



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par :

Mr Hikmet Adil MERAD

Sur le thème

**ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,
OPTOELECTRONIQUES, MECANIQUES ET
MAGNETIQUES DU NITRURE DE BORE PAR LES
METHODES AB INITIO : IMPACT DES LACUNES**

Soutenu le 12 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr HOUARI Ahmed	Professeur	C.U. Maghnia-Tlemcen	Président
Mme. SI ABDELKADER Hayet	MCA	C.U. Maghnia-Tlemcen	Examinatrice
Mr. Rerbal Benali	MCB	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. BENABADJI Mostafa Kerim	MCA	ESGEE. Oran	Encadreur
Mlle. OUADAH Ouahiba	Docteur	Université de Tlemcen	Co-Encadreur

Année Universitaire: 2020 ~ 2021

DEDICACE

A ma très chère défunte mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

*Tu es toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.
Que ce travail traduise ma gratitude et mon affection.*

A mon cher frère

Présent dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A mon adorable petite sœur

Toujours souriante et pleine de joie, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur à toute la famille.

A ma belle-sœur et ma nièce

Puisse dieu vous donner santé, bonheur, courage et surtout réussite

Hikmet Adil MERAD

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été réalisé dans la Division Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant qui, par sa grâce m'a permis d'arriver au bout de mes efforts en me donnant la patience et le courage et en me faisant entourer des merveilleuses personnes dont je tiens à remercier.

Mon encadreur Monsieur BENABADJI Mostafa Kerim, Maitre de Conférences à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, pour son encadrement ainsi que ses multiples conseils.

Mon co-encadreur Mlle. Ouahiba OUADAH pour son encadrement sans faille, son soutien moral, sa rigueur dans le travail, ses multiples conseils, ses orientations ainsi que sa disponibilité malgré ses multiples occupations.

Mr. Ahmed HOUARI, Mlle. Hayet SI ABDELKADER ainsi que Mr. Benali RERBAL, vous m'avez honorés d'avoir accepté d'être membres du jury en tant que président et examinateurs. Veuillez trouver ici l'expression de mon grand respect et mes vifs remerciements.

Ces quelques mois de sacrifices n'ont pas pu porter leurs fruits sans le soutien inconditionnel de mes parents, ni les précieux conseils et encouragements de mon frère et mes sœurs ainsi que mes amis.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1. GENERALITES SUR LE NITRURE DE BORE.....	14
1.1. Les Propriétés structurales du BN.....	15
1.1.1. Le nitrure de bore hexagonal.....	16
1.1.2. Le nitrure de bore cubique.....	17
1.1.3. Le nitrure de bore wurtzite.....	18
2. Les Propriétés physiques du BN.....	19
2.1. Propriétés optiques.....	19
2.2. Propriétés mécaniques.....	22
3. Les APPLICATIONS POTENTIELLES DU BN.....	24
3.1. Les Applications du BN hexagonal.....	24
3.2. Les Applications du BN cubique.....	25
3.3. Les Applications du BN wurtzite.....	25
4. IMPACT DES LACUNES.....	26
5. PROBLEMATIQUE.....	27
CONCLUSION	28
REFERENCES.....	29
CHAPITRE II : METHODES DE CALCUL	32
1. EQUATION DE SCHRÖDINGER.....	33
2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER.....	34
3. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK.....	35
4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DFT.....	36
4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	36
4.2. Equations de Kohn-Sham.....	37
4.3. Approximation de la densité locale (LDA).....	39
4.4. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	39
5. LES PSEUDO POTENTIELS.....	40
5.1. Le Pseudo potentiel à norme conservée.....	41
5.2. Les Pseudo potentiels ultra soft.....	42
6. Le Formalisme PAW.....	43
7. VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP).....	44
CONCLUSION.....	45
REFERENCES.....	46

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	48
INTRODUCTION.....	48
1. ETUDE DU BN A L'ETAT PUR.....	48
1.1. Détails de calcul.....	48
1.2. Propriétés structurales.....	52
1.2.1. Optimisation structurale.....	52
1.2.2. Stabilité structurale.....	55
1.2.3. Stabilité énergétique.....	55
1.3. Propriétés électroniques.....	56
1.3.1. Structures de bandes.....	56
1.3.2. Densités d'état (DOS).....	58
1.3.3. Densité de charge électronique.....	59
1.4. Propriétés optiques.....	60
1.5. Propriétés mécaniques.....	62
2. ETUDE DE L'IMPACT DES LACUNES SUR LES PROPRIETES DU BN...	66
2.1. Propriétés structurales.....	66
2.1.1. Stabilité structurale.....	66
2.1.2. Stabilité énergétique.....	70
2.2. Propriétés électroniques.....	71
2.2.1. Densités de charge électronique.....	71
2.2.2. Densités d'état (DOS).....	74
2.3. Propriétés magnétiques.....	77
2.4. Propriétés optiques.....	78
2.5. Propriétés mécaniques.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	84
ANNEXES.....	87
ANNEXE A. Programme python pour la structure cubique.....	87
ANNEXE B. Programme python pour les deux structures « hexagonale et wurtzite »..	88
ANNEXE C. Script Bash pour les propriétés optiques.....	89

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

1. LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1. Structures cristallines représentatives du BN.....	15
Figure I.2. Dépendance de "la dureté" en fonction de la longueur de liaison pour les matériaux IV/IV et III/V°	16
Figure I.3. Les structures cristallines du (a) graphite, (b) BN hexagonal.....	17
Figure I.4. Diagramme de phase du BN proposé par Bundy et Wentorf en 1963.....	18
Figure I.5. Loi de Snell-Descartes pour la propagation d'une onde acoustique réfléchi sur une interface séparant deux milieux de différentes impédances. V_1 et V_2	19
Figure I.6. Représentation des élargissements des niveaux d'énergies des électrons en fonction de la distance ainsi que la largeur des bandes d'énergie.....	21
Figure I.7. Représentation du Gap pour des trois types de matériau conducteur/SC/isolant...21	
Figure I.8. Plaquettes de tournage en C-BN.....	25
Figure I.9. Représentation d'une lacune dans un cristal.....	26

Chapitre II : Méthodes de calcul

Figure II.1 Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau (bleu) avec un pseudo potentiel (rouge). Les fonctions d'onde et les potentiels réels et pseudo correspondent au-dessus d'un certain rayon de coup.....	41
Figure II.2. Pseudo potentiel à norme conservée.....	42
Figure II.3. Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée.....	43

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1. La phase zinc blende du BN.....	49
Figure III.2. La phase hexagonale du BN.....	50
Figure III.3. La phase wurtzite du BN.....	50

Figure III.4. (a)Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure(b) Influence du nombre de K-points sur l'énergie totale.....	52
Figure III.5. Variation des énergies totales en fonction du volume pour les trois phases du BN.....	53
Figure III.6. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures, en utilisant la GGA- PBE.....	55
Figure III.7. Structures de bandes pour les trois phases du BN pur.....	57
Figure III.8. Densités d'états totales et partielles des trois phases du BN pur.....	59
Figure III.9. Contours de la densité de charge de BN des trois phases dans le plan (111).....	60
Figure III.10. Le coefficient d'absorption du BN pur en fonction des longueurs d'ondes.....	61
Figure III.11. La réflectivité du BN pur en fonction des longueurs d'ondes.....	62
Figure III.12. Représentation des structures zinc blende, (a) v-1B, (b) v-1N, (c) v-2B, (d) v-2N	67
Figure III.13. Représentation des structures hexagonales, (a) v-1B, (b) v-1N, (c) v-2B, (d) v-2N	68
Figure III.14. Représentation des structures wurtzitel, (a) v-1B, (b) v-1N, (c) v-2B, (d) v-2N	69
Figure III.15. Contours de la densité de charge du BN cristallisant dans la phase zinc blende dans le plan (111).....	72
Figure III.16. Contours de la densité de charge du BN cristallisant dans la phase hexagonale dans le plan (011).....	73
Figure III.17. Contours de la densité de charge du BN cristallisant dans la phase wurtzite dans le plan (011).....	74
Figure III.18. Densités d'états pour la structure zinc blende c-BN en présence de lacunes.....	75
Figure III.19. Densités d'états pour la structure hexagonale h-BN en présence de lacunes.....	75
Figure III.20. Densités d'états pour la structure wurtzite w-BN en présence de lacunes.....	76
Figure III.21. Propriétés optiques (l'absorption et la réflectivité) du BN : (a) Présence des lacunes dans c-BN, (b) Présence des lacunes dans h-BN, (c) Présence des lacunes dans w-BN.....	79

2. LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1. Paramètres de maille des réseaux cristallins du nitrure de bore ; hexagonal, wurtzite et cubique.....	18
---	----

Tableau I.2. Récapitulatif de quelques propriétés physiques importantes du BN;(notation pour les orientations direction selon "a"/direction selon "c").....	23
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1. Positions atomiques de la phase cubique « zinc blende » du BN.....	49
--	----

Tableau III.2. Positions atomiques de la phase hexagonale du BN.....	50
---	----

Tableau III.3. Positions atomiques de la structure wurzite du BN.....	51
--	----

Tableau III.4. Les paramètres du réseau a et c/a, le module de compressibilité B et sa dérivée B', du BN dans la structure Zinc-blinde, hexagonale et Wurtzite.....	54
--	----

Tableau III.5. Les valeurs des énergies de formation (E _{form}) calculées pour le BN.....	56
--	----

Tableau III.6. Valeurs de l'énergie du gap du BN.....	58
--	----

Tableau III.7. Constantes élastiques du BN.....	63
--	----

Tableau III.8. Propriétés mécaniques du BN.....	65
--	----

Tableau III.9. Paramètres de maille des systèmes du BN avec les lacunes.....	70
---	----

Tableau III.10. Energies de formation obtenue par GGA-PBE du BN avec les lacunes.....	71
--	----

Tableau III.11. Energies du gap optique des systèmes du BN en présence de lacunes.....	77
---	----

Tableau III.12. Moments magnétiques du BN en présence de lacunes.....	78
--	----

Tableau III.13. Propriétés mécaniques du BN en présence de lacunes.....	80
--	----

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Face aux perpétuelles évolutions de la société, la recherche scientifique est sans cesse confrontée à de nouveaux défis technologiques, énergétiques et environnementaux. Le marché de l'industrie réclame des matériaux toujours plus performants et innovants. Miniaturisation, résistance, légèreté sont autant de nouveaux paramètres qu'il faut prendre en compte dans les dispositifs optoélectroniques de demain.

Parmi les céramiques réfractaires ultra-dures et semi-conductrices, on retrouve le nitrure de bore (BN) qui est un semi-conducteur à grand gap ayant la capacité de cristalliser sous plusieurs phases [1]. Il est l'un des matériaux les plus intéressants des composés III-V, aussi bien du point de vue pratique que scientifique. Ses propriétés les plus importantes sont : sa faible densité, sa conductivité thermique élevée, son inertie chimique, sa très grande dureté et sa haute résistivité [2]. Le BN appartient à la famille des nitrures du groupe III qui sont très étudiés en raison de leurs potentialités prometteuses dans les gammes de longueurs d'onde courtes ainsi que pour des applications à haute température, à haute puissance et à haute fréquence. En raison de la grande importance technologique du BN dans de nombreux domaines, plusieurs travaux ont été réalisés afin de le synthétiser. Ses propriétés mécaniques et thermiques fascinantes, telles que son extrême dureté, son point de fusion élevé et sa conductivité thermique élevée, font de lui un candidat potentiel dans les revêtements protecteurs. Cependant, la structure du BN hexagonal est quasi-identique à celle du graphène, qui lui vaut aussi le nom de "graphène blanc" appartenant à la nouvelle famille des cristaux 2D [3]. Ses propriétés isolantes et sa structure cristalline font de lui un matériau idéal dans la réalisation d'hétérostructures 2D à base de graphène [4, 5]. Il a été montré récemment que les propriétés de transport du graphène déposé sur du BN pouvaient s'approcher des limites intrinsèques mesurées lorsqu'il est suspendu dans le vide [6]. Les interactions dans de telles hétérostructures reposent sur la construction de l'empilement de plans atomiques faiblement liés entre eux par des forces de type van der Waals [7]. Toute perturbation de cet équilibre de forces génère des effets significatifs dans les propriétés électroniques, optiques ou encore mécaniques qu'il est crucial de savoir identifier. La maîtrise de ces interactions, requiert une connaissance détaillée des défauts présents sous différentes formes sur les propriétés physiques du BN. La plupart de ces applications n'ont pas encore été développées, et certaines non démontrées, notamment faute de matériau de qualité suffisante.

Grâce aux calculs ab initio, il est désormais possible de calculer avec une grande précision les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des solides. Aussi, il est désormais possible d'expliquer et de prédire les propriétés du solide.

A cet effet, dans ce travail on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques, mécaniques et magnétiques du nitrure de Bore à l'état massif et dans un cadre prédictif de voir l'effet de défauts lacunaires sur ces différentes propriétés.

Pour mener à bien notre étude le présent mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à une riche revue bibliographique sur le BN, ses propriétés physiques et ses formes allotropiques et leurs applications potentielles. Les défauts lacunaires, objet de cette étude, sont introduits et la problématique est exposée.
- Dans le deuxième chapitre, on présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Le choix de la méthode de calcul de type ab initio implémentée dans le code VASP a été largement justifié et explicité.
- Le troisième chapitre, fait l'objet des résultats obtenus et leurs discussions. Après les calculs préliminaires qui concernent les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques du BN à l'état pur, on s'est intéressé à étudier l'effet des défauts lacunaires sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et magnétiques du composé.

- **Références :**

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [2] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil, *Nat. Photonics* 10 (2016) 262-266.
- [3] M. Zhao, Z. Kou, Y. Zhang, B. Peng, Y. Wang, Z. Wang, X. Yin, M. Jiang, S. Guan, J. Zhang, D. He, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021) 151901.
- [4] N. Nishiyama, R. Ishikawa, H. Ohfuji, H. Marquardt, A. Kurnosov, T. Taniguchi, B. Kim, H. Yoshida, A. Masuno, J. Bednarcik, E. Kulik, Y. Ikuhara, F. Wakai, and T. Irifune, *Sci. Rep.* 7 (2017) 44755.
- [5] H. Sumiya, K. Harano, and Y. Ishida, *Diamond Relat. Mater.* 41 (2014) 14.
- [6] L. Schué, L. Sponza, A. Plaud, H. Bensalah, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, *Phys. Rev. Lett.* **122** (2019) 067401.
- [7] J. Koskelo, G. Fugallo, M. Hakala, M. Gatti, F. Sottile, P. Cudazzo, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 035125.

CHAPITRE I

I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. GENERALITES SUR LE NITRURE DE BORE

Parmi les céramiques réfractaires ultra-dures et semi-conductrices, on retrouve le nitrure de bore (BN) qui est un composé chimique formé d'atomes de bore et d'azote entourant le carbone dans la classification périodique (tableau de Mendeleïev). Sa découverte fût en 1842 par Balmain en utilisant la réaction de l'acide borique fondu et du cyanure de potassium [1].

Le BN est un semi-conducteur à grand gap appartenant à la famille III-V ayant la capacité de cristalliser sous plusieurs phases. Ses polymorphes les plus soutenus sont : la structure cubique c-BN, la structure hexagonale h-BN et la structure wurtzite w-BN. Il existe d'autres structures moins importantes que celles mentionnées ci-dessus, mais elles sont moins étudiées; on peut citer la phase r-BN (rhomboédrique) et la phase amorphe a-BN. Ces phases ont une très grande similitude avec le carbone cristallisant dans la phase diamant.

Le nitrure de bore est l'un des matériaux les plus intéressants des composés III-V, aussi bien du point de vue pratique que scientifique. Ses propriétés les plus importantes sont : sa faible densité, sa conductivité thermique élevée, son inertie chimique, sa très grande dureté et sa haute résistivité.

Le BN pressé à chaud est utilisé pour l'isolation à haute température dans les appareils de chauffage à arc plasma, les condensateurs à haute température, etc.... En raison de la grande

importance technologique du BN dans de nombreux domaines, plusieurs travaux ont été réalisés afin de le synthétiser.

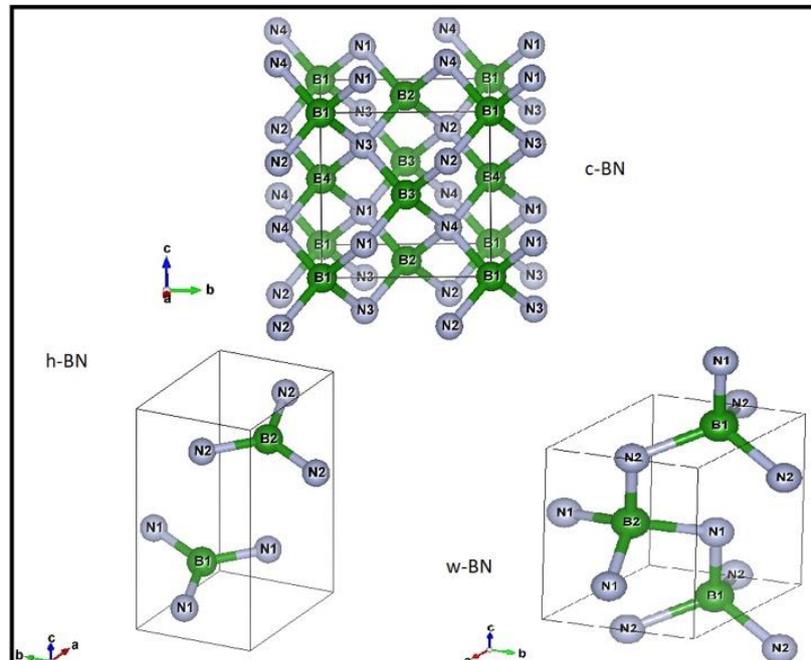


Figure I.1: structures cristallines représentatives du BN

1.1. Les Propriétés structurales du BN

Le BN se présente sous plusieurs formes allotropiques : le h-BN (hexagonal) surnommé le graphite blanc car leurs structures cristallographiques sont quasi-identiques, le c-BN (cubique) analogue au diamant, un produit purement synthétique. Il a été synthétisé pour la première fois en 1957 par Wentorf [2], qui a réussi à reproduire l'analogique du diamant à des températures et des pressions élevées. Actuellement, il est considéré comme le deuxième matériau le plus dur derrière le diamant (fig. I.2). La structure wurtzite (w-BN) qui se forme suite à une déformation de la structure hexagonale, et la structure rhomboédrique (r-BN) qui est similaire à la structure hexagonale et la moins connue.

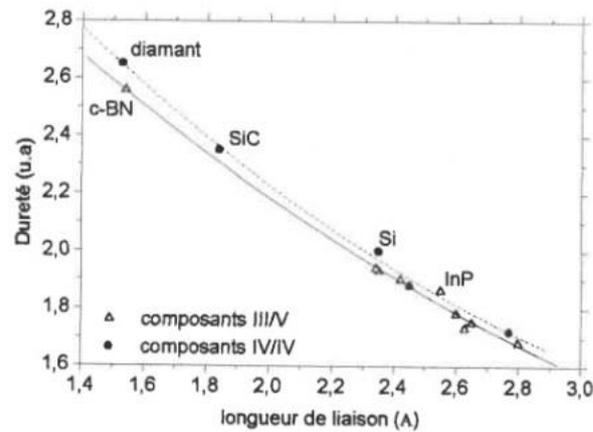


Figure 1.2 : Dépendance de "la dureté" en fonction de la longueur de liaison pour les matériaux IV/IV et III/V° [5].

Comme le carbone, le BN présente deux états d'hybridation atomiques qui correspondent à des combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique (ns, np) de manière à former de nouvelles orbitales qui permettent de mieux décrire quantitativement les liaisons entre les atomes :

- ✓ Phase ayant une hybridation de type sp^2 :

On retrouve le (h-BN et r-BN), ces phases sont appelées phases douces.

- ✓ Phase ayant une hybridation de type sp^3 :

On retrouve le (c-BN et w-BN), ces phases sont appelées phases dures.

1.1.1. Le nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN), fait partie des structures douces du BN, il est aussi la forme la plus stable en hybridation sp^2 ainsi qu'en terme thermodynamique (température ambiante). Analogue au graphite (fig.3), il appartient au groupe ponctuel $D6h$, groupe d'espace $P63/mmc$, avec un empilement de feuillets d'hexagones avec une alternance des plans sur une couche ABAB.... Dans chaque feuillet, les atomes de bore et d'azote sont liés par des liaisons covalentes fortes, tandis que les feuillets sont unis entre eux par des forces de van der Waals, qui sont des liaisons faibles, de telle sorte que les atomes de bore d'un feuillet soient situés entre les atomes d'azote des deux feuillets adjacents, ce qui lui confère une grande compressibilité ainsi qu'un caractère lubrifiant [5].

