

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

*Etude des propriétés structurales et électroniques des nanostructures de
Nitrure de bore h-BN*

Présenté par : KHEMILI Souheyla

Soutenu le 16 /12 / 2020 devant le jury composé de :

Mr. B. BOUTAHRAOUI	MCB. Université. Blida 1	Président
Mme . H . Ould Arab	MAA. U. khmis-meliana	Examinatrice
Mme. F. BOUAMRA	MCB. Université Blida 1	Promotrice

Blida 1-2019/2020

DEDICACES

Je dédie cette thèse à:

A mon cher Père, A la mémoire de ma mère,
Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut vos efforts fournis jour et nuit, vos sacrifices que vous avez consentis depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte pour mon éducation et mon bien être.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tous puissant, préserve mon père et lui accorde santé, longue vie et Bonheur, et pardonne ma mère, accorde lui sa miséricorde et faits la entrer au paradis .

A mon très cher mari Mohamed Amine:

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir ce travail. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A mes très chers frères Brahim, Kamel, Elhaj et Slimane, leurs épouses Et également leurs petits-enfants.

A mes très chères sœurs et leurs enfants.

A ma chère belle mère, mon beau père, mon beau-frère Younes et toutes mes belles sœurs.

A tous les membres de ma famille, petits et grands.

A mes chères amies Charha, Asmaà, Manel et Zahida .

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon Affection.

REMERCIEMENTS

A Mon Encadreur
Mme. F. BOUAMRA

Votre compétence, votre encadrement ont toujours suscité mon profond respect. Je vous remercie pour votre accueil, votre patience et vos conseils. Veuillez trouver ici, l'expression de mes gratitude et de ma grande estime.

Aux membres du jury
Président du Jury : Mr. B. BOUTAHRAOUI
Examineur: Mme . H . Ould Arab
*Messieurs les jurys, vous nous faites un grand honneur
en acceptant de juger ce travail.*

Je tiens à remercier chaleureusement, Dr Bouchelarem , mes collègues Nesrine et Asma et tous mes proches et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce Travail.

المخلص

الهدف الرئيسي لهذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لهياكل نتريد البورون h-BN . و قد تم ذلك باستخدام نظريه دالة الكثافة B3LYP-LCAO-DFT الدورية باستخدام برنامج CRYSTAL09 . تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن نتريد البورون السداسي h-BN (كتلة) عبارة عن عازلات ذات شريط طاقة ممنوع كبيرة . وهذا ما يؤكد تحليل بنية شريط الطاقة كثافة مستويات الطاقة DOS ، LDOS ، PDOS . كلمات مفتاحية: نتريد البورون ، بنية نانوية h-BN ، كتلة ، CRYSTAL09 ، B3LYP ، DFT .

Résumé

L'étude des propriétés structurales et électroniques des nanostructures de nitrure de bore h-BN est l'objectif principal de ce travail. Pour cela, des calculs ab-initio basé sur l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique à l'aide du programme CRYSTAL09 ont été réalisés. Les résultats obtenus montrent que le nitrure de bore hexagonal (bulk) h-BN est un isolant à large gap. Ceci est confirmé par l'analyse de la structure de bandes d'énergies, de la densité d'état totale DOS, projeté sur l'environnement LDOS et sur les OAs PDOS.

Mots clés : nitrure de bore, DFT, nanostructure h-BN , B3LYP, CRYSTAL09, bulk.

Abstract

The study of the structural and electronic properties of boron nitride h-BN nanostructures is the main objective of this work. For this, ab-initio calculations based on the periodic SCF-LCAO-DFT-B3LYP approximation using the CRYSTAL09 program were performed. The results obtained show that the hexagonal boron nitride (bulk) h-BN is a wide gap insulator . This is confirmed by the analysis of the energy band structure, of the total state density DOS, projected on the environment LDOS and on the OAs PDOS .

Keywords: Boron Nitride, DFT, h-BN nanostructures, B3LYP . CRUSAL09 , bulk .

Table des matières

Introduction Générale

Chapitre 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction.....	9
2. Les phases de nitrure de bore	9
3. Propriétés structurales de h-BN :	14
4. Propriétés électroniques de h-BN	16

Chapitre 2 : METHODOLOGIE

1. Introduction.....	22
2. L'équation de Schrödinger	22
3. Approximation de Born-Oppenheimer	23
4-Methode de Hartree-Fock (HF)	24
4.1-Approximation de Hartree	24
4.2- Approximation de Hartree-Fock.....	24
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
5.1-Méthode de Hohenberg-Kohn (HK)	28
5.2- Equation de Kohn et Sham (KS).....	29
6. Fonctionnelle hybride (B3LYP)	29
7. Bases d'orbitales atomiques	30
8. Présentation du programme CRYSTAL	31

Chapitre 3 : RESULTAT ET DISCUSION

1. Introduction.....	33
2. Modèles géométriques et détails de calcul.....	33
3. Etude des propriétés structurales	36
4. Etude des propriétés électroniques :	37
4.1. Structure de bandes d'énergie	37
4.2. Densité d'états	39

Conclusion générale

Bibliographies

Liste de tableaux :

Tableau 1.1: quelques propriétés des différentes phases de nitrure de bore	13
Tableau 1. 2: quelques propriétés physiques de h-BN et c-BN.	20
Tableau 3.1: déplacement Δx , Δy et Δz	37
Tableau 3.2 : valeurs des énergies de gap de h-BN.....	38

Liste de figure :

Figure 1.1 : Diagramme de phase du nitrure de bore. (a) : par Bundy et Wentorf en 1963,	9
Figure 1. 2: structures cristallines du h-BN	10
Figure 1. 3: cellules élémentaires de nitrure de bore cubique	11
Figure 1.4: cellules élémentaires de nitrure de bore Wurtzite	11
Figure 1.5: cellule élémentaire de nitrure de bore Rhomboédrique	12
Figure1. 6: Structures cristallines t-BN.....	13
Figure 1.7: cellules élémentaires hexagonale (a) du BN ,(b) du graphite.	15
Figure1. 8: Structures de h-BN . A , B , C , D et E avec des groupes d'espaces $P 63/mmc$, $P -6m2$, $P - 3m1$, $P -6$ et $P3m1$ par respectivement	16
Figure1. 9: Structure de bandes et DOS total de la structure A.....	17
Figure 1.10: Structure de bande et DOS total de la structure B.	18
Figure1. 11: Structure de bande et DOS total de la structure D	18
Figure1. 12: Structures des bandes et DOS totaux de la structure C et E.	19
Figure 3.1 : structures cristallines de h-BN.....	33
Figure 3.2 : Représentation de la cellule élémentaire de h-BN (a) reconstruction, (b) relaxation	35
Figure 3.3 : : structures cristallines de h-BN	36
Figure 3.4 : la première zone de Brillouin FBZ et la première zone de Brillouin irréductible IFBZ du réseau h-BN	37
Figure 3.5 : la première zone de Brillouin FBZ et la première zone de Brillouin irréductible IFBZ du réseau h-BN	38
Figure 3.6 : Densité d'état totale (DOS) de h-BN.....	39
Figure 3.7 : Densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) de h-BN	40
Figure 3.8 : densité d'état projetée sur les OAs de h-BN	41

Introduction Générale

Malgré que Le Nitrure de Bore (BN) n'existe pas dans la nature ;à partir de 1842 par la réaction entre l'acide borique et le potassium et au fur et à mesure des recherches scientifiques suivies il devient un matériau d'une importance considérable pour l'industrie des semi-conducteurs et pour la science des matériaux en tant que nouveau matériau . De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été déjà consacré au h-BN .[6]

Les structures en Nitrure de Bore (BN) se caractérisent par leur excellente stabilité thermique, chimique , propriétés électroniques et optiques uniques. Elles se ramifient en plusieurs phases : (c-BN) , (h-BN) , (w-BN) , (r-BN) et (t-BN) [23]. spécialement le nitrure de bore hexagonal (h-BN) ,qui est utilisé comme lubrifiant ainsi que dans certains produits cosmétiques notons qu'il a une stabilité thermique et chimique, une bonne résistance aux chocs thermiques dans un large domaine de température, ainsi une bonne résistance à l'oxydation à haute température .

Mon travail contient trois chapitres :

Chapitre 1 : la conception générale de nitrure de bore et ses différentes phases puis la définition exacte de (h-BN) ; sa structure cristallographique et les propriétés structurales et électroniques de ce dernier .

Chapitre 2 : les différentes méthodes et approximations suivies en réalisant le programme CRYSTAL09 vu que LCAO-DFT-B3LYP est notre approximation utilisée dans ce chapitre.

Chapitre 3 : les résultats trouvés et leur discussion sont abordés : le matériau h-BN est un isolant avec une grande énergie de gap du à un travail de calcul de comparaison de mes résultats aux résultats obtenus de la littérature et des analyses de spectre de la structure de bande d'énergie et la densité d'état (DOS , LDOS , PDOS) .

