Osmium	120	289,10	Fl	Férovium
108	VIIIB	108	277,10	Hs	Hassium	124	289,10	Fl	Férovium
110	VIIIB	110	281,10	Ds	Darmstadtium	128	305,10	Fl	Férovium
112	VIIIB	112	285,10	Cn	Copernicium	132	311,10	Fl	Férovium
114	VIIIB	114	289,10	Fl	Férovium	136	315,10	Fl	Férovium
116	VIIIB	116	289,10	Fl	Férovium	140	321,10	Fl	Férovium
118	VIIIB	118	289,10	Fl	Férovium	144	327,10	Fl	Férovium
119	VIIIB	119	289,10	Fl	Férovium	146	331,10	Fl	Férovium
120	VIIIB	120	289,10	Fl	Férovium	148	337,10	Fl	Férovium
122	VIIIB	122	289,10	Fl	Férovium	150	343,10	Fl	Férovium
124	VIIIB	124	289,10	Fl	Férovium	152	349,10	Fl	Férovium
126	VIIIB	126	289,10	Fl	Férovium	154	355,10	Fl	Férovium
128	VIIIB	128	289,10	Fl	Férovium	156	361,10	Fl	Férovium
130	VIIIB	130	289,10	Fl	Férovium	158	367,10	Fl	Férovium
132	VIIIB	132	289,10	Fl	Férovium	160	373,10	Fl	Férovium
134	VIIIB	134	289,10	Fl	Férovium	162	379,10	Fl	Férovium
136	VIIIB	136	289,10	Fl	Férovium	164	385,10	Fl	Férovium
138	VIIIB	138	289,10	Fl	Férovium	166	391,10	Fl	Férovium
140	VIIIB	140	289,10	Fl	Férovium	168	397,10	Fl	Férovium
142	VIIIB	142	289,10	Fl	Férovium	170	403,10	Fl	Férovium
144	VIIIB	144	289,10	Fl	Férovium	172	409,10	Fl	Férovium
146	VIIIB	146	289,10	Fl	Férovium	174	415,10	Fl	Férovium
148	VIIIB	148	289,10	Fl	Férovium	176	421,10	Fl	Férovium
150	VIIIB	150	289,10	Fl	Férovium	178	427,10	Fl	Férovium
152	VIIIB	152	289,10	Fl	Férovium	180	433,10	Fl	Férovium
154	VIIIB	154	289,10	Fl	Férovium	182	439,10	Fl	Férovium
156	VIIIB	156	289,10	Fl	Férovium	184	445,10	Fl	Férovium
158	VIIIB	158	289,10	Fl	Férovium	186	451,10	Fl	Férovium
160	VIIIB	160	289,10	Fl	Férovium	188	457,10	Fl	Férovium
162	VIIIB	162	289,10	Fl	Férovium	190	463,10	Fl	Férovium
164	VIIIB	164	289,10	Fl	Férovium	192	469,10	Fl	Férovium
166	VIIIB	166	289,10	Fl	Férovium	194	475,10	Fl	Férovium
168	VIIIB	168	289,10	Fl	Férovium	196	481,10	Fl	Férovium
170	VIIIB	170	289,10	Fl	Férovium	198	487,10	Fl	Férovium
172	VIIIB	172	289,10	Fl	Férovium	200	493,10	Fl	Férovium
174	VIIIB	174	289,10	Fl	Férovium	202	499,10	Fl	Férovium
176	VIIIB	176	289,10	Fl	Férovium	204	505,10	Fl	Férovium
178	VIIIB	178	289,10	Fl	Férovium	206	511,10	Fl	Férovium
180	VIIIB	180	289,10	Fl	Férovium	208	517,10	Fl	Férovium
182	VIIIB	182	289,10	Fl	Férovium	210	523,10	Fl	Férovium
184	VIIIB	184	289,10	Fl	Férovium	212	529,10	Fl	Férovium
186	VIIIB	186	289,10	Fl	Férovium	214	535,10	Fl	Férovium
188	VIIIB	188	289,10	Fl	Férovium	216	541,10	Fl	Férovium