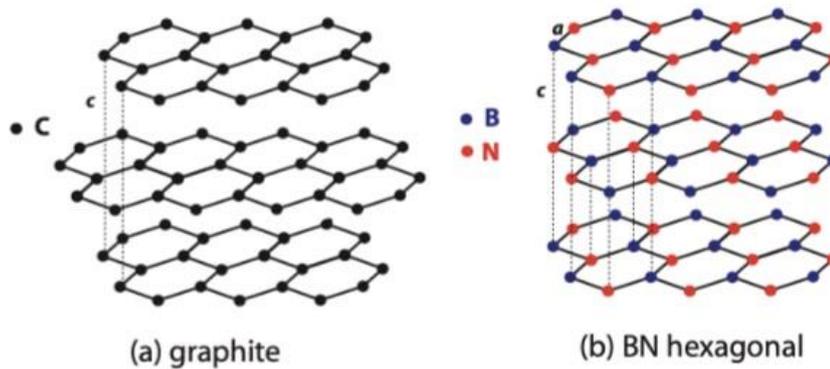


Figure I.3 -Les structures cristallines du (a) graphite, (b) BN hexagonal [3].

La comparaison des deux structures illustrées sur la figure (I.3) détermine le degré de similitude entre le graphite et le h-BN. Cependant, la différence réside dans la superposition des hexagones d'un plan à un autre. Nous remarquons que ceux du graphite sont légèrement décalés, ceci est dû à une alternance chimique des deux types d'atomes (bore et azote) sur les sites du réseau.

1.1.2. Le nitrure de bore cubique

Le nitrure de bore cubique (c-BN), se présente sous une structure de type sphalérite (zinc-blende) du groupe d'espace $F\bar{4}3m$, sachant que les atomes de bore forment un réseau cubique à faces centrées $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$, tandis que les atomes d'azote occupent la moitié des sites tétraédriques avec des positions $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$. Chaque atome d'Azote est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de Bore, et inversement. Dans cet arrangement les atomes de bore et d'azote possèdent une hybridation sp^3 . Grace aux conditions spéciales de liaison (liaison courtes) le c-BN et le diamant montrent une dureté assez grande, ces deux matériaux sont des isolants électriques à cause de l'absence de liaisons π [4]. Elle est aussi considérée comme la phase la plus stable selon les travaux menés par Wentorf (fig.I.4). La valeur théorique de la densité est de $3,45 \text{ g.cm}^{-3}$.

La transition de la phase sp^2 à la phase sp^3 nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie non négligeable. Les phases cristallines w-BN et c-BN sont obtenues par une transition de phase dans des conditions à haute température et à haute pression, à partir des structures h-BN et r-BN, (h-BN \rightarrow w-BN et r-BN \rightarrow c-BN) [5].

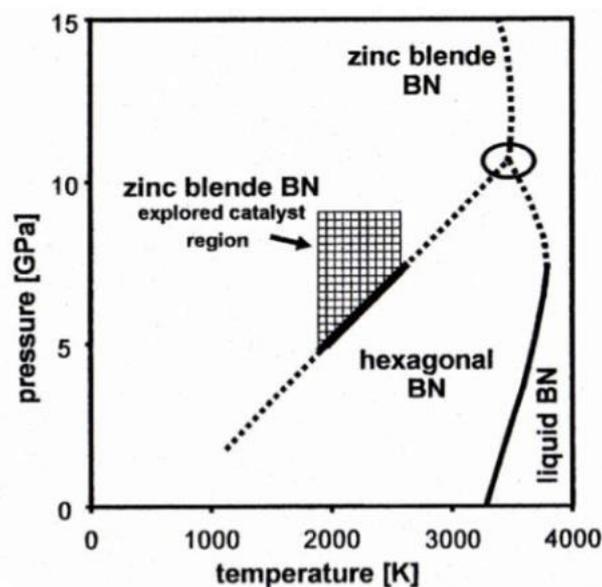


Figure I.4: Diagramme de phase du BN proposé par Bundy et Wentorf en 1963 [2].

1.1.3. Le nitrure de bore wurtzite

Sous l'effet d'une compression sous haute pression, l'espace entre les hexagones de la maille h-BN subit une déformation qui conduit à une hybridation du type sp^2 . On observe une nouvelle maille dite wurtzite (w-BN, voire γ -BN), qui est un polymorphe métastable (groupe ponctuel $C6v$, groupe d'espace $P6_3mc$), analogue à la lonsdaléite (polymorphe rare du carbone). Comme le c-BN, les atomes de bore et d'azote dans la phase w-BN forment des tétraèdres, dont la disposition des uns par rapport aux autres forme des angles différents de ceux observés dans le c-BN [6]. La valeur théorique de la densité est de $3,48 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le tableau (I.1), résume les paramètres de maille du BN dans les différentes structures cristallines.

Tableau I.1: Paramètre de mailles du réseau cristallin de nitrure de bore hexagonal, rhomboédrique, wurtzite et cubique. [5]

Phases		a (nm)	c (nm)	Groupe d'espace
Phase douces	h-BN	0,2504	0,6789	$P6_3/mmc$
	c-BN	0,2507	1	$R3m$
Phase dures	w-BN	0,2556	0,4175	P_3mc
	c-BN	0,3615	0,3605	$F4_3m$

2. Propriétés physiques du BN

Les propriétés physiques d'un matériau déterminent ses caractéristiques. Parmi celles-ci on peut citer :

2.1. Propriétés optiques

Il existe deux propriétés optiques majeures qui décrivent le comportement d'un matériau ; l'indice de réfraction et le gap optique :

- L'indice de réfraction

Il est tiré de la loi de Snell-Decartes qui permet de relier l'angle d'incidence et l'angle de réfraction d'un faisceau qui change de milieu.

$$n_1 \times \sin(\theta_1) = n_2 \times \sin(\theta_2) \quad (I.1)$$

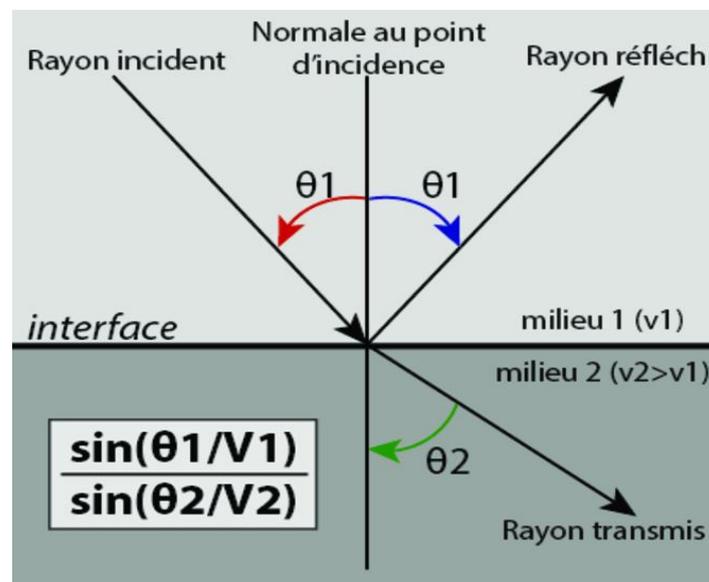


Figure I.5 -Loi de Snell-Decartes pour la propagation d'une onde acoustique réfléchi sur une interface séparent deux milieux de différentes impédances. V_1 et V_2 [7].

Cet indice joue un rôle important dans les notions de réflexion et de transmission et notamment sur la qualité de la transparence.

Il est souvent défini comme le ratio de la vitesse de la lumière dans le vide sur la vitesse de la lumière dans le milieu étudié

$$n = \frac{c}{v} \quad (I.2)$$

c : vitesse de la lumière (vide)

v : vitesse de la lumière (milieu)

Ainsi que les deux vitesses peuvent s'écrire sous la forme

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad (\text{I.3})$$

ϵ_0 : Permittivité diélectrique

μ_0 : Perméabilité magnétique du vide

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \cdot \mu}} \quad (\text{I.4})$$

Si on remplace l'équation (I.3) et (I.4) dans l'équation (I.1), l'indice de réfraction s'écrit sous la forme suivante:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \mu}{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \cdot \mu_r} \quad (\text{I.5})$$

- L'énergie de gap (la bande interdite)

Afin de mieux saisir le concept, il est nécessaire de rappeler quelques notions de la théorie des bandes qui stipule que les niveaux d'énergie des électrons liés au noyau sont parfaitement quantifiés et régis par le principe de Pauli dans un atome isolé. Toutefois, lorsque la distance entre les atomes diminue, tel que le cas des solides, l'interaction des orbitales électroniques voisines entraînent un élargissement des niveaux d'énergie, qui forment alors une bande d'énergie constituée de niveaux discrets. Chacun de ces niveaux discrets correspond à une des énergies permises des électrons, qui égale au nombre d'électrons du solide.

La largeur des bandes dépend du niveau d'énergie initial des électrons et du degré auquel ces énergies sont recouvertes dans le cas des solides. Les niveaux d'énergie des solides des couches profondes forment des bandes étroites appelées bandes internes. Par ailleurs, les niveaux d'énergie des électrons des couches externes (bande de valence) forment des bandes plus larges. Toutefois, les bandes de conduction se réfèrent aux états excités des électrons des couches

externes, E_v représente l'énergie supérieure de la bande de valence et E_c l'énergie inférieure de la bande de conduction (fig. I.6).

C'est ainsi qu'un intervalle d'énergie se hisse entre les deux bandes auxquelles aucun porteur de charge ne pouvant s'y trouver, il se nomme le gap (E_g). Il constitue un paramètre important dans la détermination du type du matériau (fig. I.7). Il est aussi à l'origine de l'explication de la transparence, la couleur des matériaux ainsi que le phénomène de fluorescence et la phosphorescence.

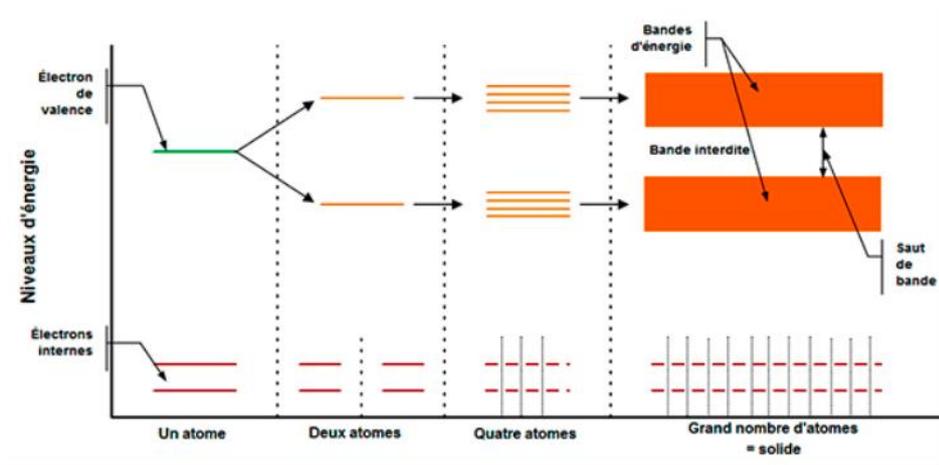


Figure I.6: Représentation des élargissements des niveaux d'énergies des électrons en fonction de la distance ainsi que la largeur des bandes d'énergie.

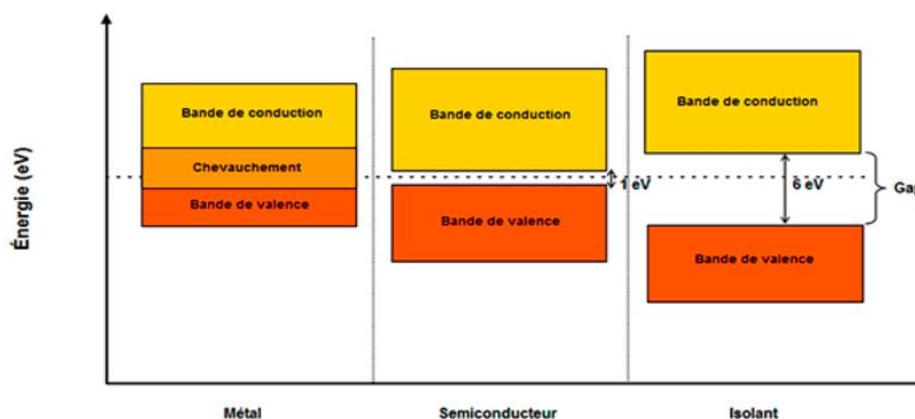


Figure I.7: représentation du Gap pour des trois types de matériau conducteur/SC/isolant

2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'un matériau déterminent son comportement lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes :

- La dureté

Elle est assimilable à la résistance du matériau à l'usure et à l'abrasion. Par définition la dureté est la propriété d'un matériau à résister à la pénétration d'un autre matériau. Le matériau pénétrant est nommé poinçon (l'indenteur), une fois ce dernier est enfoncé dans le matériau étudié la mesure de la dureté peut se faire soit en mesurant la profondeur indentée pour une valeur de forces appliquées, soit en mesurant la force nécessaire pour parvenir à un frondeur choisi (indenté). Son unité est généralement en (MPa). Par contre, il existe un grand nombre d'unités de mesure de la dureté, ils sont d'ailleurs corrélés à la méthode choisie.

La plus utilisée dans les laboratoires pour sa précision est la méthode Vickers noté H_V , la forme de son indenteur est du type pyramidal symétrique (136°) normalisé en diamant, son unité ($Kgf.mm^{-2}$), elle est définie par la relation suivante :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{9.80665 \cdot d^2} \cong 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (I.6)$$

H_V : dureté de Vickers ($Kgf.mm^{-2}$)

F : Forces appliquée(N)

d : moyenne des diagonales de l'empreinte (mm)

9,80665 : facteur de conversion entre le Newton et le kilogramme-Force

- L'élasticité :

Appelée aussi module d'élasticité ; elle décrit la difficulté d'étirer ou d'écraser un matériau, son symbole (E), son unité est le GPa, elle est définie à partir de la loi de Hooke

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (I.7)$$

Avec

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (I.8)$$

σ : est la contrainte (MPa)

E : module de Young

ε : est l'allongement relatif

Δl : L'allongement mesuré

l : Longueur initial

Les propriétés physiques d'un matériau sont très nombreuses, le tableau suivant regroupe les propriétés les plus importantes :

Tableau I.2 : Récapitulatif de quelques propriétés physiques importantes du BN;(notation pour les orientations direction selon "a"/direction selon "c"). [5]

	h-BN	w-BN	c-BN
Structure cristalline	Hexagonal	Wurtzite	Cubique
Propriétés physico-chimiques			
Paramètres de maille a (Å) / c (Å)	2,504/6,789	2,556/4,175	3.61
Masse volumique (g /cm ³)	2,271	3,485	3,45
Ionicité	0,25	-	0,25
Stabilité chimique	Inerte	-	Inerte
Propriétés thermiques			
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	0,625 /0,017	- /0 ,60	9 à 13
Coefficient de dilatation thermique (×10 ⁻⁶ °c ⁻¹ , à 400 °C)	2,7/3,7	-	4,8
Point de fusion (K)	2800	-	>2975
Stabilité à l'oxydation (°C)	>1000 °C	-	1200
Graphitisation (°C)		-	≥1500
Propriétés optiques			
Transparence	Vis-IR	-	UV-Vis-IR
Indice de réfraction (5893 Å)	2,13/1,65	-	2-2,12
Bande Interdite	Transition	Indirecte	Indirecte
	Gap (eV)	3,2-5,9	5,8
			6,1-6,6
Propriétés électrique			
Résistivité (à 20 °C) (Ω.cm)	10 ¹³	-	10 ¹⁰
Constante diélectrique (à 1 MHz)	2,7-7,7	-	5,6-7
Tension de rupture ((×10 ⁶ V.cm ⁻¹)	5-7	-	1
Propriétés mécaniques			
Vitesse acoustique (10 ³ m.s ⁻¹)	~3-6	-	~4-15
Dureté (kgf.mm ⁻²)	1000	-	4000-5000
Module de Young (GPa)	34/87	-	712

3. APPLICATIONS POTENTIELLES DU BN

Les propriétés physico-chimiques du BN du point de vue, mécanique, thermique, optique et électrique, etc.... montrent que ce matériau apparaît comme un candidat de choix pour de multiples applications industrielles [5].

3.1. Application du BN hexagonal

Les excellentes propriétés diélectriques et thermiques (un caractère lubrifiant à basse et à haute température atteignant jusqu'à 900°C) associés à sa haute résistance à l'oxydation, sa grande inertie chimique, sa température de fusion allant jusqu'à 2800°C et le fait d'être incolore, isolant et de faible densité, le BN offre un large spectre d'exploitation dans différents domaines. Ainsi il est utilisé :

- En électronique : comme substrat pour des couches minces semi-conductrices, ou bien comme diélectrique pour les RRAM (Resistive Random-Access Memory) [8]. Comme hublot pour les micro-ondes.
- En Optoélectronique : il est souvent utilisé comme un substrat pour les semi-conducteurs.
- Dans l'automobile : où il est associé avec un liant B_2O_3 (sesquioxyde de bore), ces deux composés permettent de sceller les sondes lambda, c'est-à-dire ils permettent d'ajuster le débit d'alimentation en carburant. Il augmente aussi la fiabilité mécanique des couples piston-cylindre de moteurs grâce à ses microparticules qui offrent une lubrification instantanée à froid et une stabilité thermique à chaud.
- Comme revêtement : Afin d'améliorer les propriétés thermiques des matériaux. Les revêtements en nitrure de bore hexagonal leur permettent d'atteindre une résistivité thermique supérieure à 1000°C. Cette céramique, de faible résistance mécanique, est disposée d'une structure cristalline bidimensionnelle, lui conférant des applications lubrifiantes à hautes températures concurrençant le graphite [9].
- En cosmétique : étant un bon lubrifiant et peu couteux, il est très utilisé dans les produits cosmétiques de haute gamme (fond de teint, maquillage, fard...).

D'autres domaines peuvent s'ajouter, comme il peut être inclus dans des matériaux tel que le plastique, la céramique, la résine afin de leur ajouter des propriétés autolubrifiantes [10].

3.2. Application du BN cubique

Le diamant et le c-BN sont considérés comme étant les matières les plus dures pour la rectification. Le c-BN est souvent utilisé comme abrasif, il est donc approprié à l'usinage des pièces qui ne sont que difficilement ou pas du tout usinables au moyen de produits abrasifs ordinaires, tels que l'acier, le corindon, et le carbure de silicium.



Figure 1.8: plaquettes de tournage en C-BN

3.3. Application du BN wurtzite

Comparé aux précédentes phases du BN dont le nitrure de bore hexagonal (h-BN), facile à usiner, possédant des propriétés lubrifiantes. Le nitrure de bore cubique (c-BN) possède une dureté élevée, même à haute température. La troisième forme est la phase wurtzite (w-BN), qui est une forme métastable du BN. Le nitrure de bore wurtzite a une dureté qui dépasse même celle du diamant et ne peut généralement pas être produit par des procédés de compression par impact, comme la détonation, ou par compression statique à haute pression. La dureté élevée du w-BN permet de l'utiliser dans les applications industrielles comme dans la production d'outils et de plaquettes de coupe, il est aussi utilisé dans les outils de meulage, abrasion et polissage.

4. IMPACT DES LACUNES

Une lacune est un type de défaut ponctuel observé sous forme de trou dans une structure dû à l'absence d'un atome sur les sites du réseau cristallin.

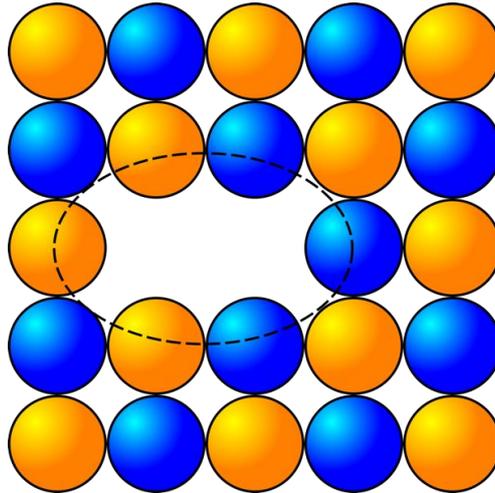


Figure I.9 - Représentation d'une lacune dans un cristal

Un cristal parfait n'existe pas, les lacunes sont naturellement présentes, elles deviennent plus importantes lorsque le cristal est soumis à des agitations thermiques avoisinant sa température de fusion.

D'autant plus qu'elles sont présentes naturellement, elles peuvent être créées volontairement afin d'impliquer des phénomènes de diffusion dans les matériaux.

5. PROBLEMATIQUE

Ces dernières décennies, des efforts ont été dédiés à la compréhension des propriétés physiques encore nouvelles et partiellement établies des cristaux 2D. Les effets aux interfaces, en particulier, sont peu connus dans les semi-conducteurs sp^2 , de même que les effets de confinement et d'écrantage diélectrique à l'échelle des feuillets d'épaisseur atomique. Ces aspects seront d'autant plus importants pour l'étude des interactions entre les différentes composantes des hétérostructures van der Waals [11].

Il est donc important d'identifier les matériaux de meilleure qualité cristalline pour pouvoir optimiser les performances des dispositifs. Pour cela, l'émergence de la famille des matériaux bidimensionnels s'est considérablement agrandie autour du graphène avec la découverte de nouvelles structures.

Ces dernières années, plusieurs équipes ont réussi à assembler les cristaux 2D de nitrure de bore dans des structures hybrides appelées hétérostructures de van der Waals [12]. De par son inertie chimique, le h-BN joue souvent le rôle de couche de passivation servant à préserver les autres cristaux des perturbations extérieures, sans pour autant interagir avec eux.