Chapitre 1 :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

le nitrure de bore (BN) est l'un des matériaux les plus intéressants des semi-conducteurs, il appartient au groupe III-V [1]

Le BN est un composé qui n'existe pas dans l'état naturel, il a été synthétisé la première fois en 1842 par Balmain, en utilisant la réaction de l'acide borique fondu sur du cyanure de potassium. Malheureusement, le nouveau composé était instable et ce n'est qu'une centaine d'années plus tard que les chercheurs ont été capables de synthétiser des composés stables sous forme de poudre [3].

Au cours du dernier siècle, la fabrication de BN s'est fortement développée, Surtout lorsque le pressage à chaud de BN a été réalisé après les années 1960. De nos jours, divers BN Les matériaux ont été largement utilisés pour de nombreux domaines technologiques, tels que les lubrifiants par couches. Structures BN et abrasif par structure cristalline de sphalérite BN. [1]. Le (BN) est un matériau isolant (céramique) [4]. Comme le bore ($Z=5$) et l'azote ($Z=7$) se situent autour du carbone ($Z=6$) dans la classification périodique [2].

2. Les phases de nitrure de bore

Les diagrammes de phases de BN (Figure1), montrent l'existence de plusieurs phases de ce dernier.

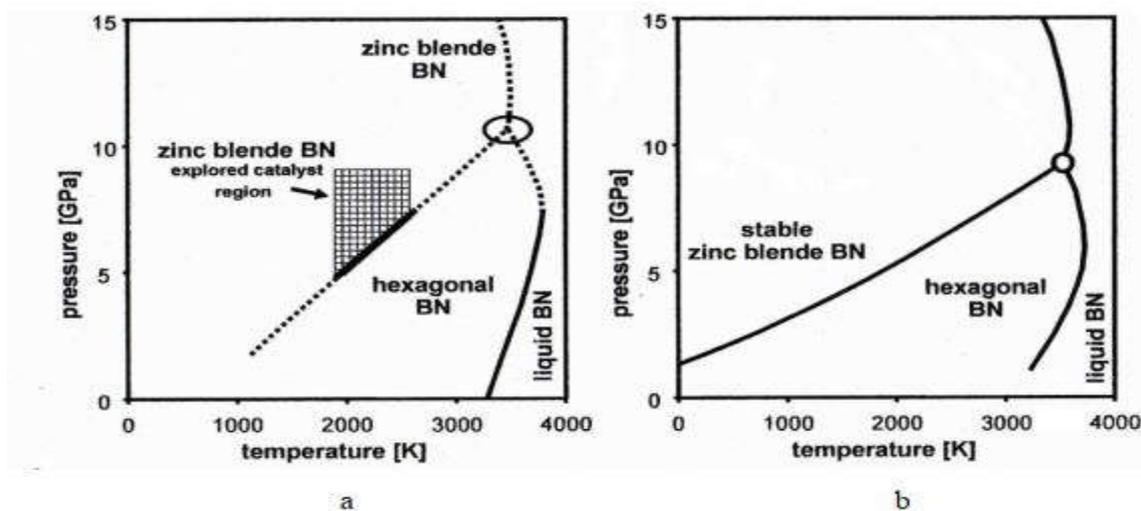


Figure 1.1 : Diagramme de phase du nitrure de bore. (a) : par Bundy et Wentorf en 1963, (b) : par Corrigan et Bundy en 1975[6]

La figure 1.1 (a) représente le diagramme de phase des travaux réalisés par Bundy et Wentorf, ce diagramme a été obtenu à des pressions supérieures à 4 GPa. Ce diagramme décrit la phase cubique de BN (c-BN) comme étant la phase stable à température et pression normales. Tandis que la figure 1.2 (b) ; montre une ligne d'équilibre entre la phase cubique et la phase hexagonale (c-BN / h-BN) similaire à celle connue pour la transition graphite/diamant dans le diagramme de phase de carbone.

En générale et on faisant référence à la littérature, on peut résumés les différentes phase de BN comme suit :

→ **Nitruure de bore hexagonal (h-BN) :**

Le BN hexagonal est souvent appelé h-BN, comme on utilise aussi le a-BN ou le g-BN (graphique-BN). Il se cristallise de façon similaire au graphite dans une structure hexagonale en feuillets, et est donc souvent appelé "graphite blanc" (Fig. 1.2). Les plans atomiques sont construits par des anneaux hexagonaux formés par une alternance entre les atomes B et N.

La nature des liaisons entre les atomes de h-BN est de type covalentes (σ -bonding, hybridation sp^2). Par contre, entre les plans atomiques, les forces de liaison sont faibles, étant des liaisons de Van-Der-Waals (π -bonding)[3].

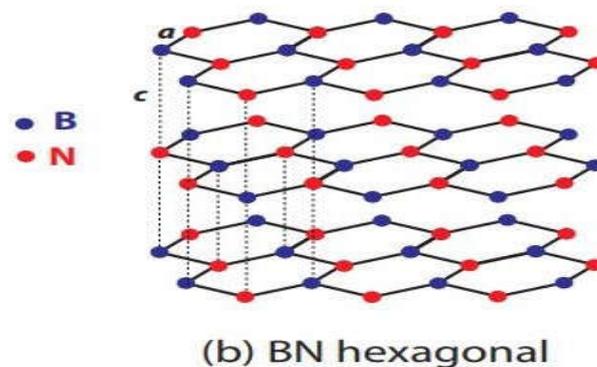


Figure 1. 2:structures cristallines du h-BN [7]

→ **Nitruure de bore cubique (c-BN) et Wurtzite (w-BN) :**

Le nitruure de bore cubique (c-BN) (figure 3.a), aussi le (z-BN) (équivalente de zinc) ou β -BN , qui est devenu le nom commercial des produits de la General Electric Corporation.

Les entreprises russes appellent les poudres abrasives de c-BN "Elbor" ou "Cubonite". Comme dans le réseau du diamant, les atomes B(N) occupent les sites tétraédriques des atomes N(B). L'alternance entre les atomes de B et N conduit à une hybridation sp^3 . Le matériau BN de phase cubique est caractérisé par une dureté élevée en raison de la courte longueur de liaison, ce qui entraîne l'apparition d'une liaison covalente. Pour cette raison, les deux matériaux sont des isolants en raison de l'absence des liaisons π . La conductivité thermique élevée est due aux phonons et non pas aux électrons comme dans les métaux [5].

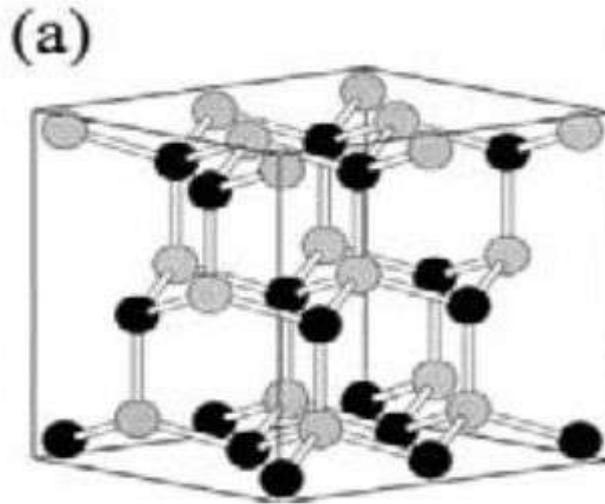


Figure 1. 3: cellules élémentaires de nitrure de bore cubique [2]

Suite à une étude réalisée par Bundy et Wentorf [8], ou ils ont montrés que le nitrure de bore peut subir, à haute pression, une déformation qui entraîne un changement de phase de Wurtzite (w-BN) à la phase h-BN. Cette déformation est accompagnée par le changement d'hybridation $sp^2 \rightarrow sp^3$

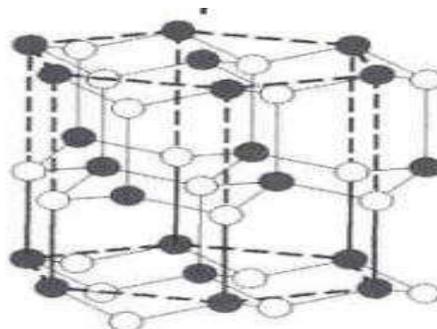


Figure 1.4: cellules élémentaires de nitrure de bore Wurtzite [2]

→ **Nitride de bore Rhomboédrique (r-BN) :**

Des études [5] ont montrées l'apparition d'une phase lors de la conversion de la phase c-BN en h-BN connue par la phase rhomboédrique (figure 3.b). La structure rhomboédrique (r-BN) est similaire à la structure h-BN mais la séquence des couches atomiques est ABC au lieu de ABA . La structure r-BN a été obtenue sous forme de petits cristaux à hautes pressions et hautes températures (HTHP).