190	VIIIB	190	289,10	Fl	Férovium	218	547,10	Fl	Férovium
192	VIIIB	192	289,10	Fl	Férovium	220	553,10	Fl	Férovium
194	VIIIB	194	289,10	Fl	Férovium	222	559,10	Fl	Férovium
196	VIIIB	196	289,10	Fl	Férovium	224	565,10	Fl	Férovium
198	VIIIB	198	289,10	Fl	Férovium	226	571,10	Fl	Férovium
200	VIIIB	200	289,10	Fl	Férovium	228	577,10	Fl	Férovium
202	VIIIB	202	289,10	Fl	Férovium	230	583,10	Fl	Férovium
204	VIIIB	204	289,10	Fl	Férovium	232	589,10	Fl	Férovium
206	VIIIB	206	289,10	Fl	Férovium	234	595,10	Fl	Férovium
208	VIIIB	208	289,10	Fl	Férovium	236	601,10	Fl	Férovium
210	VIIIB	210	289,10	Fl	Férovium	238	607,10	Fl	Férovium
212	VIIIB	212	289,10	Fl	Férovium	240	613,10	Fl	Férovium
214	VIIIB	214	289,10	Fl	Férovium	242	619,10	Fl	Férovium
216	VIIIB	216	289,10	Fl	Férovium	244	625,10	Fl	Férovium
218	VIIIB	218	289,10	Fl	Férovium	246	631,10	Fl	Férovium
220	VIIIB	220	289,10	Fl	Férovium	248	637,10	Fl	Férovium
222	VIIIB	222	289,10	Fl	Férovium	250	643,10	Fl	Férovium
224	VIIIB	224	289,10	Fl	Férovium	252	649,10	Fl	Férovium
226	VIIIB	226	289,10	Fl	Férovium	254	655,10	Fl	Férovium
228	VIIIB	228	289,10	Fl	Férovium	256	661,10	Fl	Férovium
230	VIIIB	230	289,10	Fl	Férovium	258	667,10	Fl	Férovium
232	VIIIB	232	289,10	Fl	Férovium	260	673,10	Fl	Férovium
234	VIIIB	234	289,10	Fl	Férovium	262	679,10	Fl	Férovium
236	VIIIB	236	289,10	Fl	Férovium	264	685,10	Fl	Férovium
238	VIIIB	238	289,10	Fl	Férovium	266	691,10	Fl	Férovium
240	VIIIB	240	289,10	Fl	Férovium	268	697,10	Fl	Férovium
242	VIIIB	242	289,10	Fl	Férovium	270	703,10	Fl	Férovium
244	VIIIB	244	289,10	Fl	Férovium	272	709,10	Fl	Férovium
246	VIIIB	246	289,10	Fl	Férovium	274	715,10	Fl	Férovium
248	VIIIB	248	289,10	Fl	Férovium	276	721,10	Fl	Férovium
250	VIIIB	250	289,10	Fl	Férovium	278	727,10	Fl	Férovium
252	VIIIB	252	289,10	Fl	Férovium	280	733,10	Fl	Férovium
254	VIIIB	254	289,10	Fl	Férovium	282	739,10	Fl	Férovium
256	VIIIB	256	289,10	Fl	Férovium	284	745,10	Fl	Férovium
258	VIIIB	258	289,10	Fl	Férovium	286	751,10	Fl	Férovium
260	VIIIB	260	289,10	Fl	Férovium	288	757,10	Fl	Férovium
262	VIIIB	262	289,10	Fl	Férovium	290	763,10	Fl	Férovium
264	VIIIB	264	289,10	Fl	Férovium	292	769,10	Fl	Férovium
266	VIIIB	266	289,10	Fl	Férovium	294	775,10	Fl	Férovium
268	VIIIB	268	289,10	Fl	Férovium	296	781,10	Fl	Férovium
270	VIIIB	270	289,10	Fl	Férovium	298	787,10	Fl	Férovium
272	VIIIB	272	289,10	Fl	Férovium	300	793,10	Fl	Férovium
274	VIIIB	274	289,10	Fl	Férovium	302	799,10	Fl	Férovium
276	VIIIB	276	289,10	Fl					