Certains travaux sont également basés sur la forte anisotropie de l'indice optique du h-BN ainsi qualifié de matériau hyperbolique (les constantes diélectriques dans le plan et hors du plan sont très différentes et de signe opposée).

Il a été démontré que les défauts tels que les lacunes sont facilement créées au cours de la synthèse du BN [13-18]. Récemment, une étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a montré que les lacunes de B et N sur la surface du h-BN produisent un nouveau pic dans le spectre UV-visible [19], ce qui fait du h-BN un bon candidat pour les dispositifs d'émission de la lumière. Bien que, les lacunes modifient les propriétés structurales et électroniques du h-BN, des études comme celles de Lin et al. [20] ont analysé la liaison des métaux (Ir, Co, Fe, Rh, Pt, Cu, Pd, Au et Ag) au niveau des feuillets du h-BN avec des lacunes de B. Ils ont conclu que les lacunes de B augmentent la stabilité des hétéro-structures h-BN/métal. En outre, Zobelli et al. [21] ont trouvé que les lacunes de B améliorent significativement la stabilité des feuillets du h-BN dopés au silicium et diminuent ainsi que la barrière énergétique. A partir de ces études, nous pouvons conclure que les défauts, particulièrement les lacunes de B, stabilisent fortement le BN.

CONCLUSION

Comme de nombreuses substances, le nitrure de bore est disponible sous plusieurs formes cristallines. Les différentes formes de ce matériau possèdent des propriétés nettement différentes.

Des calculs théoriques récents ont fait ressortir la particularité du h-BN par rapport aux autres semi-conducteurs III-V puisque c'est un semi-conducteur à grand gap, possédant aussi des effets excitoniques géants lui permettrait d'être utilisé dans les dispositifs optoélectroniques. De même pour le nitrure de bore zinc blende et wurtzite, disposent aussi des propriétés remarquables et très demandés dans le domaine industriel. Cependant la synthèse du nitrure de bore se présente comme un paradoxe ou encore assez mal maîtrisé.

REFERENCES

- [1] W. H. Balmain. Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen. *Journal für Praktische Chemie*, 27 (1):422–430.
- [2] R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 956.
- [3] P. Jaffrennou, “Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore,” Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2008.
- [4] H. Termoss, “Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d’élaboration : caractérisations physico-chimiques » Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, 2012.
- [5] A. Soltani, “Croissance de films minces de nitrure de bore hexagonal et cubique par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : caractérisations optiques et électriques »/ Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [6] Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 5e éd., McGraw-Hill, New York, 2009, p. 483 (ISBN 978-0077216504).
- [7] L. Legendre, “Cinématique des déformations fragiles dans la partie Nord de l’arc des Petites Antilles.” 2018.
- [8] C. Pan et al., *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27 (2017) 543-598.
- [9] John. J. Pouch and Samuel. A. Atterovitz, “Synthesis and Properties of Boron Nitrides”, Trans. Tech. Publication, Brookfield, Vermont 1990.
- [10] M. Kawaguchi, S. Kuroda, and Y. Muramatsu, “Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC₆N,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 5–6, pp. 1171–1178, 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.10.076
- [11] L. Schué, Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp² : des cristaux massifs aux feuillets atomiques/ Thèse de doctorat/ Université de Paris-Saclay, 2017.
- [12] H. B. Baytar and M.M. Alyörük, *Phys. Status Solidi B* 257 (2020) 1900733.

- [13] O. Cretu, Y.C. Lin, K. Suenaga, Nano Lett. 14 (2014) 1064-1068.
- [14] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga, S. Ijima, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 1-4.
- [15] D.-H. Kim, K.H.-S. Kim, M.W. Song, L.S. Lee, Sang Yun Lee, Nano convergence 4 (2017) 13.
- [16] M.S. Islam, U.S.K. Ushida, S. Tanaka, T. Makino, H. Akihiro, Comput. Mater. Sci. 94 (2014) 35-43.
- [17] J. Ryou, P. Jinwoo, H. Suklyun, Nanoscale Res. Lett. 12 (2017) 445.
- [18] F. Hui, C. Pan, Y. Shi, Y. Ji, E.G. Gutierrez, M. Lanza, Microelectron. Eng. 163 (2016) 119133.
- [19] M.S. Fard, A. Bayat, G. Kamath, J. Mol. Liq. 249 (2018) 1172-1182.
- [20] S. Lin, x. Ye, J. Huang, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 888-895.
- [21] A. Zobelli, C.P. Ewels, A. Glotter, G. Seifert, Phys. Rev. B 75 (2007) 094104.

CHAPITRE II

II

METHODES DE CALCUL

INTRODUCTION

La caractérisation des matériaux est la base de tout développement technologique, elle nous permet de connaître les propriétés électroniques, structurales et magnétiques de toutes les matières qui seront le support de tous les dispositifs électroniques ou magnétiques dans l'industrie moderne et technologique.

Pour ce faire, il nous faut des méthodes de calcul bien spécifiées et adaptées selon les objectifs tracés, en allant de la mécanique classique vers la mécanique quantique.

Parmi ces méthodes ; la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la plus efficace pour l'étude et le calcul des propriétés des matériaux pour avoir des résultats très précis et fiables afin d'identifier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux.

1. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

Tout cristal peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). Au niveau de ces particules les lois fondamentales de la mécanique classique s'avèrent insuffisantes pour expliquer les différentes propriétés physiques avec exactitude. Pour lever cette contrainte, la mécanique quantique s'avère la plus appropriée et dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger (l'équation à plusieurs corps). Cette équation ne se démontre pas, sa validité se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques, qu'elle engendre et les observations expérimentales.

Désignons les coordonnées des électrons par r_1, r_2, \dots et par R_1, R_2, \dots celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où \widehat{H} est l'hamiltonien du cristal, ψ la fonction d'onde du cristal dépendante des coordonnées de toutes les particules qui le composent et E l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien \widehat{H} comprend toutes les formes d'énergie notamment :

- L'énergie cinétique des électrons ($T_{\text{él}}$) et des noyaux (T_{noy})

$$T_{\text{él}} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \quad T_{\text{noy}} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \quad (\text{II.2})$$

m : la masse de l'électron.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck.

∇_i^2 : L'opérateur de Laplace pour le i -ième électron.

- L'énergie d'interaction $V_{\text{él-él}}$ et $V_{\text{noy-noy}}$

$$V_{\text{él-él}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad V_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II. 3})$$

Où $Z_\alpha e$ et $Z_\beta e$ sont les charges des noyaux α et β

- L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons $V_{\text{noy-él}}$

$$V_{\text{noy-él}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II. 4})$$

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$\widehat{H} = T_{\text{él}}(\vec{r}) + T_{\text{noy}}(\vec{R}) + V_{\text{noy-él}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{él-él}}(\vec{r}, \vec{r}) + V_{\text{noy-noy}}(\vec{R}, \vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas d'un simple potentiel carré bidimensionnel ou même d'un atome d'hydrogène, nous pouvons résoudre exactement l'équation de Schrödinger afin d'obtenir la fonction d'onde du système. Nous pouvons alors déterminer les états d'énergie autorisés de la fonction d'onde. Malheureusement, il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N corps. En évidence, nous devons faire appel à certaines approximations pour rendre le problème soluble.

2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Born-Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger [1], appelée aussi approximation adiabatique, qui tient compte de la forte différence entre le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes). Pour des particules aussi rapides que les électrons c'est la position instantanée des noyaux qui compte. Quant aux noyaux, leurs mouvements ne pouvant être affectés que par la position instantanée de chaque électron ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. Bien que la masse du noyau atomique soit largement plus grande que la masse des électrons, on peut considérer le noyau comme fixe. Avec cette approximation le mouvement des électrons peut ainsi être considéré comme découplé du mouvement du noyau, ce qui permet l'élimination de nombreux

termes de l'équation de Schrödinger. En outre, l'hamiltonien ne comportera que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique, le potentiel des électrons, et le troisième terme représente l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [2,3] :

$$\widehat{H} = T_{\text{él}}(\vec{r}) + V_{\text{noy-él}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{él-él}}(\vec{r}, \vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

3. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

Cette méthode utilise le potentiel de Hartree ainsi que les interactions d'échange en forçant l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique. Cela permet de réduire l'énergie de la liaison des atomes en garantissant que les électrons à spin parallèle restent séparés. L'inconvénient de cette théorie est qu'elle néglige les corrélations dans le mouvement entre deux électrons à spin antiparallèles.

La méthode suppose habituellement que la fonction d'onde du système à plusieurs corps peut être approximativement écrite sous la forme d'un déterminant de Slater lorsque les particules sont des fermions.

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde définie par le déterminant de Slater est :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{x}_{11}) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_{1N}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_{N1}) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_{NN}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (\text{II.7})$$

Ou $\psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitales spatiales, $\psi_k(\vec{r})$ est la fonction de spin $\sigma(s)$ [4].

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormés ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde ψ_{HF} et la valeur de l'hamiltonien est donnée par :

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + V_H + V_x \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i -ième électron et l'ensemble des $(N-1)$ électrons qui restent, où j_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree, et K_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock [4].

4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE DFT

La DFT (*Density Functional Theory*) est une méthode initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide. Elle est devenue plus populaire en raison de sa fiabilité dans l'étude des propriétés structurales et électroniques. Un des grands défis est le passage de la fonctionnelle de la fonction d'onde ψ à la fonctionnelle de densité qui se résout à une équation de Schrödinger contenant que l'observable ρ définit dans l'espace. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [5].

4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn concernent tout système constitué d'électrons se déplaçant sous l'effet d'un potentiel externe V_{ext} .

- **Premier théorème de Hohenberg et Kohn**

Ce théorème stipule que si N électrons en interaction se déplacent dans un potentiel externe V_{ext} , l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité. Ainsi, la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour construire l'opérateur de l'Hamiltonien. Cela signifie que toute propriété à l'état fondamental peut être exprimée en terme de densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.

$$E[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

$$= \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr + F_{HK}[\rho(r)]$$

$$\text{Avec : } F_{HK}[\rho(r)] = T_{\text{él}}[\rho(r)] + V_{\text{él-él}}[\rho(r)]$$

- **Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn**

Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamental définie par la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale $\rho_0(r)$ [6] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10})$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer $\rho_0(r)$ sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{II.11})$$

Où μ : est le potentiel chimique

Si on remplace $E[\rho(r)]$ par sa valeur de l'équation on aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.12})$$

Donc $F_{HK}[\rho(r)]$ est définie indépendamment du potentiel externe $V_{ext}(r)$. Cela veut dire que $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle qui dépend uniquement de $\rho(r)$ [6], en conséquence si on calcule $\rho_0(r)$ de l'état fondamental on peut également calculer l'énergie totale du système, mais la forme de cette fonctionnelle n'est pas déterminée par ce théorème qui nécessite de passer à d'autres approximations.

4.2. Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont proposé une approche alternative à la méthode de Hohenberg et Kohn afin de rendre la DFT réalisable. Cette approche stipule que la densité exacte de l'état fondamental peut être écrite comme la densité de l'état fondamental d'un système fictif constitué de plusieurs particules sans interaction. Cela nous donne alors un ensemble d'équations de particules indépendantes qui peuvent être résolues numériquement. Grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, les équations de particules indépendantes possèdent leur propre fonctionnelle d'énergie de l'état fondamental.

L'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est [3] :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.13})$$

Où : T_0 est l'énergie cinétique des électrons non interactifs, V_H est le terme de Hartree d'interaction coulombienne, et V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système.

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie de ce système s'écrit comme suit [3] :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

L'effet de changement du système sur l'énergie cinétique T_0 et l'énergie d'interaction coulombienne V_H est représenté par le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} de Kohn-Sham. Ce terme est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation [3] :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.15})$$

La densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) * \varphi_i(r) \quad (\text{II.16})$$

Où les fonctions d'ondes à une seule particule $\varphi_i(r)$ sont les N solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham comme suit [3] :

$$H_{KS}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.17})$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree V_H et le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} . Il faut donc déterminer la densité électronique qui elle-même dépend de la fonction d'onde [5]. A cet effet, des approximations doivent être introduites.

4.3. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple consiste à supposer que la densité peut être traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme; l'énergie de corrélation d'échange en chaque point du système est la même que celle d'un gaz d'électrons uniforme de même densité. Cette approximation a été introduite à l'origine par Kohn et Sham [7], elle n'est valable que pour une densité qui varie lentement. En utilisant cette approximation, l'énergie de corrélation d'échange pour une densité $\rho(\mathbf{r})$ est donnée par

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.18})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Le potentiel d'échange et de corrélation est alors donné par

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.19})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ peut-être divisée en deux contributions d'échange et de corrélation comme suit [6] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{II.20})$$

La partie d'échange est donnée par la formule de Dirac-Fermi suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.21})$$

4.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de la densité locale LDA en considérant non seulement le gradient de la densité électronique local $\rho(\mathbf{r})$ mais aussi le gradient de cette densité $|\nabla \rho(\mathbf{r})|$, ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA). Symboliquement, cela peut s'écrire comme suit

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})|\nabla \rho(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (\text{II.22})$$

5. PSEUDO POTENTIELS

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence dans une mesure beaucoup plus importante que celle des électrons de cœur étroitement liés. C'est pour cette raison que l'approximation du pseudo potentiel (PP) est introduite. Cette approximation néglige les électrons du noyau et le fort potentiel nucléaire et prend en compte un pseudo potentiel plus faible qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d'onde plutôt que sur les véritables fonctions d'onde de valence. En fait, le pseudo potentiel peut être optimisé de sorte que, dans la pratique, il est même plus faible que le potentiel de noyau gelé. Cette approche est basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [8].

Plusieurs méthodes sont utilisées dans la construction d'un PP. Ces méthodes sont divisées en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme. Mais avant cela un PP se doit de contenir certaines caractéristiques fondamentales, comme le fait d'être additif (contenant la sommation de tous les PP des atomes individuels), transférable (pouvoir utiliser le même PP pour des environnements chimiques différents), il doit être aussi en mesure d'introduire des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur. Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p et d vu que le PP dépend du moment angulaire.

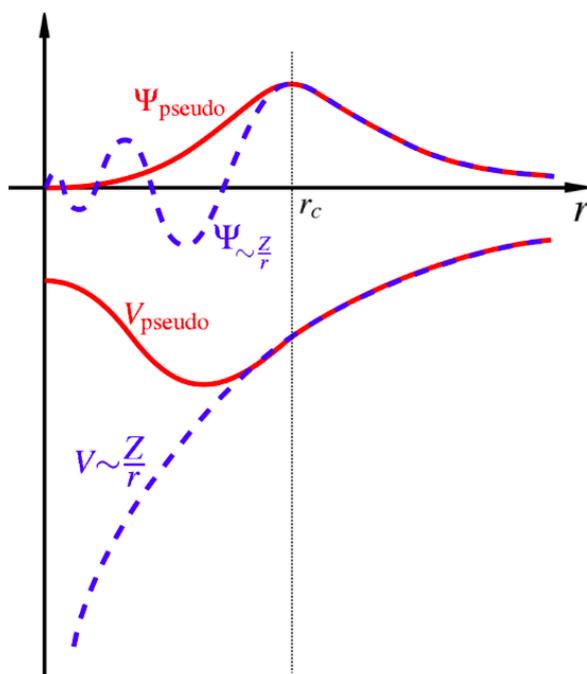


Figure II.1 : Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau (bleu) avec un pseudo potentiel (rouge). Les fonctions d'onde et les potentiels réels et pseudo correspondent au-dessus d'un certain rayon de coupure r_c .

5.1. Pseudo potentiel à norme conservée

Ce pseudo potentiel doit accomplir quatre propriétés :

- ✓ Pour une même configuration atomique, les énergies de valence du pseudo fonction d'onde et de la fonction d'onde tout-électron sont égales.
- ✓ La pseudo-fonction d'onde s'identifie à la fonction d'onde tout électron au-delà d'un rayon de cœur.
- ✓ La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (\text{II.23})$$

Grace au théorème de Gauss, cette propriété garantit que le potentiel électrostatique au-delà de r_c est le même pour les deux distributions de charge. C'est la condition de conservation de la norme.

✓ La dérivée logarithmique des fonctions d'onde est définie par :

$$D(\varepsilon, r) = \frac{\partial \ln \varphi_{n,l}(r)}{\partial \ln(r)} \quad (\text{II.24})$$

En appliquant cette procédure, on aboutit à des potentiels ayant une bonne transférabilité, essentiellement grâce aux deux dernières conditions.

Vu qu'on cherche toujours à minimiser au plus le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence. Les potentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence (fig. II.2).

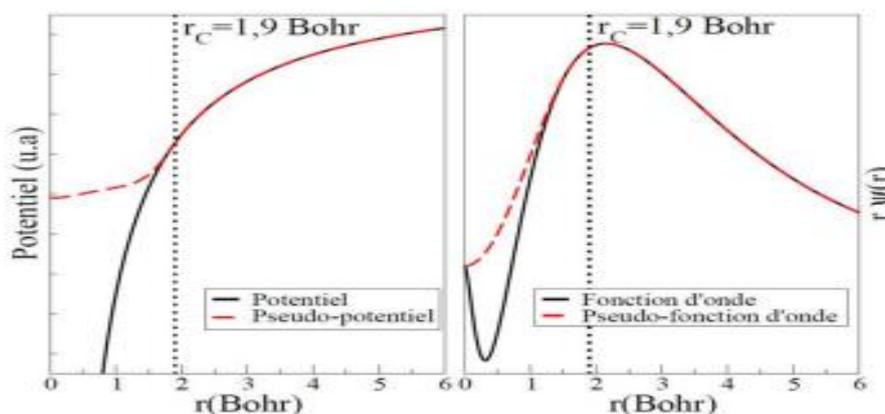


Figure II.2: Pseudo potentiel à norme conservée.

5.2. Pseudos potentiels Ultra soft

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une énergie de coupure E_c et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur. Dans le cadre des pseudos potentiels à norme conservée on ne peut pas donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudo potentiel dur. Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée : le pseudo potentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure.

Pour pallier ce défaut, Vanderbilt a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces, comme l'illustre la figure(II.3).

Le grand avantage des pseudopotentiels ultra soft est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits [9].

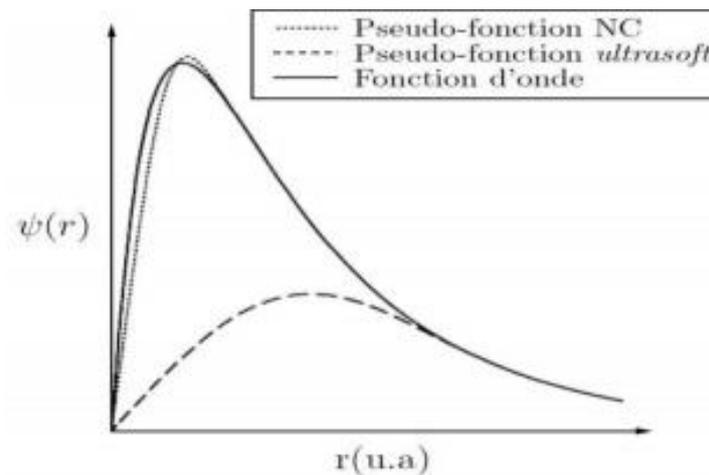


Figure II.3: Application de la méthode de Vanderbilt pour un état 2p de l'oxygène : pour le potentiel ultra soft, la charge intégrée n'est pas conservée.

6. Formalisme PAW

L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante. Cependant, à l'intérieur du cœur, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume. Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause de ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs

d'onde, ce qui défavorise le traitement en ondes planes. On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions d'espace.

Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes. A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne.

7. VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP)

Le code Vasp (Vienna ab initio Simulation Package) [10] est un code de calcul qui vise à développer des algorithmes très efficaces et précis adaptés à la simplification introduite par la DFT et formalisée par l'équation de Kohn-Sham.

Vasp utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes [11] appropriée aux calculs périodiques. Il assure la précision et l'efficacité pour la simulation numérique ab initio.

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont ainsi définies pour un nombre indéfini de k points situés dans la zone de Brillouin, chaque point intervenant dans le potentiel électronique. Pour l'évaluation numérique des intégrales concernant les états occupés de chaque point, le calcul est effectué avec une grille de k points de dimension déterminée.

Pour générer automatiquement cette grille de points k dans le code VASP, la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de manière itérative en séparant l'étape de diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham.

CONCLUSION

Après avoir établi les équations fondamentales de la mécanique quantique, nous avons présenté la méthode qui sera adoptée tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul basée sur le théorème de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, pour le terme d'échange et de corrélation. Elle est réalisée à l'aide d'un code de calcul VASP qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini.

REFERENCES

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen Der Physik*. 389 (1927) 457-484. doi :10.1002/andp.1927389002.
- [2] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, (2004).
- [3] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, (2004).
- [4] K. Ohno, K.Esfarjani Y. Kawazoe. *Computational materials science from Ab Initio to Méthodes de Monte Carlo*, Springer (1999).
- [5] D.S. SHOLI, J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, Wiley (2009).
- [6] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, (1989).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [8] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, *Mag.* 53, p 98 (1994).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 7892-7895.
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
- [11] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*,64(4):1045,1992.