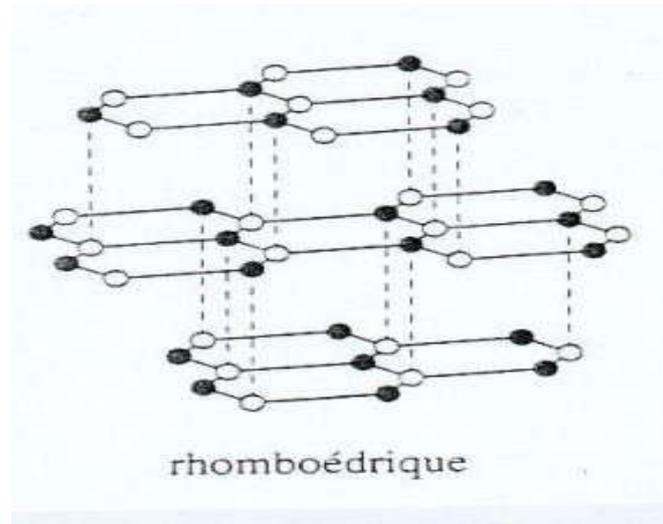


Figure 1.5: cellule élémentaire de nitride de bore Rhomboédrique [2]

→ **Nitride de bore Turbostratique (t-BN) et Amorphe (a-BN) :**

La structure Turbostratique (t-BN) (figure 1.6), est une structure caractérisée par une disposition des couches similaires à celle du h-BN sauf que la plupart de ces couches sont parallèles mais non alignées sur l'axe c. La phase amorphe (a-BN) est une phase synthétisée par la décomposition de la B-trichloroborazine et du césium. Ces couches sont appliquées lors de la production de dispositifs semi-conducteurs [2].

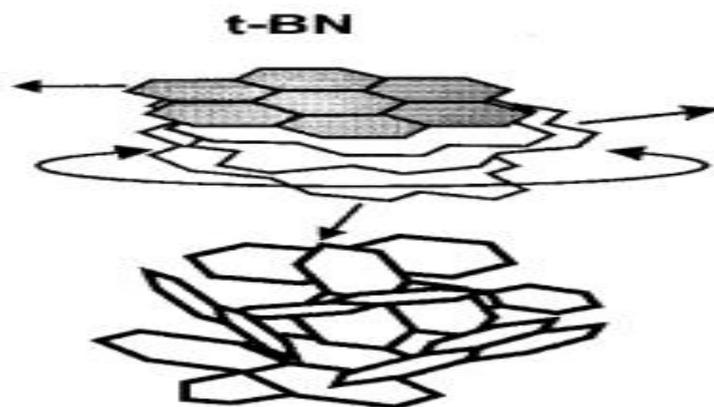


Figure 1. 6: Structures cristallines t-BN.[6]

→Nitrure de bore explosif (e-BN) :

La phase e-BN (e = explosion) est décrite comme une phase qui se forme à des hautes pressions et par des méthodes utilisant des ondes de choc ,ou bien par des réactions à pression normale assisté par des photons ,ou des électrons . L'existence de la phase métastable E-BN a été décrite dans un diagramme de phase tridimensionnel comportant la pression, la température et le champ électrique. [6].

Dans le tableau 1.1, nous avons récapitulé quelques propriétés des différentes phases de BN obtenus de la littérature.

Structure cristallin	h-BN	c-BN	r-BN	w-BN
Paramètres De maille (nm)	a = 0.25038 c = 0.661	a = 0.3615	a = 0.2504 c = 1.002	a = 0.2536 c = 0.4199
Groupe d'espace	D6h	T_d	R3m	C_{6v}
Densite (g / cm^3)	2.279	3.45	3.485	3.486
Distance B-N (nm)	0.1446	0.1565	0.1555	0.145
Masse volumique (g/cm^3)	2.271	3.45	---	3.485

Tableau 1.1:quelques propriétés des différentes phases de nitrure de bore .[7,9]

D'après la recherche bibliographique effectuée, nous avons constaté que la phase la plus stable énergétiquement et structurellement est la phase h-BN. Les dernières années, des études énormes sur le plan expérimentale et théoriques ont été réalisées en vue de déterminer les caractéristiques de ce matériaux. En plus, plusieurs applications dans le domaine de la nanotechnologie et de l'industrie des matériaux nanostructures ont utilisés ce type de matériau. C'est pour cette raison on s'est intéressé à l'étude de nitrure de bore en phase hexagonale. Donc dans ce qui suit on présente les caractéristiques de la phase h-BN.

3. Propriétés structurales de h-BN :

La phase hexagonale de nitrure de bore (h-BN) est similaire à celle du graphite. Les deux phases sont caractérisées par une structure hexagonale avec des paramètres cristallins très proches ($a = b = 2.504 \text{ \AA}$, $c = 6.661 \text{ \AA}$) pour le h-BN et ($a = b = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 6.70 \text{ \AA}$) pour le graphite[2].

Ces deux composés présentent une structure lamellaire formée de l'empilement de type ABAB ... de plans de BN pour le h-BN et de carbone pour le graphite. Cependant, les plans de h-BN sont formés d'une alternance entre les atomes B et N et en plus, dans le h-BN les hexagones se superposent parfaitement d'un plan à l'autre (figure 1.7 (a)) alors qu'ils sont décalés dans le graphite (figure 1.7 (b)).

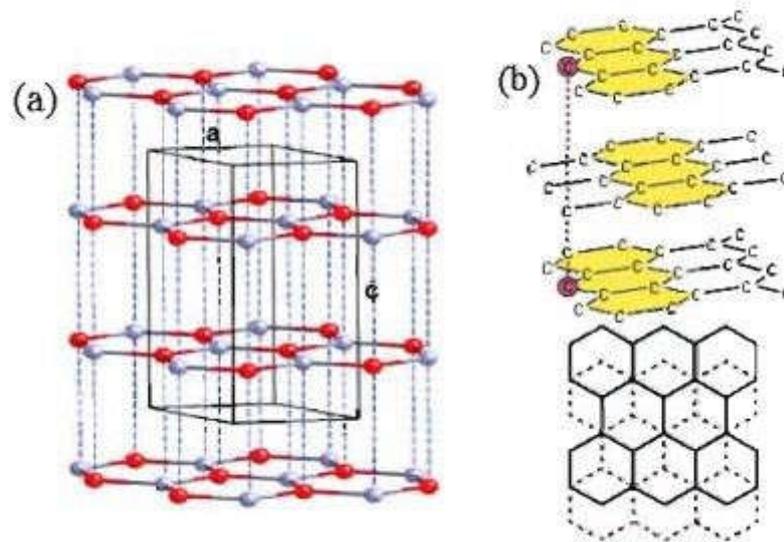


Figure 1.7: cellules élémentaires hexagonale (a) du BN ,(b) du graphite. [10]

Dans les plans du composé h-BN, les atomes B et N sont liés par une forte liaison covalente d'hybridation sp^2 , avec une longueur de la liaison 0,2504 nm. Par contre, les différentes couches atomiques (les feuillets) sont liées par une faible force de Van-Der-Waals, de longueur 0,6661 nm, et de densité 2,28 g/cm³.

La figure 1.6 représente la structure de h-BN similaire au graphène avec un sous-réseau occupé par des atomes de bore et l'autre par des atomes d'azote. La cellule élémentaire de h-BN est composée : d'un atome d'azote et un atome de bore. Tandis que pour le graphite, la cellule élémentaire est composée de deux atomes de carbones.

Cependant, pour les cristaux de h-BN (N=2), les données de diffraction des rayons X (XRD) indiquent que le cristal peut exister dans des structures de différentes symétries : $P6_3/mmc$ (194) , $P\bar{6}m2$ (187), $P\bar{3}m1$ (164), $P\bar{6}$ (174) , et $P3m1$ (156). [1]

Nous obtenons ces cinq structures (figure 1.8) , par des mouvements de glissement et de translation d'une couche basale de BN par rapport à l'autre couche de la cellule unitaire, ou par des mouvements de rotation d'une couche basale de BN autour de l'axe c du cristal. Parmi les cinq structures possibles, la structure A de groupe de symétrie $P6_3/mmc$ est la plus couramment utilisée. [1]

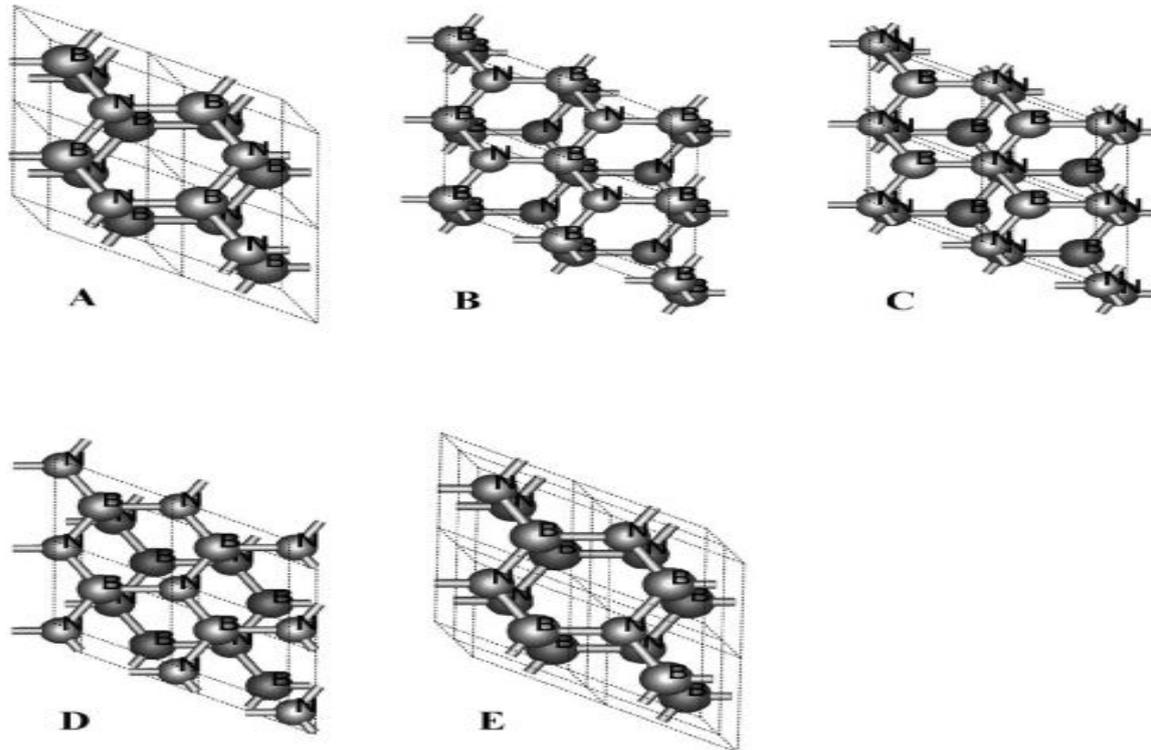


Figure1. 8: Structures de h-BN . A , B , C , D et E avec des groupes d'espaces $P 6_3/mmc$, P^-6m2 , P^-3m1 , P^-6 et $P3m1$ par respectivement . [1]

Cette structure est caractérisée par des propriétés physique intéressantes telles que : une conductivité thermique élevée, une grande résistance aux chocs thermiques, une faible dilatation thermique, une résistance électrique élevée et une faible constante diélectrique [2].

De ce fait, le h-BN a connu de nombreuses applications telles que les isolateurs électroniques, les dissipateurs thermiques et les revêtements . En outre, le h-BN a été largement utilisé comme lubrifiant solide également, en raison de son inertie chimique et de son caractère non mouillant caractéristiques par des fusions métalliques et non métalliques [3].

4. Propriétés électroniques de h-BN

Les propriétés électroniques du h-BN se sont avérées être fortement dépendant de l'empilement des couches BN hexagonal.

La structure de bande est caractérisée par une bande interdite, bande de Valence et bande de conduction.

- Structure A : bande interdite indirecte d'environ 4,027eV (figure 1.9), et très petite dispersion K-H . la phases h-BN la plus courante. La structure électronique de la structure A à été largement étudiée. [1]

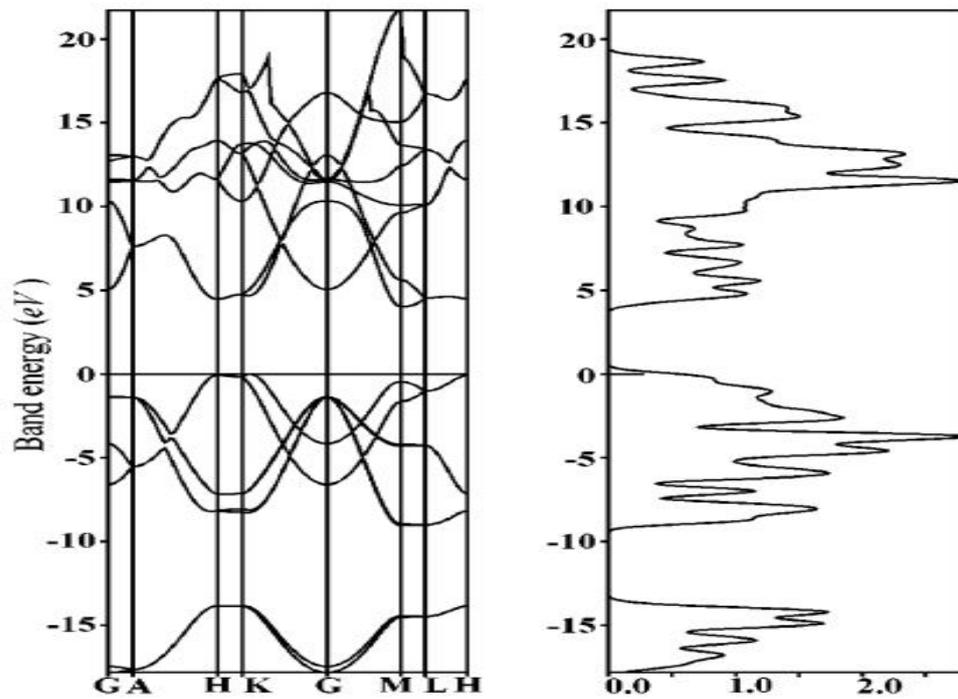


Figure1. 9: Structure de bandes et DOS total de la structure A. [1]

- Structure B : bande interdite directe d'environ 3,395 eV (figure 1. 10), ce qui n'a pas été observé avant. Le maximum de la bande de valence est également situé autour du point K, et le minimum de la bande de conduction se produit au niveau de K. La dispersion K-G faible et est comparable à l'énergie thermique à température ambiante. L'existence de la structure B modifie la nature de la structure électronique du h-BN et entraîne un changement critique de la bande interdite indirecte à la bande interdite directe, avec une baisse de l'énergie de la bande interdite d'environ 0,6 eV.[1]

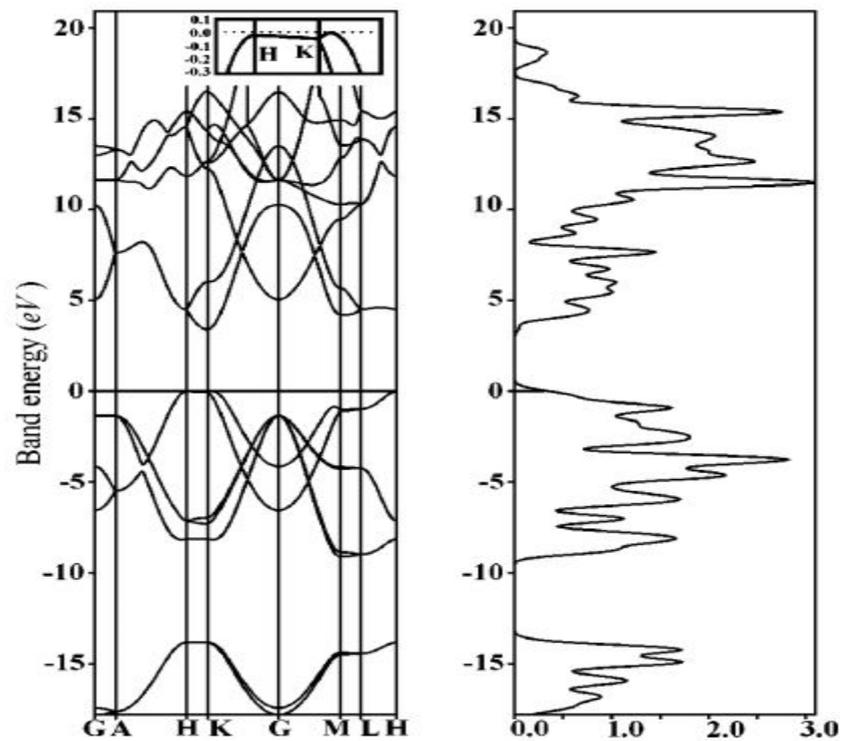


Figure 1.10: Structure de bande et DOS total de la structure B. [2]

- Structure D : la structure de bande est similaire a celle de la structure A(Figure 1.8) ,la bande interdite 4,208 eV (figure 1. 11) , avec très petite dispersion entre les point K et H de la zone de brillouin .[2]

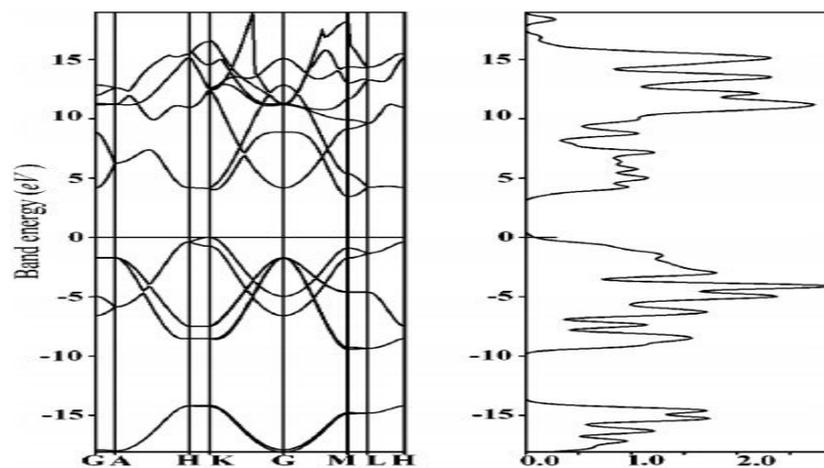


Figure1. 11: Structure de bande et DOS total de la structure D. [1]