CHAPITRE III

III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Ce chapitre fait l'objet des résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sur les propriétés structurales, optiques, mécaniques, magnétiques et électroniques pour les trois phases du nitrure de bore (BN).

La première partie de ce travail est dédiée à l'étude du BN à l'état pur, et la deuxième à l'étude de l'impact des lacunes sur les propriétés physiques du BN.

1. ETUDE DU NITRURE DE BORE (BN) A L'ETAT PUR

1.1. Détails de calcul

Les calculs effectués au cours de ce travail sont de type ab-initio qui reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode PAW (*Projector Augmented Waves*) implémentée dans le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1, 2]. Les énergies d'interaction d'échange et de corrélation sont évaluées par l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [3]. Ces calculs fournissent entre autre l'énergie totale du système afin de pouvoir prédire les grandeurs physiques qui nous intéressent.

Les configurations électroniques du Bore et de l'Azote ont été prises comme suit :
B : $1S^22S^22p^1$ et **N** : $1S^22S^22p^3$

Le composé BN cristallise dans trois phases différentes :

- La phase zinc blende c-BN (B3) : cette structure est construite sur une base cubique. Les atomes de bore forment un réseau cubique à faces centrées, tandis que les atomes d'azote occupent la moitié des sites interstitiels (tétraédriques) où chaque atome d'azote se situe au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de bore et vice-versa (fig. III.1).

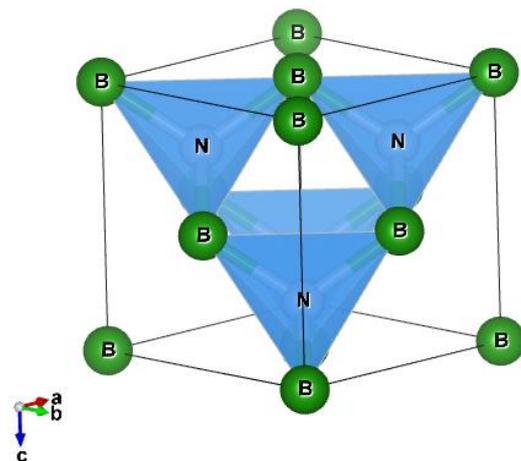


Figure III.1: 1 La phase zinc blende du BN.

Tableau III.1 : Positions atomiques de la phase cubique « zinc blende » du BN.

	Positions		Groupe d'espace
	Bore	Azote	
c-BN	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)	F4̄3m
	(1/2,1/2,0)	(3/4,1/4,3/4)	
	(1/2,0,1/2)	(3/4,3/4,1/4)	
	(0,1/2,1/2)	(1/4,3/4,3/4)	

- la phase hexagonale h-BN : cette structure est construite sur une base hexagonale de groupe ponctuel D6h, groupe d'espace P63/mmc, avec un empilement de feuillets d'hexagones avec une alternance des plans sur une couche ABAB (fig.III.2).

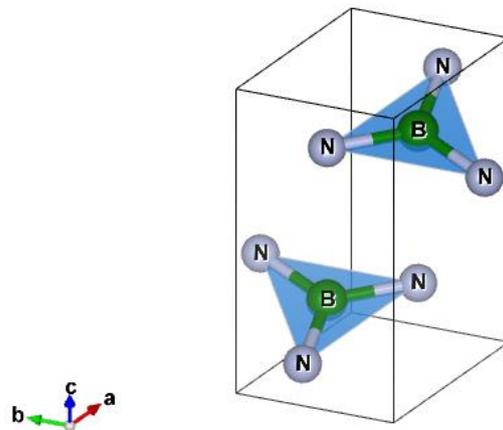


Figure III.2: La phase hexagonale du BN.

Tableau III.2 : Positions atomiques de la phase hexagonale du BN.

	Positions		Groupe d'espace
	Bore	Azote	
h-BN	(1/3, 2/3, 1/4) (2/3, 1/3, 3/4)	(2/3, 1/3, 1/4) (1/3, 2/3, 3/4)	P6 ₃ /mmc

- la phase wurtzite (B4) dans laquelle les atomes de bore sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact en $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$ avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c , et les atomes d'azote occupent la moitié des sites tétraédriques en $(1/3, 2/3, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$ (fig.III.3).

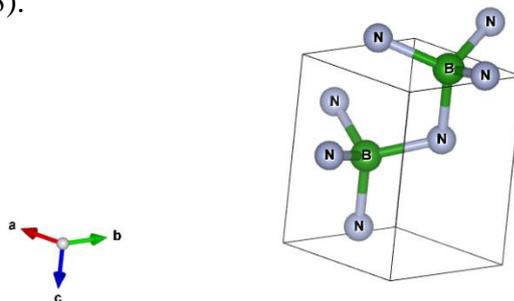


Figure III.3 : la phase wurtzite du BN.

Tableau III.3 : Positions atomiques de la structure wurzite du BN.

	Positions		Groupe d'espace
	Bore	Azote	
w-BN	(0.33, 0.66, 0.0) (0.66, 0.33, 0.5)	(0.33, 0.66, 0.37) (0.66, 0.33, 0.87)	P6 ₃ /mmc

Test de convergence

Avant d'entamer les calculs, un test de convergence est nécessaire pour optimiser la structure et déceler les propriétés physiques. Ce test comprend la convergence des énergies par rapport à l'énergie de coupure (ENCUT) et la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (K-points).

✓ Energie de coupure

Nous avons mentionné précédemment que la résolution de l'équation de Kohn-Sham détermine une série d'ondes planes qui décrivent les fonctions d'ondes du cristal. En effet, lorsque le nombre d'ondes planes est suffisamment grand, les séries d'ondes planes peuvent décrire avec précision n'importe quelle fonction d'un système périodique. Cependant, l'utilisation intensive de ces systèmes implique des moyens informatiques importants. Il est donc nécessaire de limiter le nombre d'ondes planes calculées. Par conséquent, il est important de sélectionner l'énergie en fonction de la précision requise. La figure (III.4-(a)) montre les résultats d'un test de la convergence des énergies de coupure. Ce dernier a été réalisé sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 860 eV. Le critère de convergence a été fixé à 10^{-5} eV.

✓ Nombre de points K

Afin de simplifier les calculs, il est préférable de passer d'un réseau direct vers un réseau réciproque. Ce dernier est une transformée de Fourier de l'espace réel (réseau direct) dans l'espace des vecteurs d'ondes k (réseau réciproque). Le code VASP calcule alors les séries d'ondes planes dans la maille élémentaire du réseau réciproque qui constitue la première zone de Brillouin, c'est-à-dire la transposition dans l'espace réciproque de la maille de Wigner-Seitz. La transformation de Fourier requiert la détermination d'une grille à l'aide d'un ensemble de points k.

Ce test est réalisé selon la méthode de Monkhorst et Pack sur le nombre de K-points qui varie avec l'énergie totale de la structure cristalline. La figure (III.4-(b)) indique que pour des faibles valeurs des points k, l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de la mèche 14×14×14 pour la phase Zinc blende (B3), 14x14x8 pour la phase Wurtzite et la phase hexagonale, l'énergie du système ne varie plus.

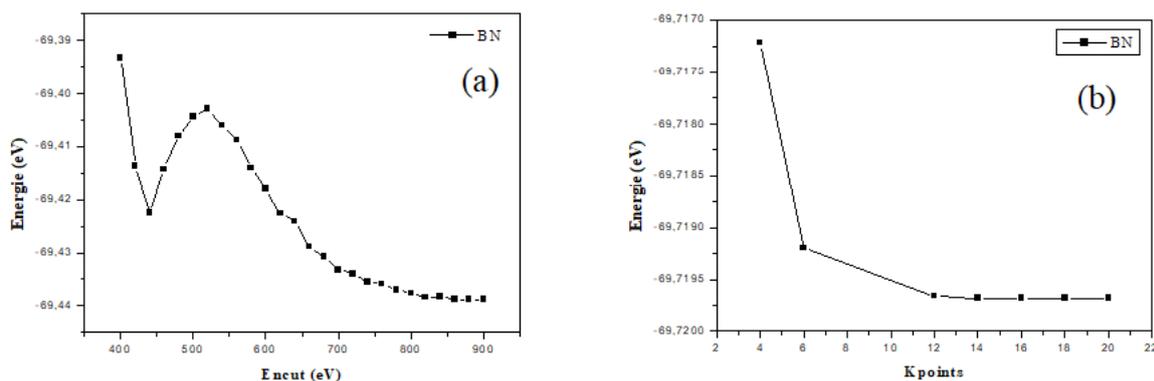


Figure III.4: (a) Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (b) Influence du nombre de K-points sur l'énergie totale.

1.2. Propriétés structurales

1.2.1. Optimisation structurale

Afin d'obtenir les propriétés structurales, nous avons calculé la variation des énergies totales (E_{tot}) en fonction du volume, en ajustant les résultats par l'équation d'état de Murnaghan [4] qui a la forme suivante :

$$E(V) = B_0 V \frac{B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - 1}{B'_0(B'_0 - 1)} + E_0 \quad (\text{III.1})$$

Où B_0 est le module de compressibilité à l'équilibre, V_0 le volume à l'équilibre, V le volume, E_0 l'énergie totale à l'équilibre, et B'_0 la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

L'optimisation structurale se fait par le biais d'un calcul de la variation des énergies en fonction du rapport des paramètres de maille et du volume V (fig.III.5).

Pour la structure zinc-blende : La variation des énergies en fonction des paramètres de maille (a), suffit pour l'optimisation vu que les arêtes sont égales. Cependant, la variation de l'énergie des autres phases se calcule en fonction des paramètres (c/a, a).

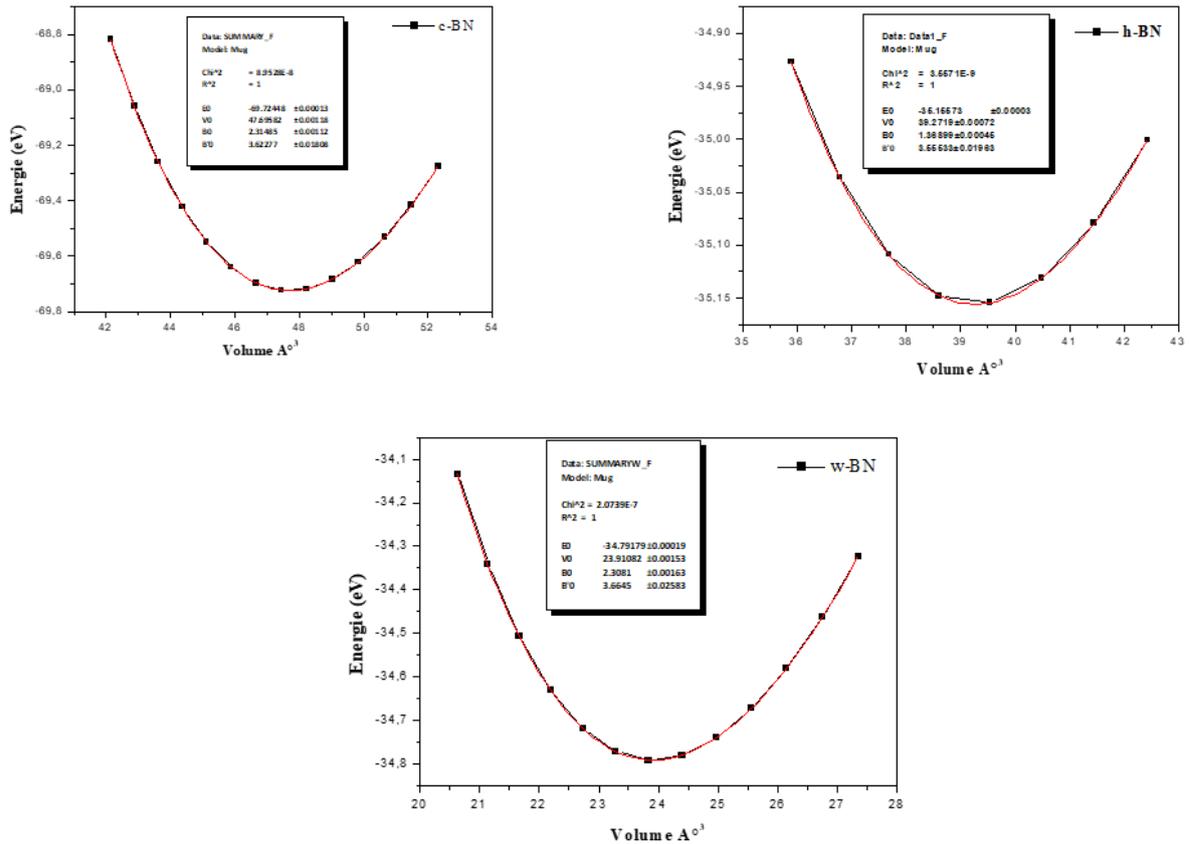


Figure III.5 Variation des énergies totales en fonction du volume pour les trois phases du BN.

Les paramètres de maille des trois phases du BN, le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' calculés avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et comparés avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Les paramètres du réseau a et c/a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , du BN dans la structure Zinc-blinde, hexagonale et Wurtzite.

Composé	Méthode	aeq(Å)	c/aeq	B (GPa)	B'
C-BN	GGA-PBE	3.62 ⁱ	--	370.24 ⁱ	3.62 ⁱ
		3.615 ^[a]		387 ^[b]	3.00 ^[c]
		3.629 ^[d]		371 ^[d]	3.83 ^[d]
h-BN		2.55 ⁱ	2.853 ⁱ	369.296 ⁱ	3.66 ⁱ
		2.504 ^[e]	2.659 ^[e]	36.7 ^[f]	--
		2.519 ^[d]	2.659 ^[d]	238 ^[d]	3.98 ^[d]
w-BN		2.284 ⁱ	1.66 ⁱ	234.88 ⁱ	3.55 ⁱ
		2.553 ^[g]	1.654 ^[g]	--	--
		2.556 ^[d]	1.656 ^[d]	371 ^[d]	3.8 ^[d]

Expt: ^a[5] ^b[6] ^c[7] ^e[8] ^f[9] ^g[10] Theo: ^d[11] ⁱ: Nos résultats

Dans le tableau ci-dessus (tab. III.4), les résultats obtenus sont comparés aux valeurs expérimentales [5-10]. Les valeurs des constantes de réseau sont surestimées par rapport à celles obtenues expérimentalement. Par ailleurs, nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les valeurs théoriques [11], spécifiquement ceux des phases zinc-blinde et hexagonale.

1.2.2. Stabilité structurale

La figure (III.6) présente les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les trois phases (zinc-blende, wurtzite et l'hexagonale). Le calcul a été réalisé pour l'approximation du gradient généralisé avec le potentiel d'échange et de corrélation GGA-PBE. La figure (III.6) indique clairement que la structure la plus stable est la structure hexagonale vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

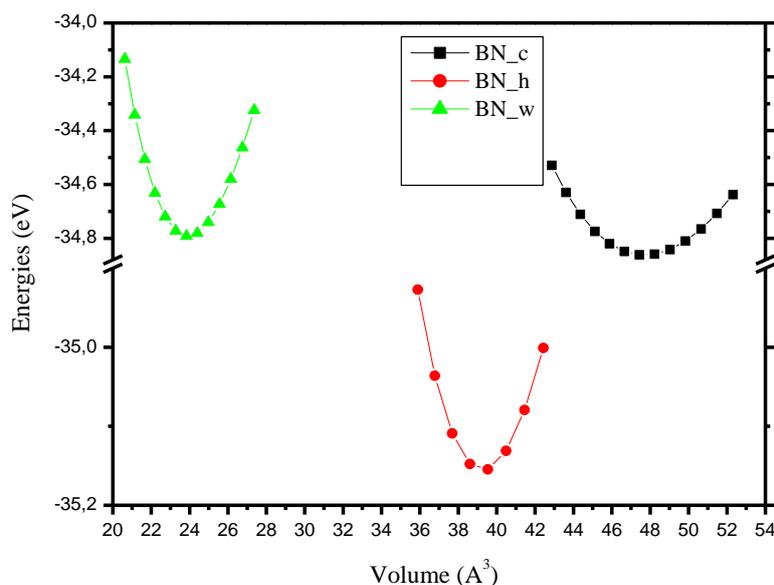


Figure III.6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures, en utilisant la GGA- PBE.

1.2.3. Stabilité énergétique

Les calculs effectués à l'aide du code VASP nous fournissent l'énergie totale d'un système donné. A partir de cette énergie, nous pouvons revenir à la grandeur physique qui nous intéresse. En d'autres termes, dans un processus thermodynamique, les variations d'énergie permettent de revenir à des grandeurs physiques, comme l'énergie de formation.

Pour voir la stabilité énergétique du BN, nous avons calculé les énergies de formation :

$$E_{form}^{BN} = E_{tot}^{BN} - (E_B + E_N) \quad (III.3)$$

Où E_{tot}^{BN} représente l'énergie totale du système et E_B, E_N sont les énergies par atomes de bore et d'azote, respectivement.

Les énergies de formation du BN pur obtenues par la GGA-PBE sont présentées dans le tableau (III.5).

Tableau III.5: Les valeurs des énergies de formation (E_{form}) calculées pour le BN.

Phases	c-BN	h-BN	w-BN
Energies d'équilibre du BN (eV)	-69,72448	-35,15573	-34,79179
Energies de formation (eV/at.)	-0.603	-0.640	-0.596

Nous pouvons constater que les énergies de formation calculées sont négatives pour les trois phases du BN, ce qui signifie leurs stabilités énergétiques. En outre, la plus faible valeur de E_{form} obtenue pour la phase hexagonale montre que cette phase est la plus stable énergétiquement, ceci confirme notre précédente observation (Fig.III.6).

1.3. Propriétés électroniques

1.3.1. Structures de bandes d'énergie

Dans le cadre du présent travail, les structures de bandes électroniques du BN ont été déterminées par un calcul DFT en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Elles sont donc représentées suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.

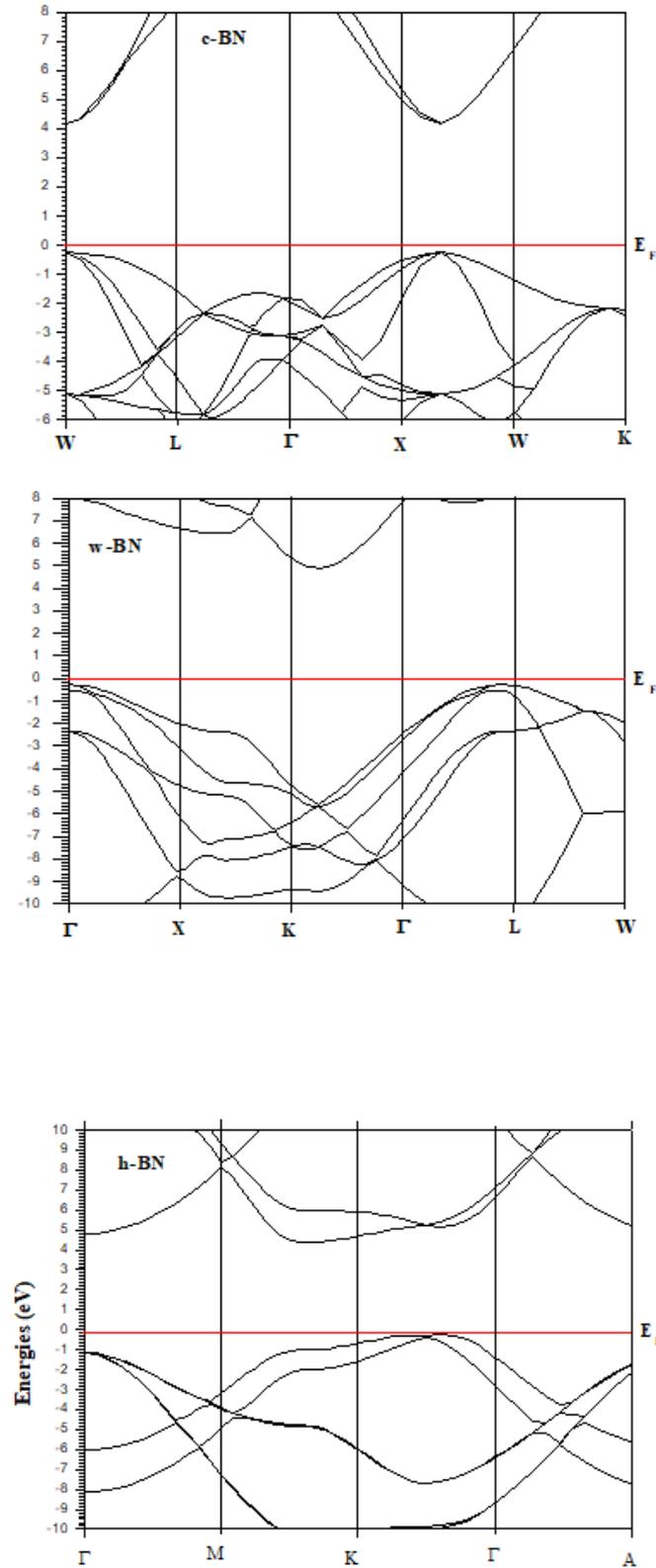


Figure III.7 : Structures de bandes pour les trois phases du BN pur.