- structures C et E : ces deux structures instable avec de mauvaises séquencés démpilement présentent des bandes interdites indirects, l'énergies des bandes interdites de la structure est de C 3,433 eV et la structure E 3,226 eV .(figure 1. 12) [1]

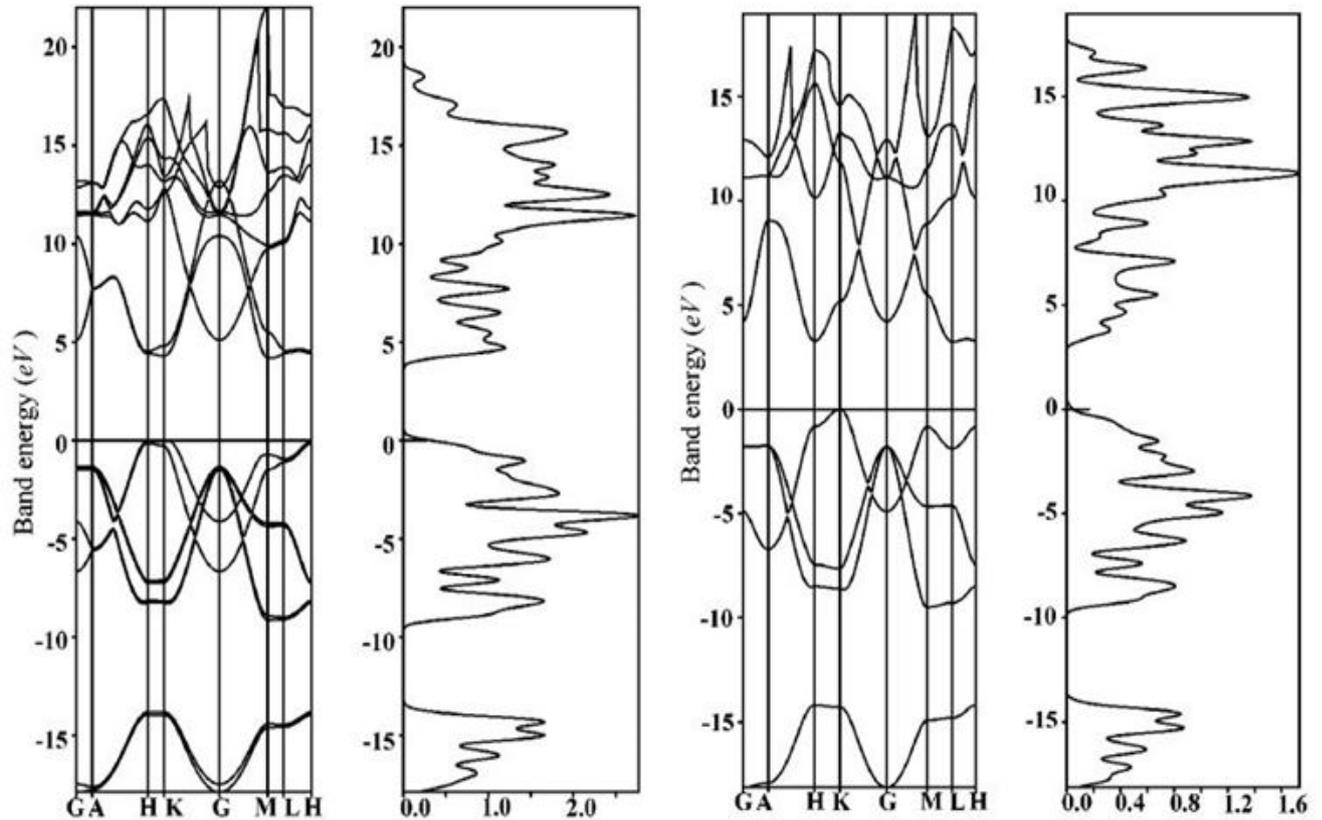


Figure1. 12: Structures des bandes et DOS totals de la structure C et E. [1]

Dans le tableau 1.2, nous avons regroupé quelques propriétés physiques (structurales, mécaniques, thermiques, électriques et optiques) de la structure h-BN.

Propriétés	h-BN	c-BN
<u>Structurales</u>		
Groupe d'espace	$P6_3/mmc(194)$	$F43m(227)$
Paramètre de maille (Å°)	$a = 2,504$ $c = 6,661$	$a = 3,615$
Distance interatomique (Å°)	$a = 1,446$ $c = 3,33$	
Densité (g/cm^3)	2,28	3,48
<u>Mécaniques</u>		
Dureté (Gpa)	10	45
Module d'Young (Gpa)	200	758
<u>Thermiques</u>		
Conductivité à 300K ($\text{W.cm}^{-1}.K^{-1}$)	$a > 2,25$ $c = 0,03$	13
Expansion à 400°C ($10^{-6}.k^{-1}$)	$a = -2,9$ $c = 40,5$	4,8
Stabilité à l'oxydation (°C)		

Graphitisation	>1000	1200 >1550
<u>Optiques</u> Indice de réfraction à 589,3 nm Energie de bande interdite (eV)	a =1,65 c =2,13 3,2 – 5,8 Direct	2,097 – 2,117 6 – 6,4 Indirect
<u>Electriques</u> Résistivité (Ω cm)	a= 10^{10} c= 10^{12}	10^{16}

Tableau 1. 2: quelques propriétés physiques de h-BN et c-BN.[12]

Sous sa forme hexagonale (au sens large du terme), il est incolore, isolant de faible densité et ses principales qualités sont sa conductivité thermique élevée, sa grande inertie chimique, son haut point de fusion, faible constante diélectrique, sa haute résistance à l'oxydation

CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE

1. Introduction

Au cours des dernière décennies, les méthodes théoriques dites ab-initio sont devenues un outil largement utilisé dans les descriptions et l'analyse des propriétés Physico-chimiques fondamentales des systèmes cristallins. A titre d'exemple : les propriétés électroniques, les propriétés mécaniques, thermiques, optiques ou magnétiquesetc. Ces méthodes se basent sur des formalismes mathématiques et des approximations théoriques afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système périodique avec les approximations de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi les différentes approximations qui interviennent.

2. L'équation de Schrödinger

Comme la loi de Newton de la physique classique, l'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la physique quantique. On cherche à modéliser un système quantique formé de N atomes donc de N noyaux de coordonnées $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ et de n électrons de coordonnées $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ en interactions coulombienne .

$$H\Psi_n(\vec{r}_v, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}_v, \vec{R}_n) \quad (2.1)$$

où H : Hamiltonien total du système.

E_n :L'énergie totale du système.

n : nombre d'électron dans le système.

Ψ_n : fonction d'onde associée à E_n .

Le hamiltonien H -du système est donnée par :

$$H=T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{A=1}^{N_n} \vec{\nabla}_A^2 \right\} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} \\
 & - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{R_{ai}} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

i et j : indices des électrons, a et b indices des noyaux,

M_a et Z_a : la masse et la charge du noyau considérés, respectivement.

R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} : sont, respectivement, les distances (noyau-électron), (électron-électron) et (noyau-noyau).

- (1) Le terme d'énergie cinétique des électrons.
- (2) Le terme d'énergie cinétique des noyaux.
- (3) Le terme d'énergie d'attraction noyaux-électrons.
- (4) Le terme d'énergie de répulsion électron-électron.
- (5) Le terme d'énergie de répulsion noyaux-noyaux.

3. Approximation de Born-Oppenheimer

Constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Born et Oppenheimer ont considéré que le mouvement des noyaux est négligeable devant le mouvement des électrons, parce que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (plus de 1000 fois). Cette approximation permet de séparer le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons [13].

L'équation (2.1) s'écrit, donc, sous la forme de deux équations :

$$\text{Equation électronique : } H_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el} \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \tag{2.3}$$

$$\text{Equation nucléaire : } H_{noy} \Psi_{noy}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{noy} \Psi_{noy}(\vec{r}, \vec{R}) \tag{2.4}$$

En écrit la fonctions d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et électronique.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

4-Methode de Hartree-Fock (HF)

4.1-Approximation de Hartree

En 1928 Hartree a proposé l'approximation du champ moyen qui consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec le reste des électrons par un potentiel effectif de Hartree. De ce fait, nous pouvons écrire la fonction d'onde électronique comme le produit de fonction d'onde mono-électroniques [15] :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

L'équation (2.2) s'écrit comme la somme des hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) \quad (2.7)$$

En résolvant l'équation de Schrödinger à un seul électron, la solution de l'équation de Schrödinger d'un système à N électron peut être déduite :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

$U_i(\vec{r})$: le potentiel extérieur des noyaux :

$$U_i(\vec{r}) = -\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (2.9)$$

$V_H^i(\vec{r})$ est le champ moyen des électrons appelé potentiel de Hartree :

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.10)$$

$\rho_i(\vec{r})$: représente la densité électronique :

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.11)$$

4.2- Approximation de Hartree-Fock

Fock, en 1930, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli pour prendre en considération l'antisymétrie de la fonction d'onde. Pour cela, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [14]

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(i) & \Phi_2(i) & \dots & \Phi_n(i) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Ψ_{HF} : fonction d'onde poly-électronique.

i les coordonnées de spin et d'espace d'un électron i de la molécule .

$\Phi_i(i)$: fonctions d'onde mono-électroniques, du déterminant de Slater représentent les fonction orbitales cristallin (OC)

L'application de cette procédure mène aux équations de Hartree-Fock pour les spin-orbitales $\Phi_i(i)$:

$$\hat{f}\Phi_i(i) = \epsilon_i\Phi_i(i) \quad (2.13)$$

Avec ϵ_i l'énergie de la spin-orbitale.

\hat{f} est l'opérateur de Hartree-Fock , défini pour un électron par :

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_u \hat{J}_u(1) - \hat{K}_u(1) \quad (2.14)$$

$\hat{J}_u(1)$ et $\hat{K}_u(1)$: sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange :

$$\hat{J}_u(1)\Phi_a(\mathbf{x}_1) = \left(\int \Phi_u^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_u(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) \Phi_a(\mathbf{x}_1) \quad (2.15)$$

$$\hat{K}_u(1)\Phi_a(\mathbf{x}_1) = \left(\int \Phi_u^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \right) \Phi_u(\mathbf{x}_1) \quad (2.16)$$

L'opérateur de Coulomb représente le potentiel moyen crée par les électrons. Ainsi que l'opérateur d'échange représente par son action sur une spin-orbitale.

Roothaan qui a utilisé la technique OM-LCAO pour construire les orbitales moléculaires (MO), cette méthode consiste à exprimer l'orbitale moléculaire $\Phi_{OM}(\vec{r}_i)$ par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\chi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Phi_{OM}(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \alpha_{i\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

Avec

χ_μ : les fonctions orbitales atomiques (O.A) .

$\alpha_{i\mu}$: Les coefficients à faire varier.

N : étant le nombre d'OA combinées.

$$\Phi_{OC}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m \alpha_{i\mu} \chi_\mu (\vec{r} - \vec{S}_\mu - \vec{g}) \quad (2.18)$$

Φ_{OC} : les fonctions orbitales cristallines .

\vec{r}_i : le vecteur position de l'électron i par rapport au centre de l'atome i de la molécule.

\vec{S}_μ : le vecteur position de l'atome i de la cellule primitive p de vecteur position \vec{g} .

\vec{g} : le vecteur de translation dans le réseau direct : $\vec{g} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$

On aboutit aux équations de Roothaan définies par le système séculaire suivant :

$$\sum_{\mu=1}^N \alpha_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.19)$$

Ou μ, ν , symbolisent les OA . $\nu = 1, 2, \dots, N$.

Les meilleurs coefficients de linéarité $\alpha_{i\mu}$ sont ceux qui minimisent l'énergie.

Pour faciliter le calcul, écrit l'équation de Roothaan dans le réseau réciproque :

$$F(\vec{k})A(\vec{k}) - S(\vec{k})A(\vec{k})E(\vec{k}) = 0 \quad (2.20)$$

Avec

$A(\vec{k})$: la matrice de vecteurs propres $\alpha_{i\mu}$ dans l'approximation LCAO .

$E(\vec{k})$: la matrice d'énergie.

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2.21)$$

$F_{\mu\nu}(\vec{k})$ et $F_{\mu\nu}(\vec{g})$ représentent la matrice de Fock de réseau réciproque et de réseau direct respectivement.

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} S_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2.22)$$

$$\text{Ou } S_{\mu\nu}(\vec{g}) = \int \chi_\mu(\vec{r} - \vec{S}_\mu) \chi_\nu(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\nu) dr \quad (2.23)$$

$S_{\mu\nu}(\vec{K})$ et $S_{\mu\nu}(\vec{g})$ sont les matrices de recouvrement entre les O.A de réseau réciproque et de réseau direct respectivement.

\vec{k} : le vecteur de translation de réseau réciproque définie par

$$\vec{k} = m_1 \vec{\alpha}_1^* + m_2 \vec{\alpha}_2^* + m_3 \vec{\alpha}_3^*.$$

Les fonctions orbitales atomiques χ_μ sont réécrites dans le réseau réciproque se forme de fonction de Bloch :

$$\chi_\mu(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{g}} \chi_\mu(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\nu) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2.23)$$

N : le nombre total des cellules élémentaires primitives de réseau direct.

Finalement, les fonctions orbitales cristallines sont données par :

$$\Phi_{OC}(\vec{k}_l, \vec{r}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \sum_{\vec{g}} \alpha_{\mu i}(\vec{k}_l) \chi_\mu(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_\nu) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2.24)$$

Pour la détermination de l'énergie totale de système-il nécessaire de définir les éléments de la matrice densité qui sont calculés dans le réseau direct à partir de l'expression suivante :

$$P_{\lambda\delta}(\vec{g}) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_{i=1}^m \int \alpha_{\mu j}^*(\vec{k}) \alpha_{\nu i}(\vec{k}) \theta_j(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{k})) e^{i\vec{k}\vec{g}} d\vec{k} \quad (2.25)$$

Les indices λ et δ désignent les O.A de la cellule élémentaire primitive.

ε_F : l'énergie de Fermi.

Le nombre 2 désigne la double occupation des états d'énergie du système.

θ_j : Fonction de Heaviside, définie par :

$$\theta_j(\vec{k}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon_i(\vec{k}) \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{si } \varepsilon_i(\vec{k}) > \varepsilon_F \end{cases}$$

A l'état fondamental $T = 0K \longrightarrow E \leq E_F$

5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. C'est une approximation basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927.

Où les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Dirac introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement ajoutée par Wigner. [15,16, 17]

La théorie DFT a véritablement débutée avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui montrent que l'énergie totale d'un système interagissant dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron $\rho(\vec{r})$. [14]

5.1-Méthode de Hohenberg-Kohn (HK)

En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris le modèle de Thomas et Fermi selon lequel les propriétés électronique d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux. Le premier dit d'existence et

Le second dit variationnel. [18]

Théorème 1 :

Si on a un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; les propriétés de son état fondamental, ne dépendent que de la densité électronique total $\rho(\vec{r})$ en chaque position \vec{r} . [14]

L'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.26)$$

Avec

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

$F[\rho(\vec{r})]$: Fonctionnelle universelle.

$T[\rho(\vec{r})]$: Énergie cinétique du système d'électrons.

$E_{ee}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'interaction électron-électron.

Théorème 2 :

Lorsque la densité de l'état fondamental coïncide avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$, la fonctionnelle de l'énergie total $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale . Par conséquent la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnelle.

Ce théorème montre qu'une densité d'essai $\rho(\vec{r})$, telle que $\rho(\vec{r}) \geq 0$ et pour un nombre d'électron n fixé ; $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = n$,

L'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc :

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivant :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (2.29)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de HK.

5.2- Equation de Kohn et Sham (KS)

La théorie de Kohn-Sham proposée en 1965 est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de représenter un système à n électrons interagissant par un système à n électrons non-interagissant ayant la même densité [20].

Chacun de ses électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \quad (2.31)$$

La fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système s'écrit après la détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation (2.31).

Donc la fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de système est :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \text{Det} [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \quad (2.32)$$

On peut alors écrire :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.33)$$

Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] \quad (2.34)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{KS}[\rho(\vec{r})]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

6. Fonctionnelle hybride (B3LYP)

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et

d'échange HF (exact), avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr [21]

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_{LYP}^C \quad (2.35)$$

Ou

E_{LYP}^C est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Paar.

ΔE_X^{B88} : D'échange défini par Becke.

et les paramètres a, b et c ont été ajustés respectivement à 0.20, 0.72 et 0.81 .

Actuellement, et selon les résultats obtenus par les travaux de recherches théoriques, il a été montré que l'approche SCF-LCAO-DFT-B3LYP est la meilleure par rapport aux autres méthodes, et ceux en comparaison avec l'expérimentale.

7. Bases d'orbitales atomiques

Il existe deux types de fonction de bases :

- Les orbitales de type Slater (STO) , définies par :

$$\chi_{n,l,m}^S(r, \theta, \phi) = Cr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.36)$$

n : est le nombre quantique principal.

C : le facteur de normalisation.

ξ : est l'exponentielle orbitale, et $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques .

Ce type de fonction présentent une forme analytique simple mais le calcul des intégrales à trois ou quatre centres n'est pas possible analytiquement, ainsi , ces orbitales sont utilisées pour les systèmes atomiques et diatomiques ou une grande précision de calcul est exigée .

- Les orbitales de type Gaussiennes (GTO) :

$$\chi_{L,\alpha}^G(\mathbf{r}) = Cx^i y^j z^k e^{-\alpha(\mathbf{r})^2} \quad (2.37)$$

Avec α est l'exposant de la Gaussienne.

i, j, k sont des nombres simulant les nombre quantiques.

Les intégrales biélectroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater.