D'après la figure (III.7), nous pouvons facilement observer que le BN en phase wurtzite, hexagonale et zinc blende possède un gap indirect au point Γ . L'approximation du gradient généralisé décrit bien l'allure globale de la structure des bandes. Nous constatons alors qu'au travers la méthode de calcul utilisée, on trouve une valeur du gap qui permet de reproduire les propriétés électroniques comparables avec les travaux expérimentaux et théoriques [11, 12]. Dans le cas du c-BN, tous les travaux théoriques prédisent la direction indirecte Γ -X expérimentale de la bande interdite; tandis que la direction indirecte Γ -K et Γ -M de la bande interdite pour les structures w-BN et h-BN, respectivement, dans certaines études théoriques est en contradiction avec l'expérience.

Des calculs théoriques de la structure de bande du h-BN ont été rapportés pour la première fois au début des années 1950, prédisant un gap direct [13]. En 1985, Catellani et al. [14] publient les résultats de calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité locale (LDA). Ils concluent que le gap est indirect proche de 5 eV. Néanmoins, Hedin et al. [15] ont permis de décrire plus précisément la structure de bande du h-BN par la méthode « GW ». D'après ces calculs, le gap est indirect.

Les valeurs des énergies du gap pour les trois phases du BN calculées avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et comparées avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupées dans le tableau (III.6) :

Tableau III.6: Valeurs de l'énergie du gap du BN.

Phases	E_g (eV)	<i>Theo.</i>	<i>Expt.</i>
Hexagonale	5.19	4.25 ^a	5.40 ^b
Wurtzite	4.73	5.23 ^a	--
Zinc blende	4.60	4.45 ^a	6.1 ^b

^a[11] ^b[12]

En comparaison avec les résultats expérimentaux, la différence est essentiellement due à la façon d'approximer le potentiel d'échange-corrélation. Pour cela, nous avons testé la fonctionnelle hybride HSE06 qui permet d'aller au-delà de la GGA-PBE, mais on n'a pas pu reproduire correctement le gap électronique vu qu'on a trouvé des valeurs beaucoup plus surestimées avec la HSE06, c'est pourquoi on s'est contenté d'utiliser uniquement la GGA-PBE. Cette méthode nous a donnée des valeurs du gap légèrement en accord avec celles trouvées antérieurement.

1.3.2. densités d'état (DOS)

Les densités d'états électroniques totales et partielles des trois phases du BN pur projetées entre -20 et 14 eV sont représentées dans la figure (III.8). Elles sont calculées par la méthode GGA-PBE. Le niveau de Fermi est pris comme origine ($E_f=0$) :

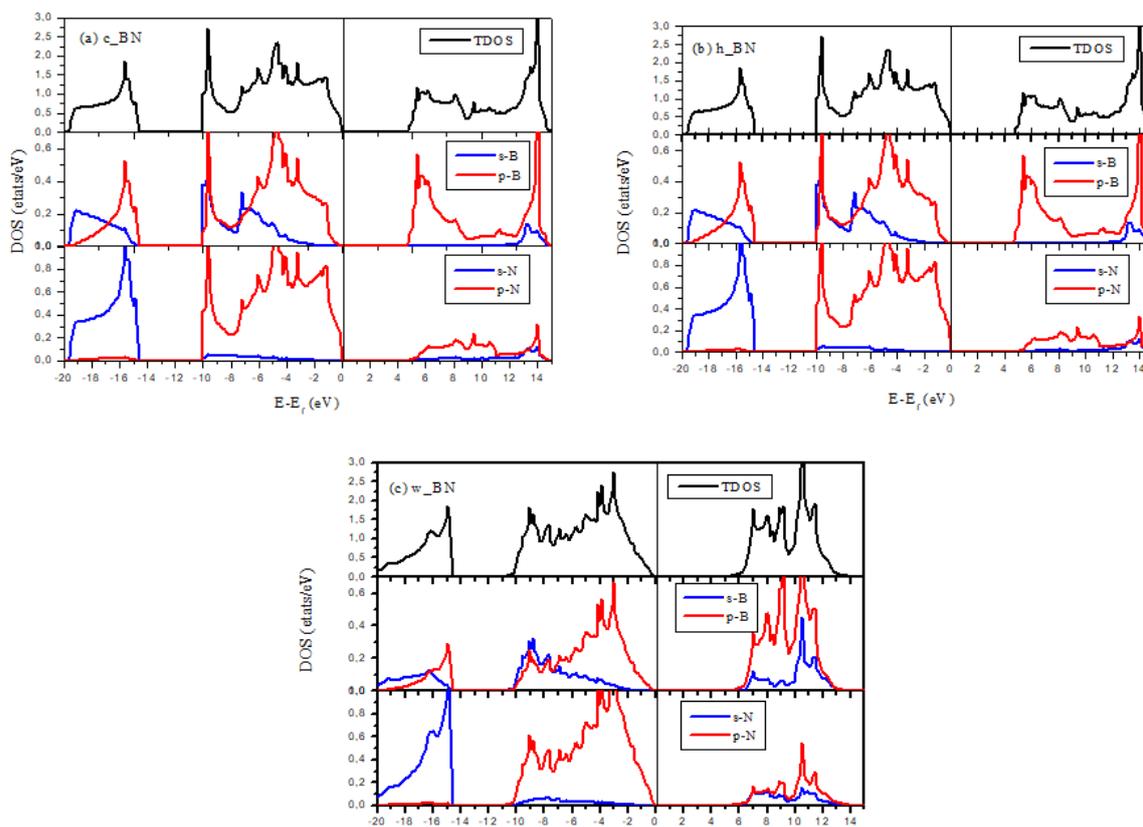


Figure III.8 : Densités d'états totales et partielles des trois phases du BN pur.

Pour les trois phases du BN, on remarque généralement que la densité d'états totale présente deux régions dans la bande de valence :

- Une région profonde comprise entre -20 eV et -15 eV dominée par les états $s-N$ d'azote.
- Le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -5 eV est constitué par les états $p-N$ d'azote.

Ces deux régions sont séparées par une hybridation entre les états $p-N$ et $s-B$ où les états $p-N$, qui forment un pic à environ -9 eV, sont plus localisés. Au niveau de Fermi, la densité d'état est nulle, attestant le caractère semi-conducteur à grand gap de cette classe de matériaux. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états p de Bore ($p-B$).

1.3.3. Densités de charge électronique

Les densités de charges électroniques nous informent d'une manière typique la nature des liaisons et le transfert de charge entre les atomes de B et N. Pour mieux visualiser la nature des liaisons, on a représenté sur la figure(III.9) les contours de la densité de charge de valence projetés sur le plan (111). Ceci met en évidence le partage des charges entre les atomes de bore (B) et les atomes d'azote (N).

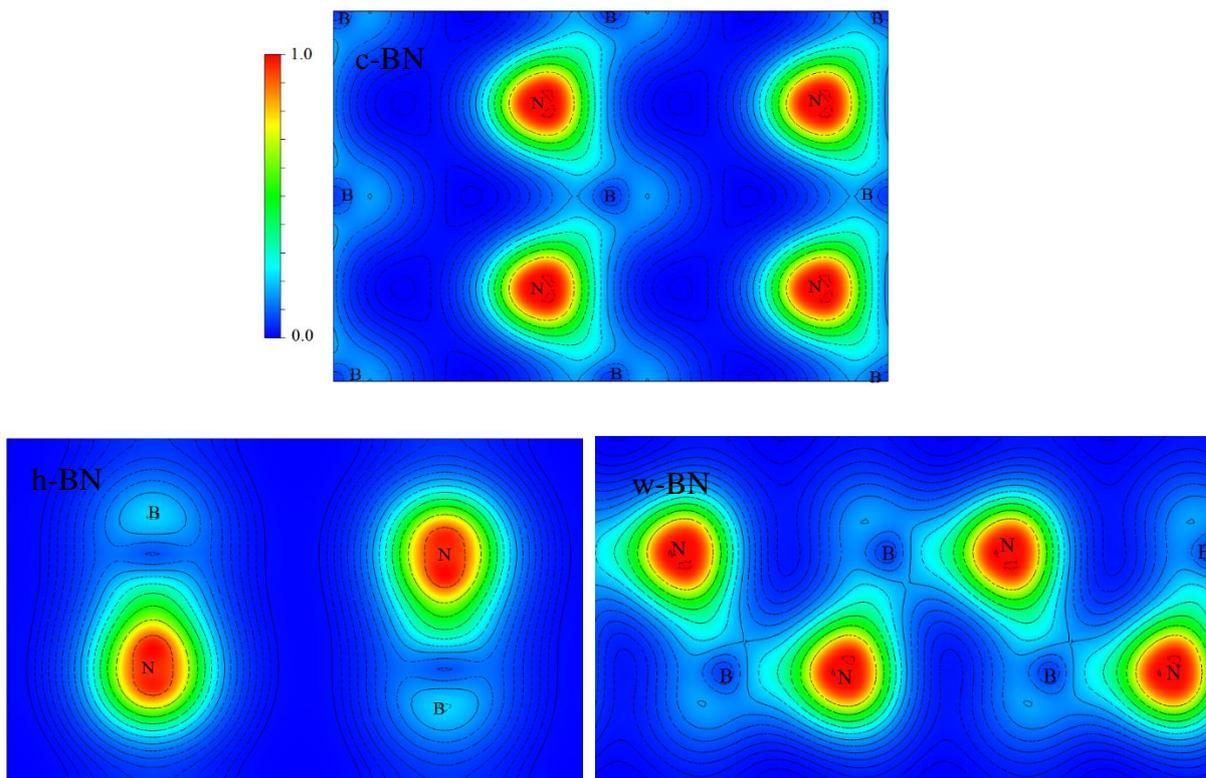


Figure III.9 : Contours de la densité de charge de BN des trois phases dans le plan (111).

Nous pouvons voir d'après la figure (III.9), que les atomes d'azote ont plus d'électrons de cœur qui s'accumulent près du noyau et par conséquent une densité de charge plus élevée au voisinage du noyau. Au contraire, les atomes de bore ont une densité de charge très faible. La grande différence d'électronégativité entre N et B résulte en un transfert de charge des atomes de N vers les atomes de B. Cette figure indique clairement la liaison covalente de caractère ionique fort. La distribution plus ou moins homogène de la charge entre les atomes de N reflétant par une accumulation excessive de charges directionnelles des liaisons; suggère par

ailleurs, un degré très élevé d'une liaison covalente polaire entre eux dans la structure zinc blende et wurtzite.

1.4. Propriétés optiques

Théoriquement, l'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui contient deux composantes :

- Partie imaginaire reliée à l'absorption optique.
- Partie réelle relié à la dissipation.

Le coefficient d'absorption peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$. On rappelle que l'absorption de la lumière par un milieu est définie comme étant un processus dans lequel l'énergie des photons est absorbée par la matière, via des électrons.

La réflectivité est la proportion d'énergie électromagnétique réfléchié à la surface d'un matériau ayant une épaisseur. Elle est un cas particulier de la réflectance qui sert surtout à étudier le rapport entre la lumière incidente et réfléchié.

Les spectres d'absorption et de la réflectivité optique du BN pur cristallisant dans les trois phases calculés en fonction des longueurs d'ondes dans une gamme spectrale comprise entre 100nm et 900nm sont présentés dans les figures (III.10 et III.11), respectivement.

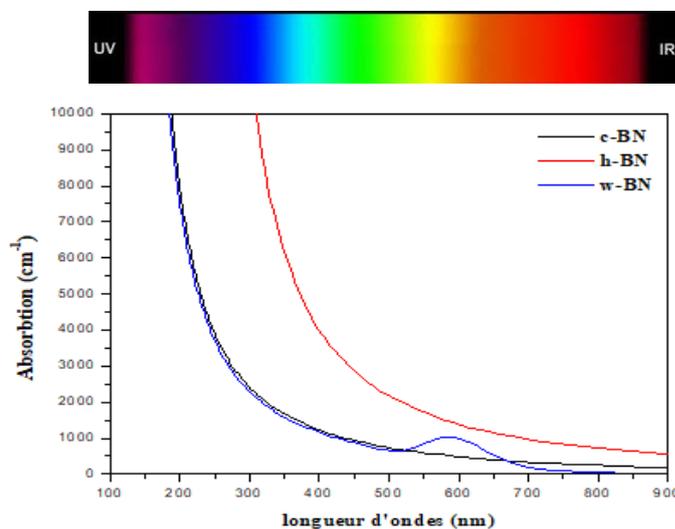


Figure III.10: Le coefficient d'absorption du BN pur en fonction des longueurs d'ondes.

D'après la figure (III.10), nous remarquons que l'absorption schématisée dans le domaine ultraviolet est plus importante, cela nous permet de dire que le BN est un bon absorbeur des UV, particulièrement le h-BN. Par ailleurs, une très faible absorption est dénotée dans la région visible et proche infrarouge, ce qui implique que le matériau est transparent dans cette gamme spectrale. La transparence du BN cristallisant dans la phase zinc blende et wurzite est nettement meilleure que celle du h-BN.

Du point de vue théorique, les calculs de Arnaud et al. [16] et Wirtz et al. [17] s'accordent sur la présence de deux excitons doublement dégénérés aux alentours de 200 nm pour la structure zinc blende et wurzite et 300 nm pour la structure hexagonale (Figure III.10). L'un présente une grande force d'oscillateur (et donc un fort coefficient d'absorption), il est appelé exciton "brillant" (*Bright exciton*). Le second, un peu plus bas en énergie, présente une force d'oscillateur nulle et ne peut être, en principe, détecté en optique, il est appelé exciton noir (*Dark exciton*). Nous observons alors une brusque diminution de l'absorption à partir de l'exciton brillant. Ceci est confirmé par l'étude de la réflectivité (Figure III.11). Ces résultats viennent confirmer ceux publiés bien avant par Zunger et al. [18] réalisés sur une poudre de qualité certainement inférieure, qui indiquaient déjà une forte absorption maximum aux alentours de 200 nm (6.2 eV) avec un coefficient d'absorption de $4-5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. L'origine du signal d'absorption n'est à l'heure actuelle pas complètement élucidée, elle a été attribuée à l'exciton brillant du h-BN à partir des calculs théoriques cités plus haut.

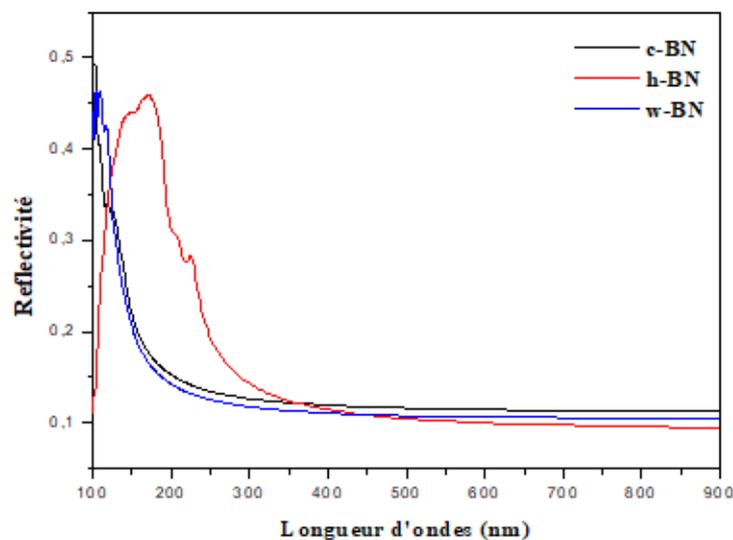


Figure III.11 : La réflectivité du BN pur en fonction des longueurs d'ondes.

1.5. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement d'un matériau lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes mécaniques. Sous l'action des contraintes, certains matériaux vont se déformer, tandis que d'autres peuvent résister aux chocs extérieurs. Comprendre les propriétés mécaniques des matériaux est essentiel pour la conception et la fabrication des dispositifs.

Afin de déterminer la stabilité d'un matériau et de bien cerner son utilité, il est nécessaire de connaître ses constantes élastiques, le tableau suivant représente les constantes élastiques que nous avons calculées pour les trois phases du BN.

Tableau III.7: Constantes élastiques du BN.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)
c-BN	789.23	178.08	--	--	447.75
	820 ^a	190 ^a			480 ^a
	834 ^b	189.5 ^b			494.7 ^b
w-BN	947.28	144.24	65.69	1021.804	401.07
h-BN	1391.40	589.71	8.74	56.17	307.42

Expt^a[19]

Theo^b[20]

Les paramètres élastiques illustrés dans le tableau ci-dessus nous permettent de déterminer la réponse d'un cristal à des forces extérieures. On peut ainsi déterminer le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson. Les valeurs de ces paramètres élastiques nous fournissent également des informations précieuses sur les caractéristiques de la liaison entre les plans atomiques adjacentes et le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle.

Avant de déterminer les propriétés mécaniques du c-BN nous devons nous assurer que le composé est mécaniquement stable, cela revient à vérifier les conditions suivantes :

- Structure cubique :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11} \quad \text{III.4}$$

- Structure hexagonale et/ou wurtzite :

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{12} + C_{33}) > 0, (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13} \quad \text{III.5}$$

A partir du tableau (III.7), nous pouvons constater que les constantes élastiques des structures zinc blende, hexagonale et wurtzite satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [23], indiquant que les phases du BN pur sont mécaniquement stables.

Il est à noter que les constantes élastiques calculées pour les phases hexagonales et wurtzite du BN n'ont pas fait l'objet de mesures expérimentales ou théoriques préalables, à notre connaissance (tableau III.7).

- Modules de compression B et de cisaillement G :

Pour une structure poly-cristalline, le module de compression B peut être calculé en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill notée VRH. Les équations de Voigt (V) [21] et Reuss (R) [22] déterminent les relations existantes entre les modules de compressibilité, de cisaillement et les constantes élastiques (Voigt) et (Reuss). L'approximation Voigt stipule que la contrainte à l'échelle atomique est égale à la contrainte macroscopique tandis que l'approximation de Reuss stipule que la déformation à cette échelle est égale à la déformation macroscopique. Les équations de Voigt et Reuss sont les suivantes :

- Pour la structure cubique :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{III.6}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{III.7}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad \text{III.8}$$

Ainsi, le module de cisaillement est obtenu à l'aide des deux dernières équations :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{III.9}$$

L'estimation du module de Young (E), et le coefficient de Poisson (ν) est obtenue par la substitution des valeurs appropriées de B et G, le facteur d'Anisotropie A peut-être aussi déterminé par les constantes élastiques :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{III.10}$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III.11}$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III.12}$$

- Pour la structure hexagonale et wurtzite :

$$B = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right] \quad \text{III.13}$$

$$G = \left\{ C_{44} \left[\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})}{2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad \text{III.14}$$

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2](C_{11} - C_{12})}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad \text{III.15}$$

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad \text{III.16}$$

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad \text{III.17}$$

Afin de calculer les propriétés mécaniques, nous avons exécuté un script dans lequel nous avons implémenté toutes les lois précédentes (Annexes A et B).

Le module de compression (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) ainsi que l'anisotropie (A) calculées après avoir exécuté les programmes pour les trois phases du BN sont représentées dans le tableau (III.8).

Tableau III.8: Propriétés mécaniques du BN.

	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A	B/G
c-BN	381,79	384,18	863,07	0,12	1,48	0,99
h-BN	450,37	328,5	1141,01	0,42	1,3	1,37
w-BN	385,29	401,18	922,26	0,14	1	0,96

Le module d'élasticité isostatique (module de compression) est une constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau soumis à une compression. Le module d'élasticité transversale (module de cisaillement) est une grandeur physique qui caractérise les

déformations causées par les efforts de glissements. En mécanique, on admet qu'un matériau très dur possède généralement un module de compression faible avec un module de cisaillement plus grand. Notre investigation indique bien la dureté élevée du BN cristallisant dans la phase zinc blende et wurtzite. En revanche, la phase hexagonale est plus rigide vu que son module de Young (E) est plus élevé. Pour le composé BN, quand il cristallise dans la structure wurtzite, son facteur d'anisotropie est de l'ordre d'unité; signifiant ainsi que l'élasticité de ce composé est parfaitement isotrope. Il est évident que le facteur d'anisotropie est plus élevé dans le cas de la structure hexagonale et wurzite, ce qui signifie que ces deux phases sont caractérisées par une forte anisotropie; en comparaison avec celle du w-BN. D'autre part, le coefficient de Poisson (ν) est utilisé pour quantifier la stabilité des matériaux par rapport au cisaillement. Il s'agit d'un critère de plasticité qui varie entre -1 à 0.5. Plus le coefficient de poisson est élevé, plus le matériau possède une plasticité parfaite. Ceci met en évidence que le BN cristallisant particulièrement dans la structure zinc blende, qui est analogue au diamant, est une céramique réfractaire semi-conductrice ultra-dure (tableau III.8).

2. ETUDE DE L'IMPACT DES LACUNES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DU BN :

2.1. Propriétés structurales

2.1.1. Stabilité structurale

Afin de voir l'impact des lacunes de Bore et d'Azote sur les propriétés physiques du BN. Nous avons utilisé la technique de la supercellule $1 \times 1 \times 2$ pour la structure zinc blende et $2 \times 2 \times 1$ pour la structure hexagonale et wurtzite contenant 16 atomes. Ici, nous avons examiné l'effet de quatre configurations dans les structures zinc blende, hexagonale ainsi que la wurtzite du BN : ν -1B, ν -1N, ν -2B et ν -2N (figs. III.12, III.13 et III.14).