Le h-BN bulk est représenté par une structure cristalline périodique (3D) , mais les méthode

de HF sont adaptées au calcul des propriétés électroniques de systèmes physiques à système ponctuelle (atomes , molécules) . Donc l'adaptation de ces méthodes aux systèmes périodiques

nécessite l'utilisation de la méthode cellulaire de Wigner-Seitz . Le principe est diviser le structure cristallin en cellule élémentaire primitive (W .S) contenant chacun un seul atome .

Les résultats obtenus par cellule sont ensuite généralisés au système en appliquant le théorème de Bloch et la symétrie de translation. les calculs sont effectués dans la zone de Brillouin Irréductible (IZB)

8.Présentation du programme CRYSTAL

Le programme CRYSTAL a été développé par le groupe de chimie théorique de l'université de Turin [21] . le programme CRYSTAL est une adaptation de la modélisation et calcul de propriétés pour les systèmes périodiques 3D(cristaux) , 2D(slab) et 1D(polymères) , des systèmes moléculaires non périodique 0D (molécules) ,avec une précision ce qui permet de déterminé les différentes énergies (énergie des systèmes cristallins , énergie de surfaceect)

Ce programme devisé en trois blocks :

- Block 1 : définie les données géométriques qui caractérisent le système à étudier telles que ;
 - ❖ Le modèle géométrique (cristal, slab et molécule).
 - ❖ Le groupe de symétrie d'espace.
 - ❖ Les paramètres de maille.
 - ❖ Les coordonnées des éléments de la base atomique.
- Block 2 : est réservé aux bases d'orbitales atomique (BS).
- Block 3 : ce block regroupe toutes les informations pour calculer les propriétés des systèmes.

CHAPITRE 3 :

RESULTAT ET DISCUSSION

1. Introduction

Dans ce chapitre en utilisons le programme CRYSTAL09 pour étudié les propriétés structurales et électroniques des nanostructure de nitrure de bore h-BN .

Dans un premier temps nous commençons par la présentation du modèle géométrique et les détails de calcul.

Nous avons représenté et discuté les résultats obtenus. Après un choix convenable de la structure optimale, nous commençons au premier lieu par la détermination des propriétés structurales telles que les paramètres de relaxation (Δx , Δy et Δz) et l'énergie correspondante. Ensuite, on représente les propriétés électroniques des nanostructures de h-BN : l'énergie totale et de gap, la nature de notre système, retenues de l'analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie, de la densité d'Etat total (DOS) , projetée sur l'environnement des atomes (LDOS) et projetées sur les orbitales atomiques (PDOS). A la fin, on compare nos résultats aux résultats obtenus de la littérature. On termine ce chapitre par une conclusion.

2. Modèles géométriques et détails de calcul

Cette étude a été réalisée à l'aide du programme Crystal09, en utilisant la méthode SCF-LCAO-DFT périodique avec le fonctionnel hybride (B3LYP). Notre but est d'aboutir à la structure optimale pour déterminer l'énergie totale minimale en un temps de calcul réduit. Ceci est lié au choix convenable des conditions de calcul comme résumé ci-dessous.

Nous avons donc procédé à optimiser les paramètres de calcul tels que : la géométrie les bases d'orbitales atomique (OA), le potentiel, la tolérance d'intégration ...etc.

Pour cela, une série de tests préliminaires a été entamée en changeons à chaque fois les paramètres de calcul influençons sur les résultats comme les bases d'OA et la méthode de calcul.

Comme nous l'avons déjà mentionner dans le chapitre 1, le nitrure de bore cristallise dans une structure hexagonale, avec le groupe de symétrie $P6_3/mmc$ (194 dans le tableau international de la cristallographie). La cellule élémentaire contient 2 atomes: N ($Z=7$) : {0.333, 0.666, 0.25} et B ($Z=5$) : {0.333, 0.666, 0.75} avec les paramètres de réseau $a=b=0.25038\text{Å}$ et $c=0.661\text{Å}$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$, valeurs retenues de l'expérimental [1].

Dans la figure3.1. nous avons représenté la cellule primitive de h-BN .

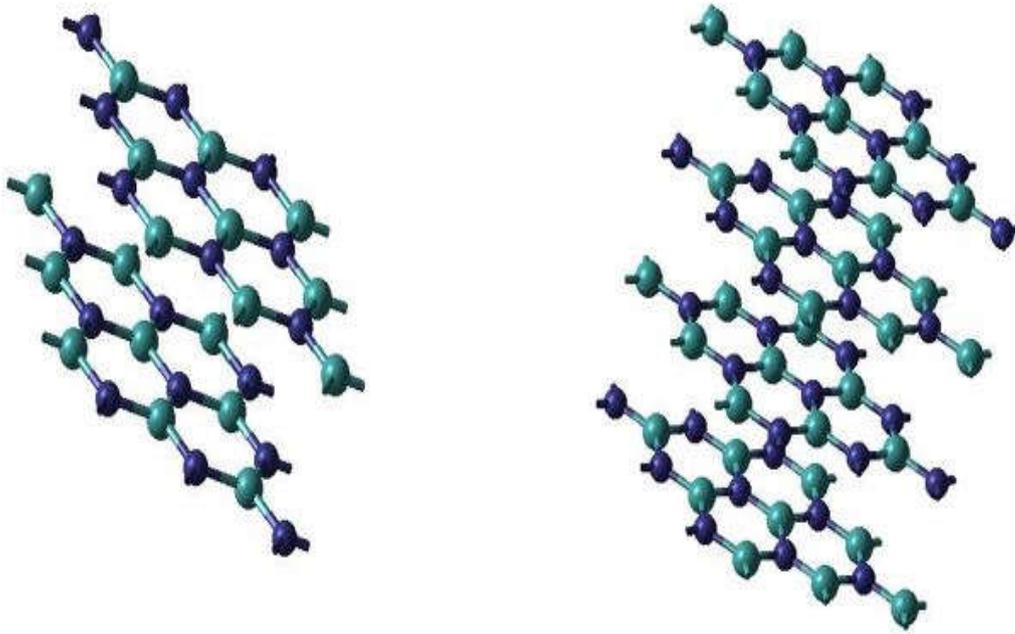


Figure 3.1 : structures cristallines de h-BN

Dans le bloc géométrie de l'input, on insert le mot clé OPTGEOM pour l'optimisation de la géométrie (les paramètres de maille et les positions des atomes).

Le problème crucial dans un calcul ab-initio réside dans le choix de la base d'orbital atomique (BS), de ce fait les bases d'orbital atomique doivent compromis entre le minimum de l'énergie totale et le temps de calcul non couteux

Pour cela, plusieurs BS ont été utilisées afin de vérifier ce compromis. A la fin, nous avons choisis les bases d'OA suivantes :

N-pob-TZVP-re2 :

```

7 8
0 0 6 2.0 1.0
19730.800647 0.00021887984991
2957.8958745 0.00169607088030
673.22133595 0.00879546035380
190.68249494 0.03535938260500
62.295441898 0.11095789217000
22.654161182 0.24982972552000
0 0 2 2.0 1.0
8.9791477428 0.4062389614800
3.6863002370 0.2433821717600
0 0 1 0.0 1.0
0.7865398200 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.2677997200 1.00000000000000
0 2 4 3.0 1.0
49.200380510 0.0055552416751
11.346790537 0.0380523797230
3.4273972411 0.1495367102900
1.1785525134 0.3494930523000
0 2 1 0.0 1.0
0.3780331700 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1473661500 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.3612294900 1.00000000000000

```

B_pob_TZVP 2012 :

```

5 8
0 0 6 2.0 1.0
8564.86606870 0.00022837198155
1284.15162630 0.00176825764470
292.278716040 0.00914070805160
82.7754691760 0.03634263898900
27.0179392690 0.11063458441000
9.81496196600 0.23367344321000
0 0 2 2.0 1.0
3.93185590590 0.41818777978000
1.65955997120 0.22325473798000
0 0 1 0.0 1.0
0.53318702000 1.0000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.26659351000 1.0000000000000000
0 2 4 1.0 1.0
22.4538758030 0.00502655751790
5.10450583300 0.03280173896500
1.49860813440 0.13151230768000
0.50927831315 0.33197167769000
0 2 1 0.0 1.0
0.53857716000 1.0000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.26928858000 1.0000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.75005942000 1.0000000000000000
99 0

```

Les configurations électroniques correspondantes sont les suivantes: B ($1s^2 2s^2 2p^2$) ,
N($1s^2 2s^2 2p^2$).

Les mots-clés utilisés dans notre Input sont:

B3LYP : qui représente le potentiel utilisé pour réaliser les calculs. Ce fonctionnel est hybride. Le potentiel d'échange est de Becke à 3 paramètres et le potentiel de corrélation de Lee-Yang-Parr. Il a montré que ce fonctionnel est très adéquat pour l'étude de ces propriétés.^{si}

SPIN: l'utilisation de ce mot clé montre que notre système est à couches ouvertes ce qui signifie que la différence entre les électrons alpha et beta n'est pas nulle.

SHRINK : l'intégration dans (FBZ) nécessite, en plus des points et des directions de haute symétrie, la définition de l'espace de Monkhorst qui est composé des points spéciaux qu'on doit fixer leurs nombre par les nombres S1, S2 et S3.