Les paramètres de structure du BN ont été évalués en adoptant la même démarche que pour le BN pur en utilisant l'approximation du gradient généralisé (PBE) pour définir les termes d'énergie d'échange et corrélation E_{XC} , sachant que l'énergie de coupure E_{cut} a été optimisée à 860 eV.

Nous avons utilisé des grilles de points spéciaux (14x14x7) pour la structure zinc blende et une grille de (7x7x8) pour les structures hexagonales et la wurtzites du BN. Le critère de convergence de l'énergie a été toujours fixé à 10^{-5} eV.

Les structures schématisques des super-cellules du BN avec les lacunes après la relaxation des positions atomiques et du volume sont représentées dans les figures (III.12, III.13 et III.14), les paramètres de réseaux optimisés sont donnés dans le tableau (III.9).

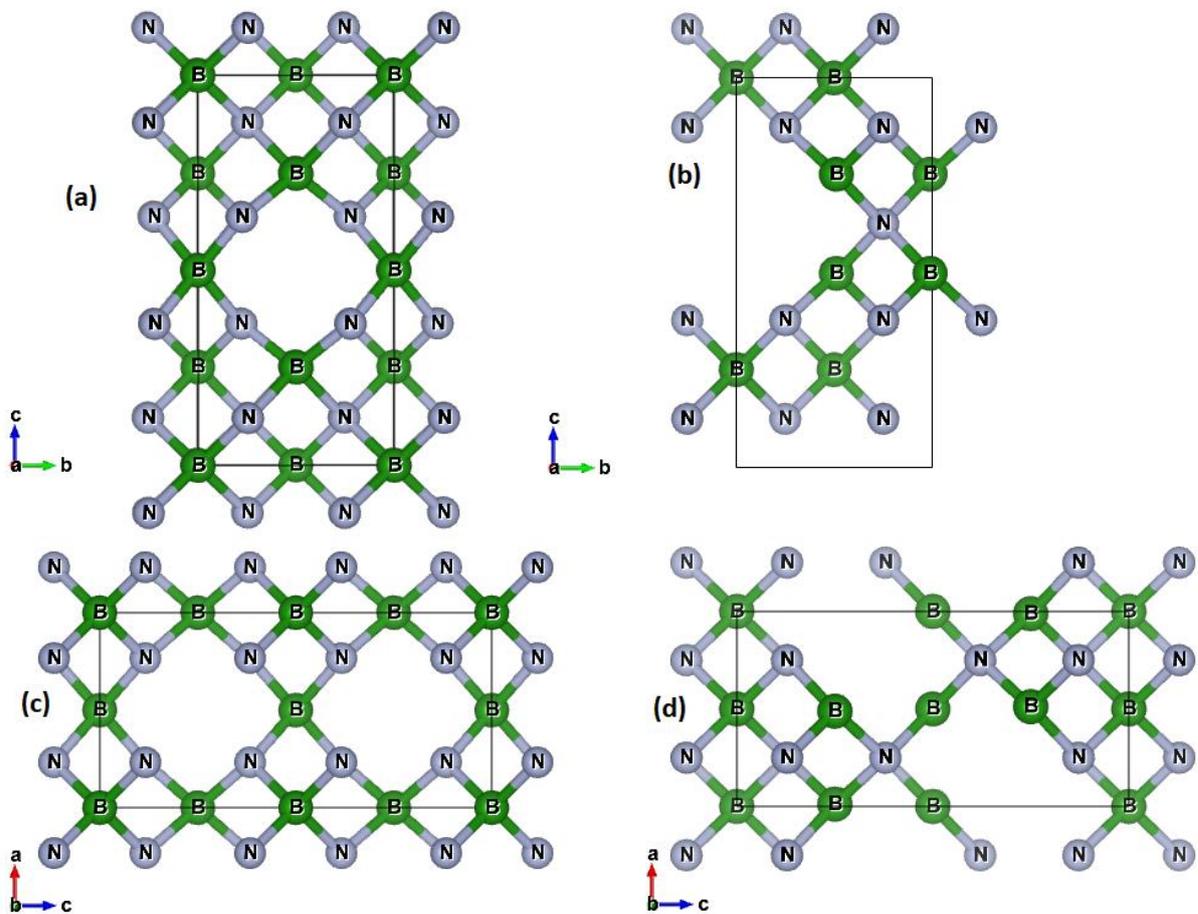


Figure III.12 : Représentation des structures zinc blende, (a) v-1B, (b) v-1N, (c) v-2B, (d) v-2N

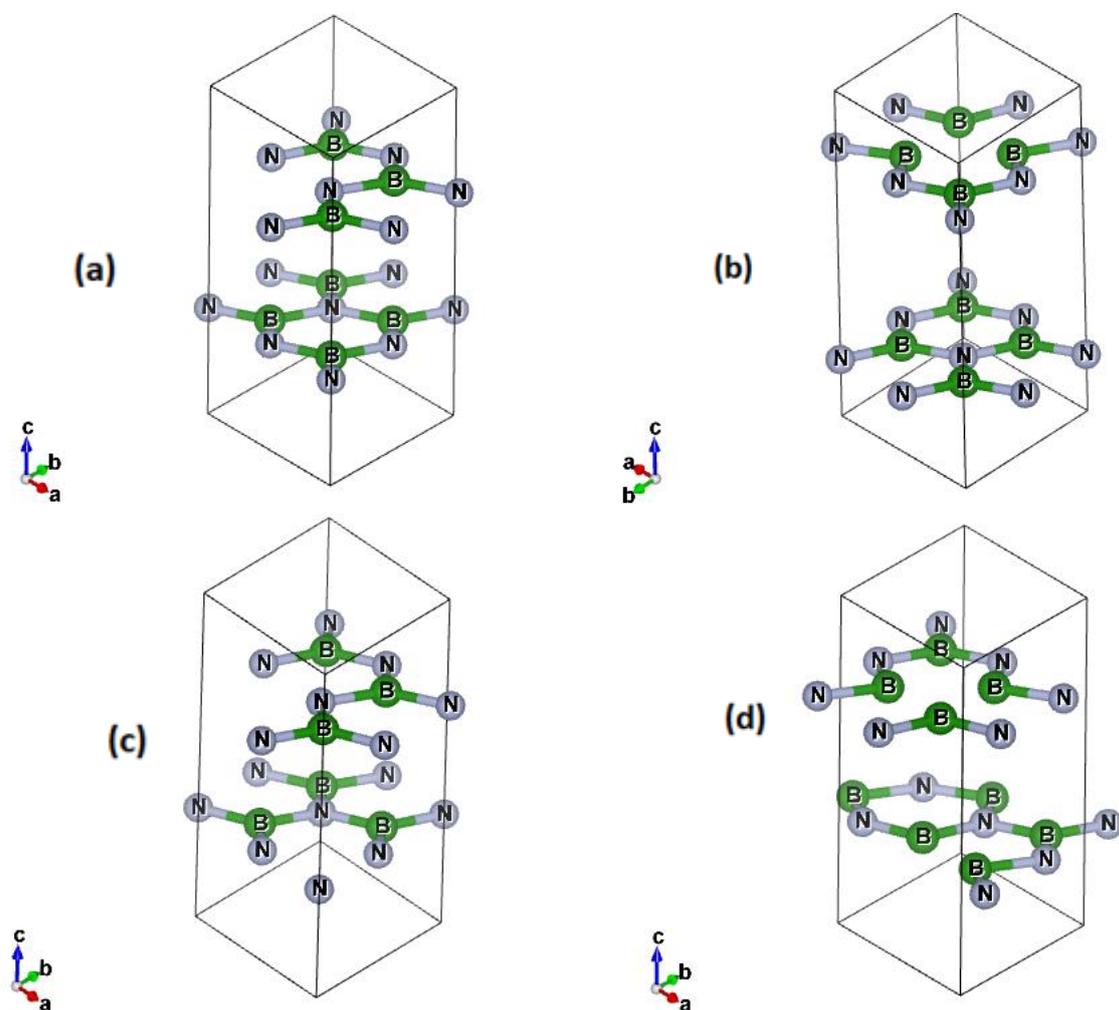


Figure III.13 : Représentation des structures hexagonales, (a) v-1B, (b) v-1N, (c) v-2B, (d) v-2N

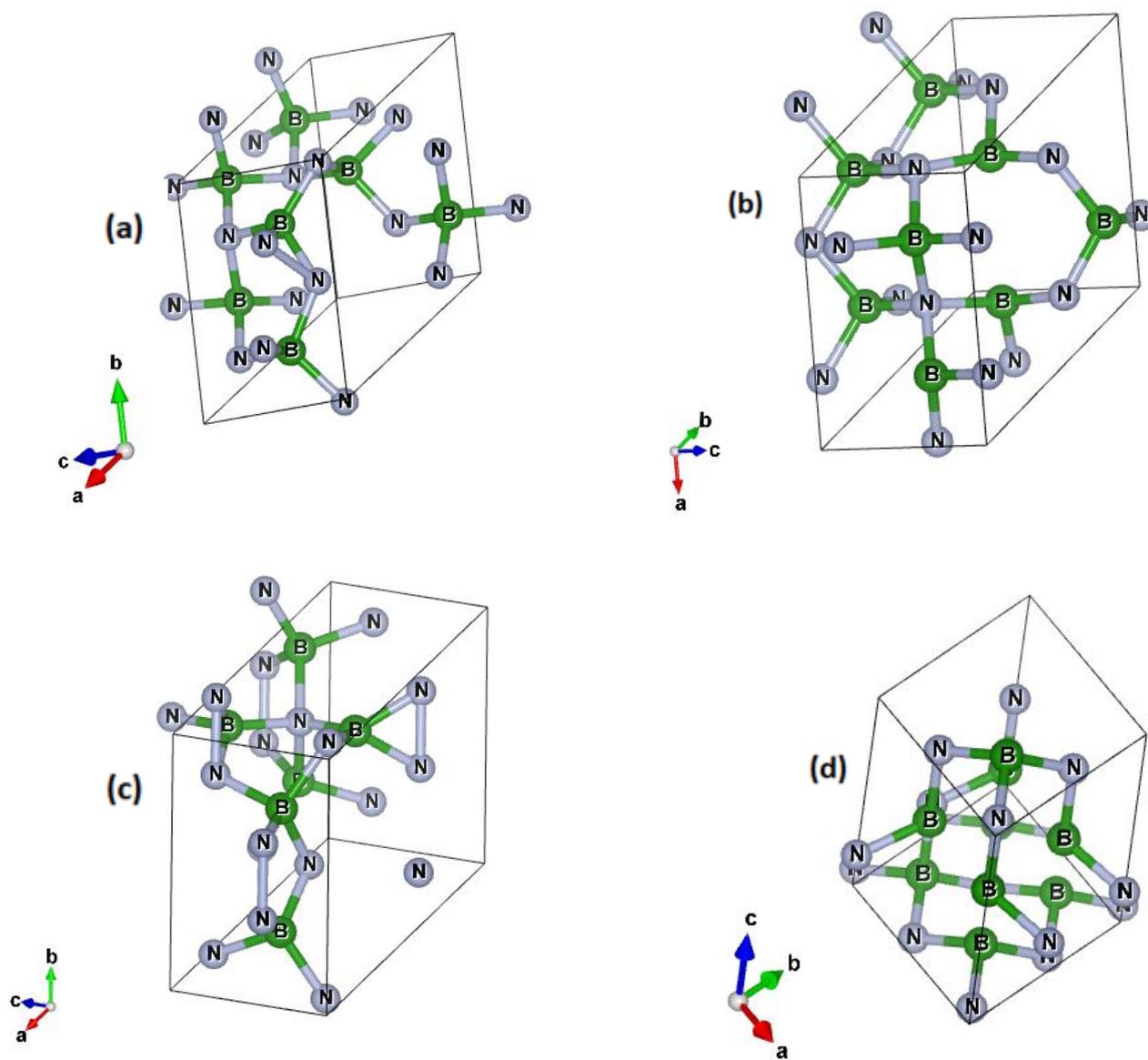


Figure III.14- Représentation des structures wurtzite, (a) v-1B, (b) v-1N, (c) v-2B, (d) v-2N

Tableau III.9: Paramètres de maille des systèmes du BN avec les lacunes.

Phases	c-BN				h-BN				w-BN			
Lacunes	ν -1B	ν -1N	ν -2B	ν -2N	ν -1B	ν -1N	ν -2B	ν -2N	ν -1B	ν -1N	ν -2B	ν -2N
Paramètres de maille												
a (Å)	3.619	3.619	3.619	3.619	2.49	2.49	2.45	2.38	2.57	2.55	2.56	2.52
b (Å)	3.619	3.619	3.619	3.619	2.49	2.49	2.45	2.38	2.57	2.55	2.56	2.52
c (Å)	3.619	3.619	3.619	3.619	7.1	7.1	7	6.8	4.27	4.23	4.25	4.19
Distance des liaisons (Å)	1.52	1.53	1.55	1.52	1.42	1.43	1.46	1.46	1.53	1.55	1.55	1.56

D'après les résultats mentionnés dans le tableau (III.9), on remarque un changement dans les paramètres du réseau des systèmes avec les lacunes par rapport à ceux du système pur, particulièrement dans le cas du h-BN et w-BN. Cela est dû au fait que les distances des liaisons des systèmes contenant les lacunes de B et/ou N sont inférieures avec celle du BN pur, notamment les liaisons de la structure B—N hexagonal (1.47 Å), B—N wurtzite et zinc blende (1.56 Å). Par conséquent, la présence des défauts intrinsèques provoquent des contraintes uniaxiales dans le réseau du BN.

2.1.2. Stabilité énergétique

Afin d'étudier l'effet des lacunes sur la stabilité énergétique des systèmes étudiés dans le présent travail, on a calculé les énergies de formation du BN selon les formules suivantes :

$$E_f = E_{tot}(BN\nu) + E_{B \text{ ou } N} - E_{tot}(BN)$$

Où : ν représente les lacunes. $E_{tot}(BN\nu)$ et $E_{tot}(BN)$ sont les énergies totales du BN avec et sans lacunes. $E_{B \text{ ou } N}$ sont respectivement la moyenne de l'énergie totale du B ou N.

Tableau III.10: Energies de formation obtenue par GGA-PBE du BN avec les lacunes.

Lacunes	v-1B	v-1N	v-2B	v-2N
Phase		c-BN		
Energie d'équilibre du BN (eV)	-125,38851	-123,70046	-111,43806	-109,21121
Energie de formation	-0.74	-0.74	-0.29	-0.35
Phase		h-BN		
Energie d'équilibre du BN (eV)	-123.840961	-123.7442	-107.25022	-108.49502
Energie de formation	-0.64	-0.74	-0.03	-0.31
Phase		w-BN		
Energie d'équilibre du BN (eV)	-125.59759	-123.68926	-113.16414	109.04878
Energie de formation	-0.75	-0.74	-0.39	-0.34

On remarque que les valeurs de E_{form} pour le nitrure de bore en présence d'une lacune de B et/ou N dans les conditions ordinaires sont inférieurs à celles obtenues dans le cas du BN pur ainsi qu'en présence de deux lacunes de B et/ou N. Cela implique que la création d'une lacune de B et/ou N est plus favorable dans des conditions ordinaires, indiquant que les lacunes de B et/ou N stabilisent fortement le nitrure de bore.

2.2. Propriétés électroniques

2.2.1. Densités de charge électronique

Les figures (III.15, III.16 et III.17) représentent les contours de la densité de charge électronique des trois phases du nitrure de bore en présence des lacunes de B et/ou N.

Les figures (III.15, III.16 et III.17) présentent la distribution de charge dans le BN avec des lacunes dans le plan (111), (011) pour les structures zinc blende, hexagonale et wurtzite ; on

remarque une concentration de charge autour des lacunes plus importante indiquant la présence d'une liaison covalente de caractère ionique entre B et N.

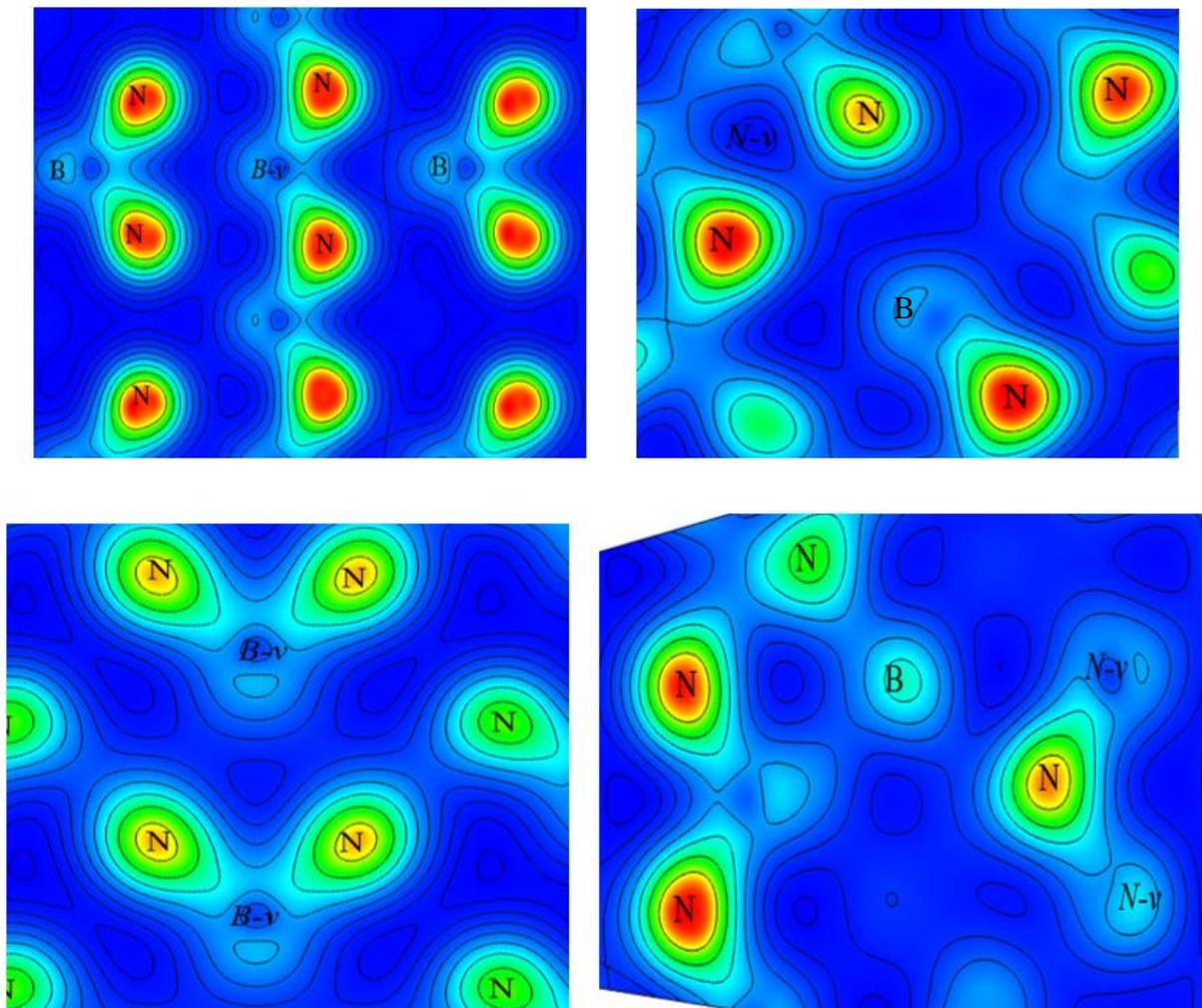


Figure III.15 : Contours de la densité de charge du BN cristallisant dans la phase zinc blende dans le plan (111).

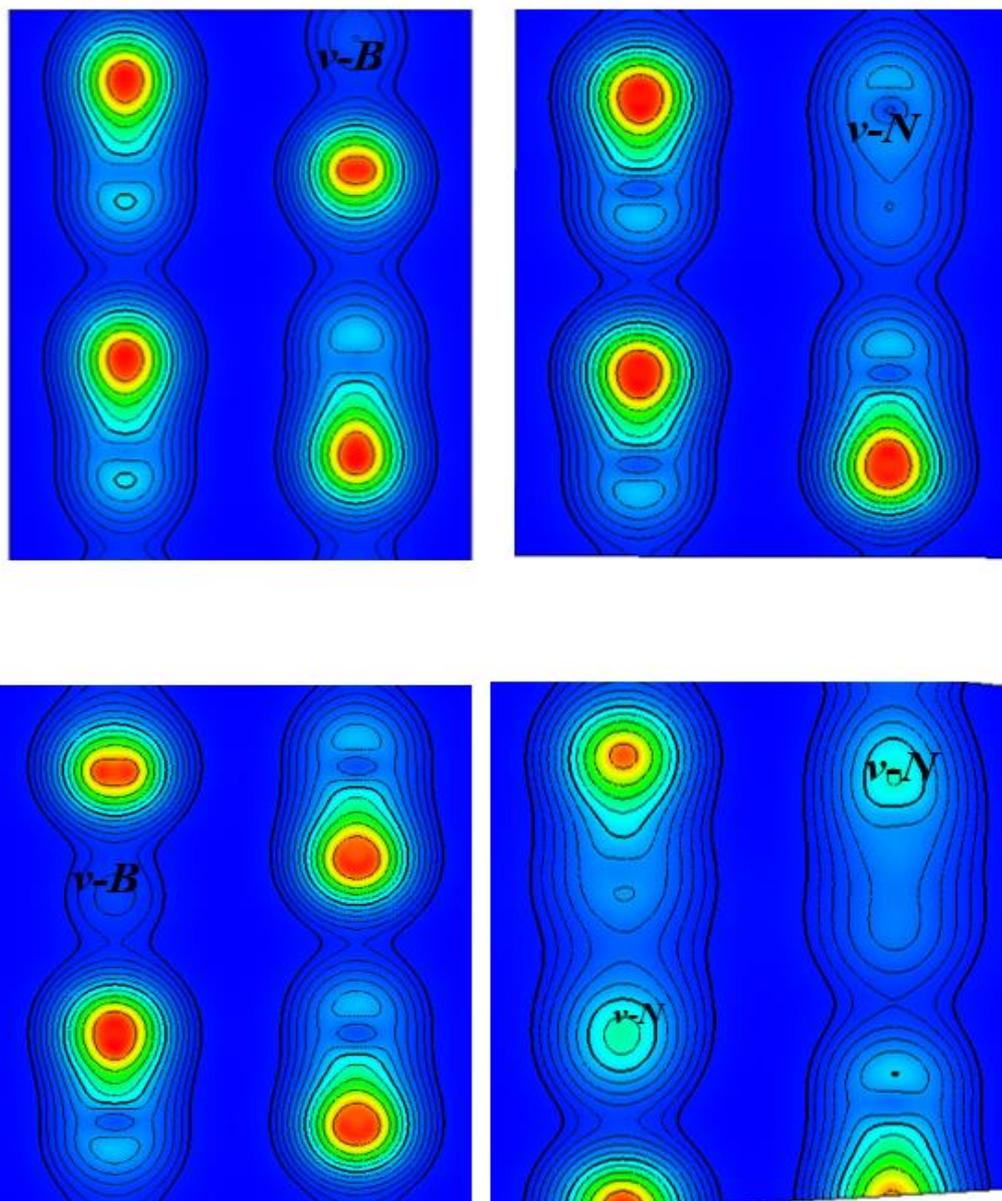


Figure III.16 : Contours de la densité de charge du BN cristallisant dans la phase hexagonale dans le plan (011).

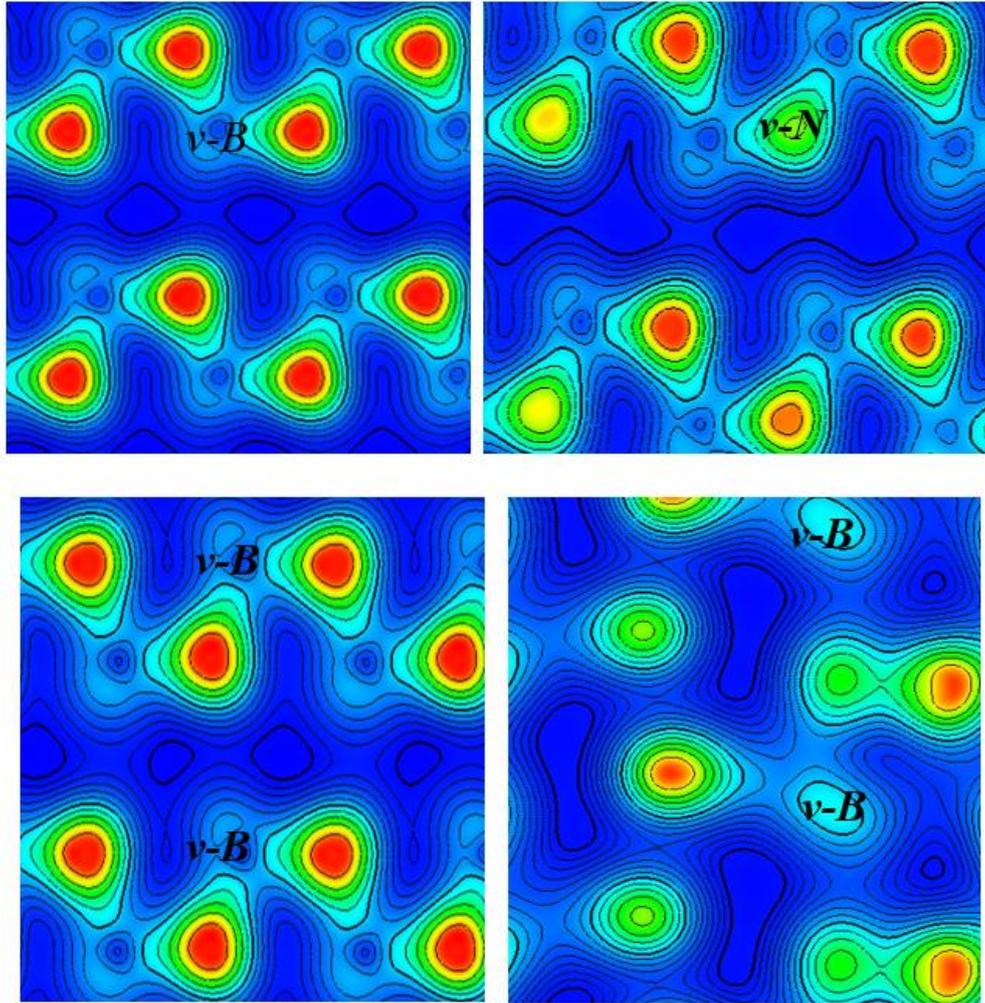


Figure III.17 : Contours de la densité de charge du BN cristallisant dans phase wurtzite dans le plan (011).

2.2.2. Les densités d'états (DOS)

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles du BN cristallisant dans les trois phases en présence des lacunes de B et/ou N sont présentées dans les figures (III.18, III.19 et III.20). Pour l'ensemble des configurations, le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

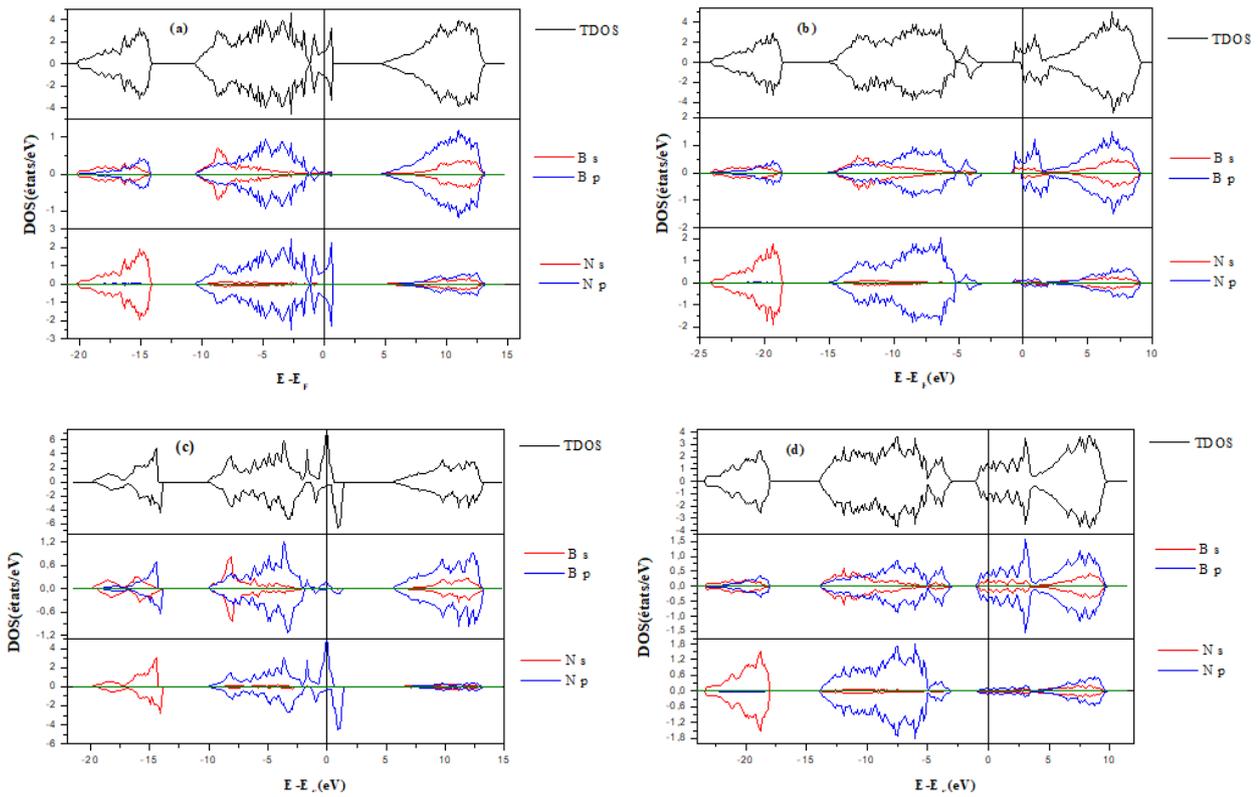


Figure III.18 : Densités d'états pour la structure zinc blende *c*-BN en présence de lacunes.

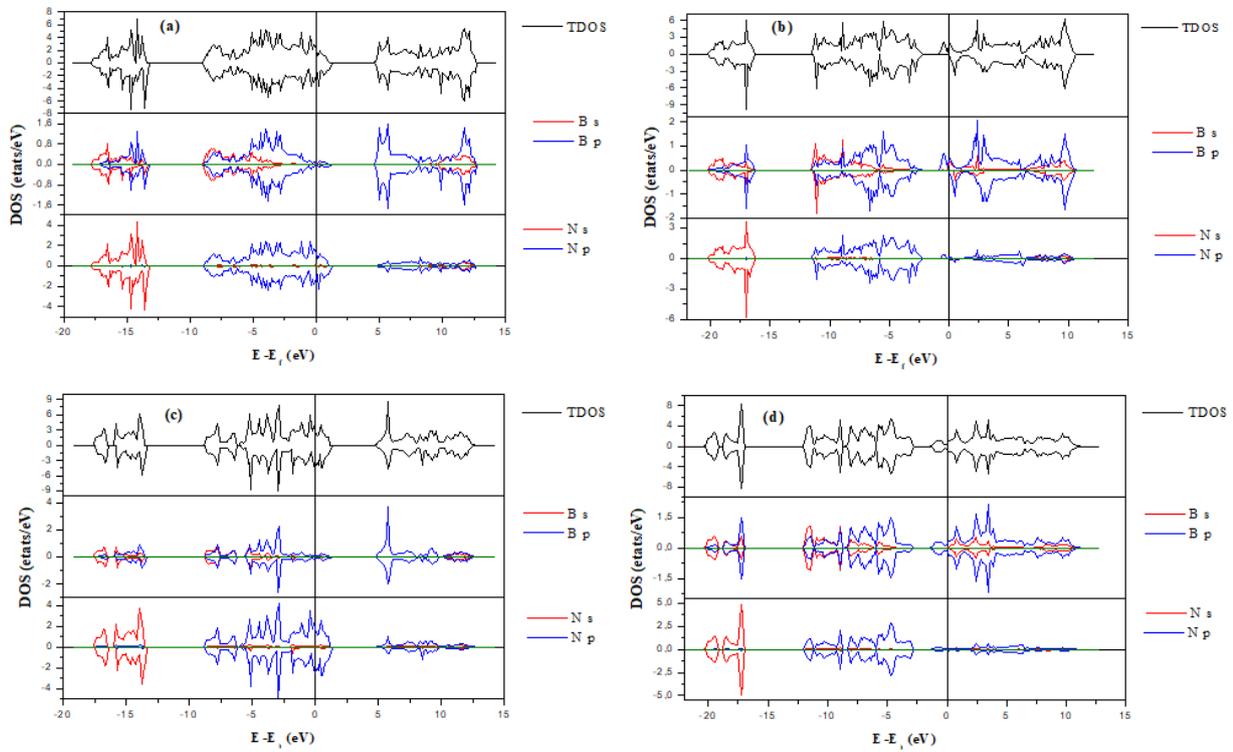


Figure III.19 : Densités d'états pour la structure hexagonale *h*-BN en présence de lacunes.

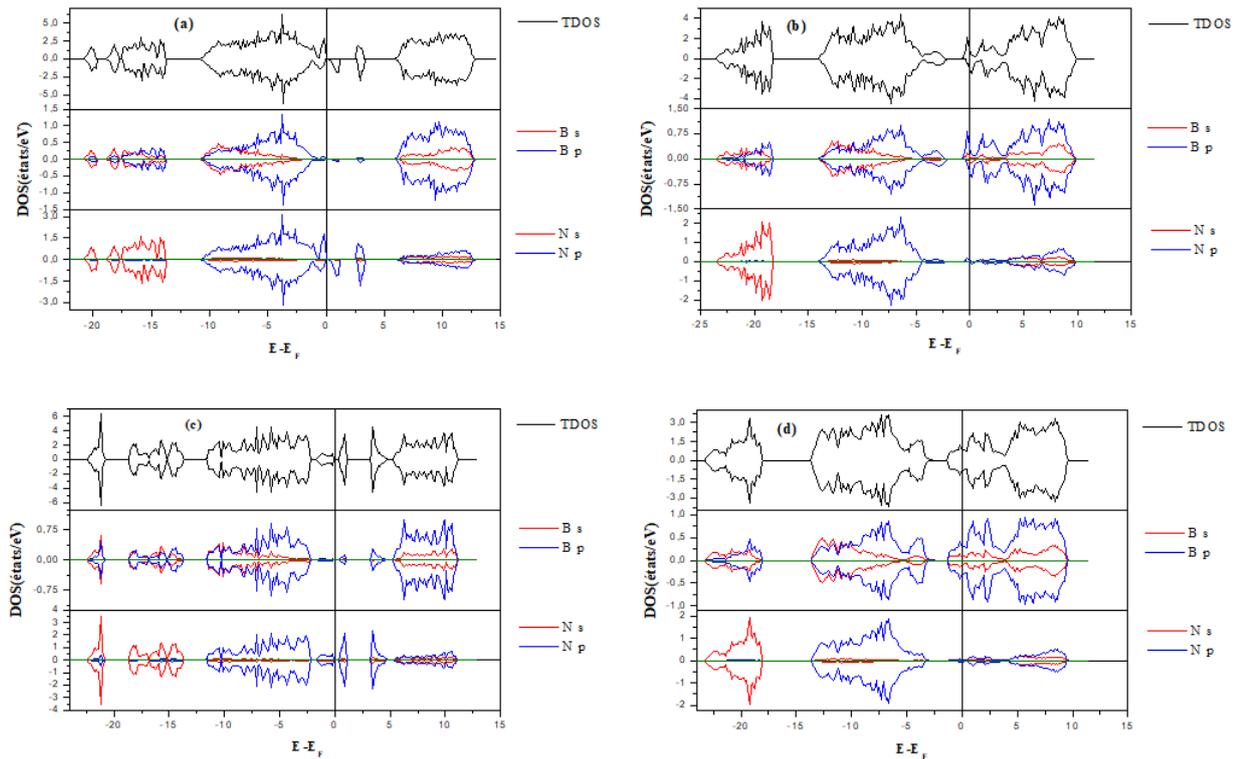


Figure III.20 : Densités d'états pour la structure wurtzite w-BN en présence de lacunes.

L'analyse des densités d'état totales et partielles du BN montre que la création des lacunes de N provoque un décalage du niveau de Fermi vers le haut de la bande de conduction, qui est une caractéristique typique d'une conduction du type n. Les impuretés intrinsèques se comportent dans ce cas comme des donneurs, ce qui implique l'occupation des niveaux d'énergie situés au-dessous de la bande de conduction par des électrons supplémentaires. En revanche, la création des lacunes de B donne naissance à une conduction de type p vu que le niveau de Fermi est décalée vers la bande de valence. Ici, les impuretés intrinsèques se comportent donc comme des accepteurs.

Pour l'ensemble des états énergétiques les bandes de valence proviennent des orbitales p des atomes N . La bande de conduction est originaire des orbitales p - B . Les états p - B dominant plus autour du niveau de Fermi dans la conduction du type p alors que les états p - N contribuent à la formation des donneurs.

Un tel comportement signifie que le nombre d'électrons augmente dans la bande de conduction et le nombre des trous sont les porteurs majoritaires dans la bande de valence, ce qui implique un bon comportement conducteur électronique. Cela a été plus considérable dans le c-BN et h-BN avec les lacunes de B que celles de N en raison de la faible valeur PDOS de ce dernier. Les

états occupés autour du niveau de Fermi sont liés aux atomes donneurs et/ou accepteurs qui sont considérés comme l'origine de la conductivité et qui augmente particulièrement en présence d'impuretés intrinsèques telles que les lacunes. Ceci est prouvé avec la zone de ces états occupés qui devient plus large.

Tableau III.11: 1Energies du gap optique des systèmes du BN en présence de lacunes.

Lacunes	ν -1B	ν -1N	ν -2B	ν -2N
c-BN				
E_g (eV)	5.08	3.28	5.65	3.12
h-BN				
E_g (eV)	4.82	2.10	4.51	2.55
w-BN				
E_g (eV)	6.07	2.25	4.79	3.23

A partir du tableau (III.11), nous pouvons constater que la création des lacunes de B augmente d'une manière significative l'énergie du gap optique du BN, quand il cristallise dans la structure zinc blende et wurzite. Ceci est dû au fait que l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction dans le semi-conducteur nécessite plus d'énergie en raison de l'accumulation des trous dans la bande de valence causée par les états accepteurs peu profonds. Comme on peut voir aussi, le gap du BN avec la présence des lacunes de N est plus petit que celui du BN pur.

2.3. Propriétés magnétiques

Le tableau (III.12) regroupe les moments magnétiques totaux calculés après avoir créé les lacunes de B et/ou N dans les trois structures du BN.

Tableau III.12: 2Moments magnétiques (μ_B) du BN en présence de lacunes.

Lacunes	1_B	1_N	2_B	2_N
c-BN	0.00	0.489	2.00	0.001
h-BN	0.462	0.462	0.789	0.00
w-BN	0.746	0.287	0.00	0.00

A partir du tableau ci-dessus, on remarque que la création des lacunes de B et/ ou N n'a pas un grand impact sur les propriétés magnétiques du BN, et ce qui apparait nettement dans les figures (III.18, III.19 et III.20) où on peut constater une symétrie quasi-parfaite entre spin majoritaire et minoritaire où le comportement non-magnétique est établi. Tandis que la création de deux lacunes de Bore ($v-2B$) dans la structure zinc blende, induit un caractère ferromagnétique très prononcé avec un moment magnétique de $2.00 \mu_B$, traduit en évidence dans la figure (III.18-(c)) par l'antisymétrie entre spin majoritaires et minoritaires accompagnés par une bonne polarisation de spin au niveau de Fermi.

2.4. Propriétés optiques

Dans cette section, les propriétés optiques telles que l'absorption et la réflectivité du BN en présence de lacunes sont représentées dans les figures III.21-(a-b-c). Nous avons tracé les coefficients d'absorption et la réflectivité en fonction des longueurs d'ondes λ en (nm) de toutes les configurations en comparaison avec le BN pur dans une gamme spectrale entre 100 à 900 nm.

L'absorption ou l'émission des photons est causée généralement par la transition des électrons des états occupés aux états inoccupés. Cependant, l'absorbance est légèrement augmentée dans la région UV-Visible pour les systèmes contenant des défauts intrinsèques. En revanche, la création d'une lacune de B permet une prolongation du seuil d'absorption vers les longueurs d'ondes faibles 180 nm dans la structure zinc blende. Ceci est dû au fait que le large gap optique obtenu (5.08 eV) pour ce modèle ainsi que l'augmentation de la concentration des porteurs libres génèrent un décalage du seuil d'absorption vers le bleu. D'ailleurs, le degré du décalage vers le bleu est lié à l'élargissement du gap optique.

En effet, la situation est différente pour la structure hexagonale. En fait, comme le montre la figure III.21-(b), les lacunes quant à elles ont permis de diminuer le coefficient d'absorption dans la région d'ultra-violet vers 200 nm et par conséquent, une diminution de l'exciton brillant (*Bright exciton*).

D'autre part, il s'avère que les lacunes augmentent de plus en plus la réflectance dans la région du visible et proche Infrarouge. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des impuretés intrinsèques ayant une concentration élevée en provoquant ainsi des distorsions internes dans le réseau.

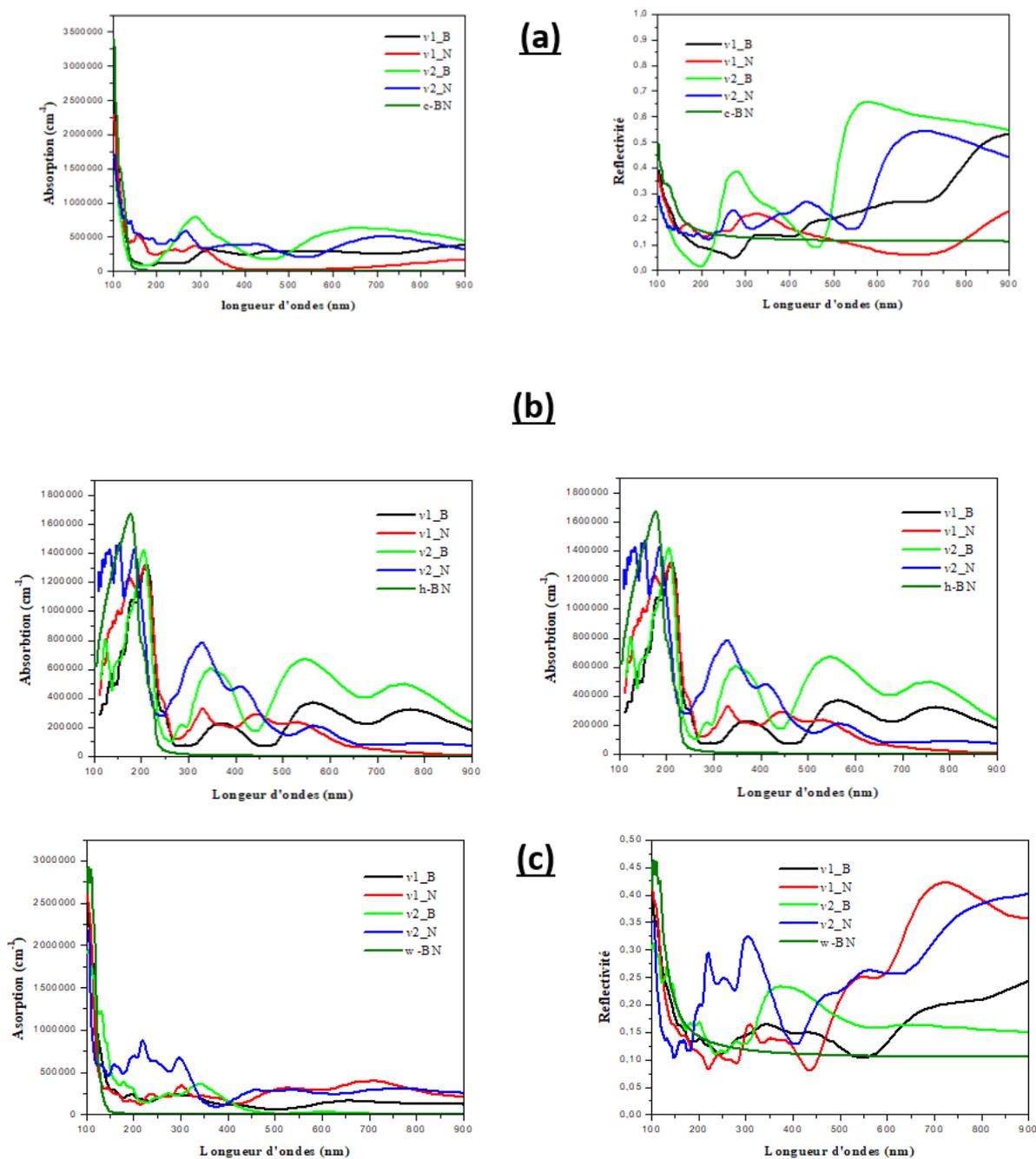


Figure III.21 : Propriétés optiques (l'absorption et la réflectivité) du BN : (a) Présence des lacunes dans c-BN, (b) Présence des lacunes dans h-BN, (c) Présence des lacunes dans w-BN.

2.5. Propriétés mécaniques

Afin d'évaluer l'impact des lacunes sur le comportement mécanique du nitrure de bore, nous avons calculé les propriétés mécaniques qu'on a regroupées dans le tableau (III.13).

Tableau III.13: Propriétés mécaniques du BN en présence de lacunes.

Phases	Lacunes	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A	B/G
h-BN	1_B	178.68	175.75	486.5	0.386	0.99	1.01
	1_N	mécaniquement instable					
	2_B	132.38	31.76	119.27	0.19	1.06	1.16
	2_N	166.27	222.64	524.82	0.28	0.89	0.74
w-BN	1_B	330.637	317.27	749.64	0.15	1.03	1.04
	1_N	mécaniquement instable					
	2_B	301.65	280.42	667.03	0.12	1.08	1.07
	2_N	310.86	281.72	563.13	0.33	0.68	1.10

D'après le tableau (III.13), on remarque que la création d'une lacune de N dans le BN génère des structures mécaniquement instables bien qu'elles soient énergétiquement stables. Cependant, nous pouvons constater que l'ensemble des lacunes diminuent la rigidité de ce composé en diminuant la valeur de module de Young. Par ailleurs, la dureté sera légèrement réduite dans la structure wurtzite, ceci est traduit par le rapport B/G. Tandis que, la présence des lacunes dans la structure hexagonale du BN a amélioré sa dureté.

REFERENCES

- [1] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [2] G. Kresse, D. Joubert, *J. Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [3] J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [4] B. Amrani, Rashid Ahmed, F. El Haj Hassan, *Comput. Mater. Sci.* 40 (2007) 66-72.
- [5] R.H. Wentorf Jr., *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 956.
- [6] F. Aguado, V.G. Baonza, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 024111.
- [7] M. Grimsditch, E.S. Zouboulis, A. Polian, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 832.
- [8] S. Bohr, R. Haubner, B. Lux, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 714.
- [9] V.L. Solozhenko, G. Will, F. Elf, *Solid State Commun.* 96 (1995) 1.
- [10] T. Soma, S. Sawaoka, S. Saito, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 755.
- [11] R. Ahmed, F. Aleem, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *Physica B* 400 (2007) 297–306.
- [12] K.L. Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N.E. Christensen, K.E. Attenkofer, R.C.C. Perera, E.M. Gullikson, J.H. Underwood, D.L. Ederer, Z. Liliental Weber, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 16623.
- [13] J. Zupan. *Phys. Rev. B*, 6 (1972) 2477.
- [14] A. Catellani, M. Posternak, A. Balderesch, H. J. F. Jansen, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 32 (1985) 6997-6999.
- [15] L. Hedin. *Phys. Rev. B*, 139 (1965) 796.
- [16] B. Arnaud, S. Lebegue, P. Rabiller, and M. Alouani, *Phys. Rev. Letters*, 100 (2018) 189702.
- [17] L. Wirtz, A. Marini, M. Gruning, C. Attaccalite, G. Kresse, A. Rubio, *Phys. Rev. Letters*, 100 (2008) 189701.
- [18] A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin. *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5560-5573.
- [19] M. Grimsditch, E.S. Zouboulis, A. Polian, *J Appl Phys* 76 (1994) 832.

[20] M.B. Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 1601–1606.

[21] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig (1928).

[22] A. Reuss, *Z. Angew. Math.Mech.* 9 (1929) 49.

[23] M. Born, K. Huang, Clarendon, Oxford (1956).

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'étude des cristaux de nitrure de bore à 3D. L'émergence des matériaux bidimensionnels au début des années 2000 a ouvert de nouvelles possibilités d'applications dans de nombreux domaines. Le nitrure de bore est doté par des propriétés étonnantes qu'il est crucial de comprendre et de maîtriser. Alors qu'il est déjà utilisé dans plusieurs dispositifs optoélectroniques, ses propriétés optiques/excitoniques sont peu étudiées. Une grande partie de ce travail s'est ainsi concentrée sur l'analyse et la compréhension des propriétés physiques des cristaux du BN en présence de défauts intrinsèques à 3D. La plupart de ces applications n'ont pas encore été développées, et certaines non démontrées, notamment faute de matériau de qualité suffisante.

On a procédé en premier lieu par une étude *ab initio* préliminaire sur le BN pur dans laquelle, nous avons étudié les propriétés structurales dans les trois phases Wurtzite (P_63mc) et Hexagonale (P_63mc) et Zinc blende ($F-43m$), en utilisant le formalisme PAW basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE par le code VASP. D'après ce calcul, nous avons pu déduire la phase la plus stable du BN qui est la phase hexagonale. On a ainsi optimisé ses paramètres structuraux, déterminé son module de compressibilité et son énergie de formation. Les résultats obtenus sont ainsi comparés avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. Nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre matériau en déterminant la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge. Tout cela, nous a permis de déduire que le BN possède un gap indirect au point Γ . En outre, le type de liaison de ce composé est un mélange d'un caractère ionique fort et un caractère covalent entre les atomes de B et les atomes de N. L'étude des propriétés optiques a révélé que le BN est transparent dans la région visible et proche de l'infrarouge, tandis qu'il est un bon absorbeur des UV.

D'après le calcul des propriétés mécaniques, nous avons constaté que le nitrure de bore présente une dureté exceptionnelle dont la valeur atteint les 70 % de celle du diamant.

La deuxième étape de notre travail a été dédiée à l'étude de l'impact des lacunes de B et/ou N sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et magnétiques de nitrure de bore. L'étude des propriétés structurales en utilisant les trois approximations montre un changement remarquable des paramètres du réseau en comparaison avec le BN pur. Ajoutons à cela, les résultats des énergies de formation suggèrent que la création des lacunes de B est très favorable surtout en termes de stabilité du BN. Par la suite, nous avons fait une étude sur les propriétés électroniques et optiques des différents systèmes. Nous avons pu avoir un élargissement du gap optique en présence des lacunes de B au sein de la matrice BN, qui est dû essentiellement à l'énergie de photon élevée qui est nécessaire pour produire la même quantité d'absorption, en déplaçant le seuil d'absorption vers des longueurs d'onde faibles (un décalage vers le bleu).

Les densités d'états totales et partielles calculées montrent par ailleurs, que les lacunes de N engendraient un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction, ce qui indique que la conduction est de type n. En effet, ces lacunes créent des états donneurs peu profonds autour du niveau de Fermi dans la bande de conduction minimale. En revanche, il apparaît bien que les lacunes de B provoquent un décalage du niveau de Fermi vers la bande de valence, ce qui indique que la conduction est de type p. Les lacunes de B créent alors des états accepteurs peu profonds autour du niveau de Fermi dans la bande de valence. Ainsi, il apparaît bien que les défauts intrinsèques, telles que les lacunes B, ont un effet crucial sur la production d'un excès de porteurs libres (trous) dans la bande de valence. Tandis que, les lacunes de N génèrent un excès d'électrons dans la bande de conduction. Ceci met en évidence la fonction duale du BN. En outre, la présence des lacunes de B en excès dans la phase zinc blende conduit à l'apparition d'un caractère ferromagnétique très prononcé par un moment magnétique élevé et une bonne polarisation de spin au niveau de Fermi, bien que la famille du BN ne présente aucun aspect magnétique. L'analyse des propriétés optiques nous a permis de mieux comprendre l'impact des défauts intrinsèques sur la luminescence. Une forte exaltation de la luminescence excitonique a pu être détectée. Cette étude s'est révélée précieuse pour isoler le signal de luminescence intrinsèque du BN.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent que le nitrure de bore est potentiellement attractif pour être appliqué en tant que électrode conductrice luminescente pour des applications à base de dispositifs optoélectroniques, particulièrement dans la présence des lacunes de B.

Comme perspectives, il est intéressant de voir l'impact des défauts sur les cristaux 2D du BN. D'autre part, il serait utile de voir l'effet du dopage et du Co-dopage de type n et/ou p, qui reste actuellement un défi dans le domaine optoélectronique, sur les propriétés physiques du BN bidimensionnel.

ANNEXES

```
1
2 print("***** calcul des propriétés mécaniques *****")
3
4 print(" paramètres de la structure ")
5
6 a=float(input("donner la valeur du paramètre de maille a = "))
7 b=float(input("donner la valeur du paramètre de maille b = "))
8 c=float(input("donner la valeur du paramètre de maille c = "))
9
10 print(" les angles  alpha, bêta, gamma ")
11
12 alpha= float(input("donner la valeur de l'angle alpha en degré :"))
13 beta= float(input("donner la valeur de l'angle bêta en degré :"))
14 gamma= float(input("donner la valeur de l'angle gamma en degré :"))
15 print("comparaison entre les paramètres de maille et les angles")
16 if a==b:
17     if a==c:
18         if alpha==beta:
19             if alpha==gamma:
20                 if alpha==90:
21                     print(" la structure est cubique")
22                     C11= float(input("donner la valeur de la constante C11:"))
23                     C12= float(input("donner la valeur de la constante C12:"))
24                     C44= float(input("donner la valeur de la constante C44:"))
25                     B= float(input("donner la valeur du module de compression B0:"))
26                     if C11>0:
27                         if C44>0:
28                             if (C11-C12)>0:
29                                 if (C11+2*C12)>0:
30                                     if B<C12 and B<C11:
31                                         print("la structure cubique est mécaniquement stable ")
32                                         B=(C11+2*C12)/3
33                                         Gv=(C11-C12+3*C44)/5
34                                         Gr=5*(C11-C12)*C44/(3*(C11-C12)+4*C44)
35                                         G=(Gv+Gr)/2
36                                         E=9*B+G/(3*B+G)
37                                         v=(3*B-2*G)/(2*(3*B+G))
38                                         A=2*C44/(C11-C12)
39                                         d=B/G
40                                         print("le module de compression B=",B)
41                                         print("le module de cisaillement G=",G)
42                                         print("le module de Young E=",E)
43                                         print("le coefficient de Poisson v=",v)
44                                         print("le facteur d'anisotropie A=",A)
45                                         print("le rapport B/G d=",d)
46                                     else:
47                                         print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
48                                 else:
49                                     print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
50                             else:
51                                 print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
52                         else:
53                             print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
54                     else:
55                         print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
```

ANNEXE A - programme python pour la structure cubique

```

1
2 print("***** calcul des propriétés mécaniques *****")
3
4 print(" paramètres de la structure ")
5
6 a=float(input("donner la valeur du paramètre de maille a = "))
7 b=float(input("donner la valeur du paramètre de maille b = "))
8 c=float(input("donner la valeur du paramètre de maille c = "))
9
10 print(" les angles  alpha, bêta, gamma ")
11
12 alpha= 90
13 beta= 90
14 gamma= 120
15
16 print("comparaison entre les paramètres de maille")
17 if a==b:
18     if a!=c:
19         print("la structure est hexagonale ou wurtzite")
20         C11= float(input("donner la valeur de la constante C11:"))
21         C12= float(input("donner la valeur de la constante C12:"))
22         C13= float(input("donner la valeur de la constante C13:"))
23         C33= float(input("donner la valeur de la constante C33:"))
24         C44= float(input("donner la valeur de la constante C44:"))
25         if C11>0:
26             if C33>0:
27                 if C44>0:
28                     if (C11-C12)>0:
29                         if (C11+C12+C33)>0:
30                             if ((C11+C12)*C33)>(2*(C13)**2):
31                                 print("la structure hexagonale ou wurtzite est mécaniquement stable ")
32                                 B=(2*C11+2*C12+4*C13+C33)/9
33                                 G=(C44*((C44*(C11-C12)/2)**(1/2))**(1/2))
34                                 E=((C33*(C11+C12)-(2*(C13)**2))*(C11-C12))/((C11*C33-(C13)**2))
35                                 v=(C12+C33-(C13)**2)/(C11*C33-(C13)**2)
36                                 A=(C11-C12)/(2*C44)
37                                 d=B/G
38                                 print("le module de compression B=",B)
39                                 print("le module de cisaillement G=",G)
40                                 print("le module de Young E=",E)
41                                 print("le coefficient de Poisson v=",v)
42                                 print("le facteur d'anisotropie A=",A)
43                                 print("le rapport B/G d=",d)
44                             else:
45                                 print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
46                         else:
47                             print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
48                     else:
49                         print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
50                 else:
51                     print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
52             else:
53                 print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")
54         else:
55             print("Cette structure n'est pas stable mécaniquement")

```

ANNEXE B - programme python pour les deux structures « hexagonale et wurtzite ».

```

#!/bin/bash
SECONDS=0
      vasp="mpirun -np 4 vasp"      #mpirun -np xx vasp
lreal=.F
start=1

wave=.F ; chg=.F ; algo=N ; prec=A ; de=1E-06 ; di=-.000010;

rm pres.dat fast_data faster_data relx_data relax_data
cp POSCAR POSCAR_0

#####
job() {
      cp INCAR_stat INCAR

sed -i '/ISTART /c ISTART = '$start' !!!' INCAR
sed -i '/PREC /c PREC = '$prec' INCAR
sed -i '/EDIFF /c EDIFF = '$de' INCAR
sed -i '/EDIFFG /c EDIFFG = '$di' INCAR
sed -i '/ALGO /c ALGO = '$algo' INCAR
sed -i '/LREAL /c LREAL = '$lreal' INCAR
sed -i '/LWAVE /c LWAVE = '$wave' !!!' INCAR ;
sed -i '/LCHARG /c LCHARG = '$chg' !!!' INCAR ;
echo "LOPTICS = .TRUE. " >> INCAR
echo "NEDOS = 1500" >> INCAR

      echo

rwigs=`grep RWIGS POTCAR | awk '{print $6}' | paste -d " " - - - -
- - - -`
echo "RWIGS = $rwigs" >> INCAR

head -10 POSCAR ; echo '-----'
cat INCAR      ; echo '-----'
cat KPOINTS    ; echo '-----'

      $vasp
a=`cat POSCAR | awk 'NR==3 {printf "%.4f\n", $1}'`
b=`cat POSCAR | awk 'NR==4 {printf "%.4f\n", $2}'`
c=`cat POSCAR | awk 'NR==5 {printf "%.4f\n", $3}'`
P=`grep external OUTCAR | awk 'END{print $4}'`
E=`grep F= OSZICAR | awk 'END{printf "%.8f\n", $5}'`
      echo "a= $a $b $c E0= $E pres= $P"
}

##### SELF CONST
#####
      echo '-----';echo "##### START SELF CONSISTENT
#####"

```

RESUME

Le nitrure de bore (BN) est un semi-conducteur à grand gap appartenant à la nouvelle famille des cristaux 2D. Ses propriétés isolantes et sa structure cristalline font de lui un matériau stratégique dans la réalisation d'hétérostructures 2D à base de graphène. Les applications potentielles du BN se retrouvent principalement dans l'élaboration de dispositifs d'émission UV et donc dans la conception d'hétéro-structures 2D. La compréhension des phénomènes physiques à l'échelle du nanomètre (un milliardième de mètre), voire celle de l'atome, constitue l'un des principaux enjeux de la science moderne. L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés physiques du BN en présence de défauts intrinsèques, tels que les lacunes, en massif (3D). Pour cela, nous avons utilisé la méthode de pseudo potentiel implémentée dans le code VASP basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux ont été calculés en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et magnétiques ont été déterminées. Nous avons présenté aussi les valeurs du gap optique. Nous avons constaté que les lacunes jouent un rôle prépondérant dans les propriétés de la matière. Les résultats pour le nitrure de bore confirment leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.

Mots-clés : Nitrure de Bore, Propriétés optiques, Propriétés mécaniques, Emission UV, VASP.

SUMMARY

Boron nitride (BN) is a large-gap semiconductor belonging to the new family of 2D crystals. Its insulating properties and crystal structure make it a strategic material for the realization of graphene-based 2D heterostructures. The potential applications of BN are mainly in the elaboration of UV emission devices and thus in the design of 2D heterostructures. The understanding of physical phenomena at the nanometer scale, or even at the atomic scale, is one of the main challenges of modern science. The objective of this work was to study the physical properties of BN in the presence of intrinsic defects, such as vacancies, in bulk. For this purpose, we used the pseudopotential method implemented in the VASP code based on the density functional theory (DFT). The structural parameters have been calculated using the GGA-PBE generalized gradient approximation. Structural, electronic, optical, mechanical and magnetic properties have been determined. We have also presented the optical gap values. We have found that the vacancies play a dominant role in the properties of the material. The results for boron nitride confirm their usability in optoelectronic devices.

Key-words: Boron nitride, Optical properties, Mechanical properties, UV emission, VASP.

المخلص

نيتريد البورون (BN) هو أشباه موصلات ذات فجوة واسعة تنتمي إلى عائلة جديدة من البلورات ثنائية الأبعاد. تجعل خصائصه العازلة وهيكله البلوري مادة استراتيجية في تحقيق الهياكل غير المتجانسة ثنائية الأبعاد القائمة على الجرافين. تم العثور على التطبيقات المحتملة للنهيم العصابي بشكل أساسي في تطوير أجهزة انبعاث الأشعة فوق البنفسجية وبالتالي في تصميم الهياكل غير المتجانسة ثنائية الأبعاد. يعد فهم الظواهر الفيزيائية على مقياس النانومتر (واحد من المليار من المتر)، أو حتى تلك الظاهرة من الذرة، أحد التحديات الرئيسية للعلم الحديث. كان الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الفيزيائية للنهيم العصابي في وجود عيوب جوهريّة، مثل الوظائف الشاغرة، في الكتلة. لهذا، استخدمنا طريقة الجهد الكاذب المطبقة في كود VASP بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم حساب المعلمات الهيكلية باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA-PBE. تم تحديد الخواص التركيبية والإلكترونية والبصرية والميكانيكية والمغناطيسية. قدمنا أيضًا قيم الفجوة الضوئية. لقد وجدنا أن الوظائف الشاغرة تلعب دورًا رئيسيًا في خصائص المادة. تؤكد نتائج نيتريد البورون استخدامها في الأجهزة الإلكترونية الضوئية.

الكلمات المفتاحية: نيتريد البورون، الخواص البصرية، الخواص الميكانيكية، انبعاث الأشعة فوق البنفسجية، VASP.