TOLINTEG : le calcul des intégrales d'interaction de coulomb et d'échange mono et bi électronique est lourd en donnant des fichiers out très volumineux. Pour cela, fixer la tolérance d'intégration doit répondre, principalement, à deux critères : le type d'étude à réaliser et la nature de système à utiliser. En fait, notre cas ne demande pas une haute précision d'intégration, pour cela nous avons utilisé les valeurs (10 10 10 10 20) qui répondent correctement à notre étude.

FMIXING : le mixage entre la matrice de Fock et la matrice de Khon-Shan (KS) est un critère indispensable pour obtenir la valeur minimale de l'énergie et un faible temps de calcul. Dans notre cas, la valeur a été optimisée et on a trouvé 40%. **MAXCYCLE** : nombre maximal de cycles pour la résolution de l'équation de Schrödinger avec la méthode SCF.

3. Etude des propriétés structurales

L'optimisation de notre système a une influence directe sur la position des atomes dans la cellule. Si le déplacement est important suivant la direction oz, on dit que le système est relaxé, quant au déplacement dans le plan xoy est défini par la reconstruction. Si notre système subit un déplacement important selon les trois directions, on dit que notre système est relaxé et reconstruit. C'est sur cette base que notre étude structurale s'est basée. Nous avons calculé les paramètres de relaxation et de reconstruction Δx , Δy et Δz . Ceci est réalisé par le calcul de la différence entre les positions des atomes avant et après optimisation.

Dans la figure 3.2, nous avons représenté la cellule élémentaire conventionnelle de la structure h-BN.

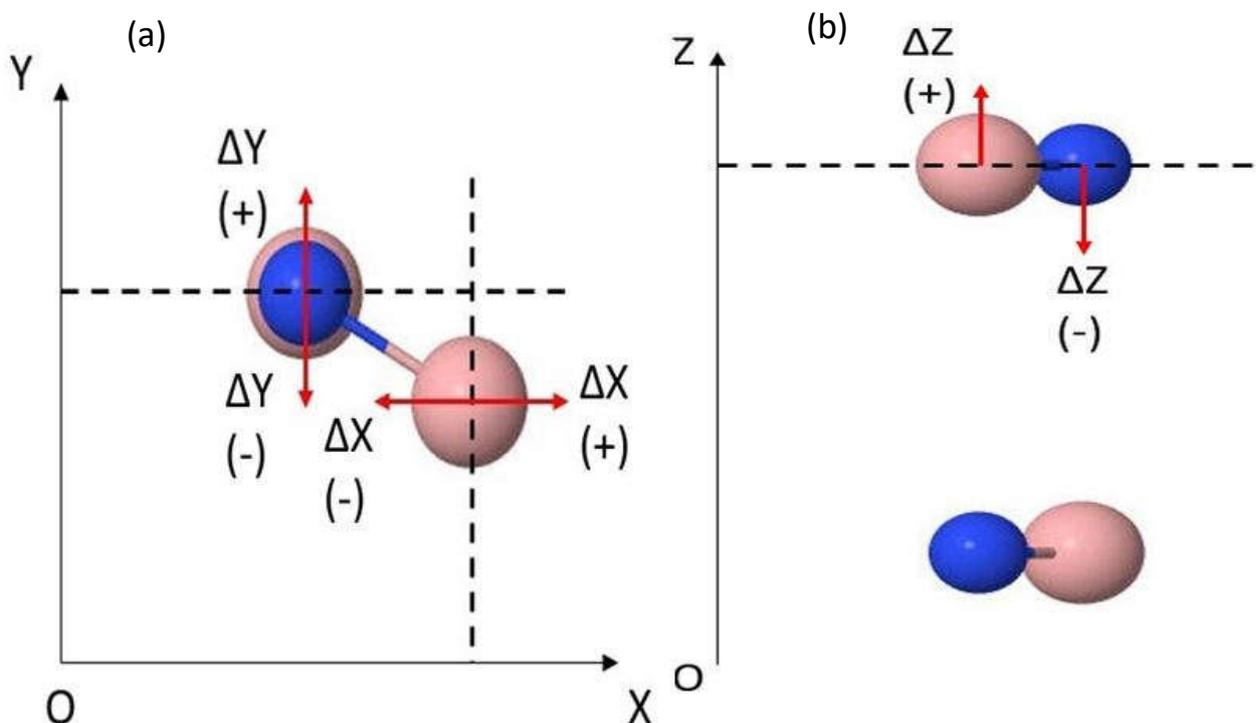


Figure 3.2 : Représentation de la cellule élémentaire de h-BN (a) reconstruction, (b) relaxation.

Dans le tableau 3.1 nous avons récapitulé les valeurs obtenues pour les atomes de la base cristalline.

Les atomes		Δx (A°)	Δy (A°)	Δz (A°)
B_1		0.000082383022	0	0
N_1		0.000082383022	0	0
B_2		0.000041191511	0.00007134579	0
N_2		0.000041191511	0.00007134579	0

Tableau 3.1:déplacement Δx , Δy et Δz .

A partir des valeurs du **tableau 3.1**, nous avons remarqué que les valeurs obtenues des paramètres de reconstruction sont de l'ordre de $10^{-4}A^\circ$. Tandis que pour la relaxation on a trouvé que $\Delta z=0$.

On peut conclure donc que notre système n'est pas relaxer ni reconstruit.

4. Etude des propriétés électroniques :

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, l'étude des propriétés électroniques concerne la structure de bandes d'énergie, la densité d'état totale (DOS), Projeté sur l'environnement (LDOS) et la densité projeté sur les OAs (PDOS). Cette étude nous permis de déterminer la valeur de l'énergie de gap et donc le classement de notre matériau. Ainsi que la composition en OAs du haut de la bande de valence (VBM) et du bas de la bande de conduction (CBM).

4.1. Structure de bandes d'énergie

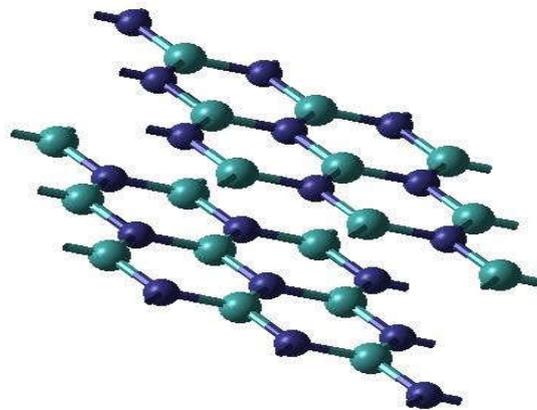


Figure 3.3 : structures cristallines de h-BN .

Nous avons tracé ce diagramme de la structure de bandes d'énergie pour les points et les directions de hauteurs Γ, A, H, K, M, L , et $\Gamma A, AH, HK, K \Gamma, \Gamma M, ML, LH$. respectivement, qui figurent dans la (IFBZ) du réseau réciproque du réseau h-BN, représentés dans la figure 3.4.

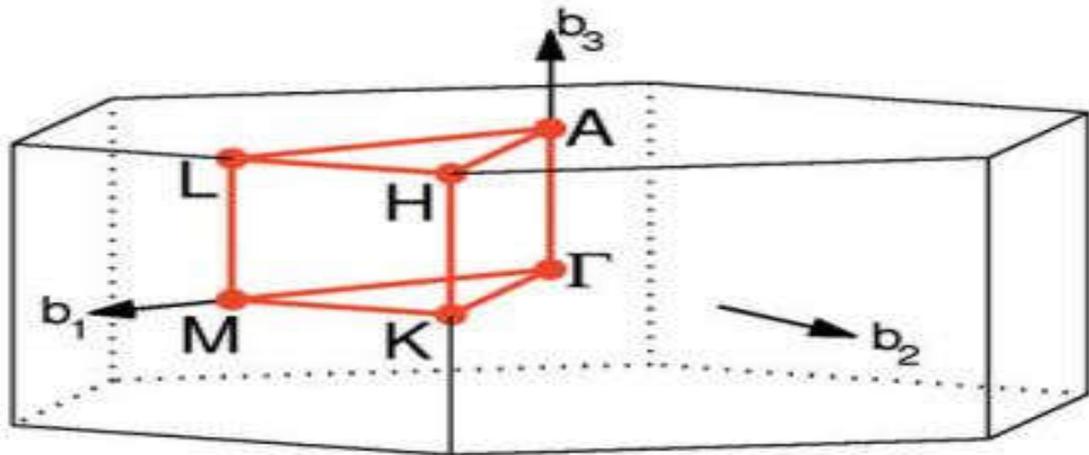


Figure 3.4 : la première zone de Brillouin FBZ et la première zone de Brillouin irréductible IFBZ du réseau h-BN .

La figure 3.5 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage de l'énergie de fermi E_f et les points $\Gamma(0,0,0), A(0,0,1/2), H(2/3,1/3,1/2), K(2/3,1/3,0), M(1/2,0,0), L(1/2,0,1/2)$.

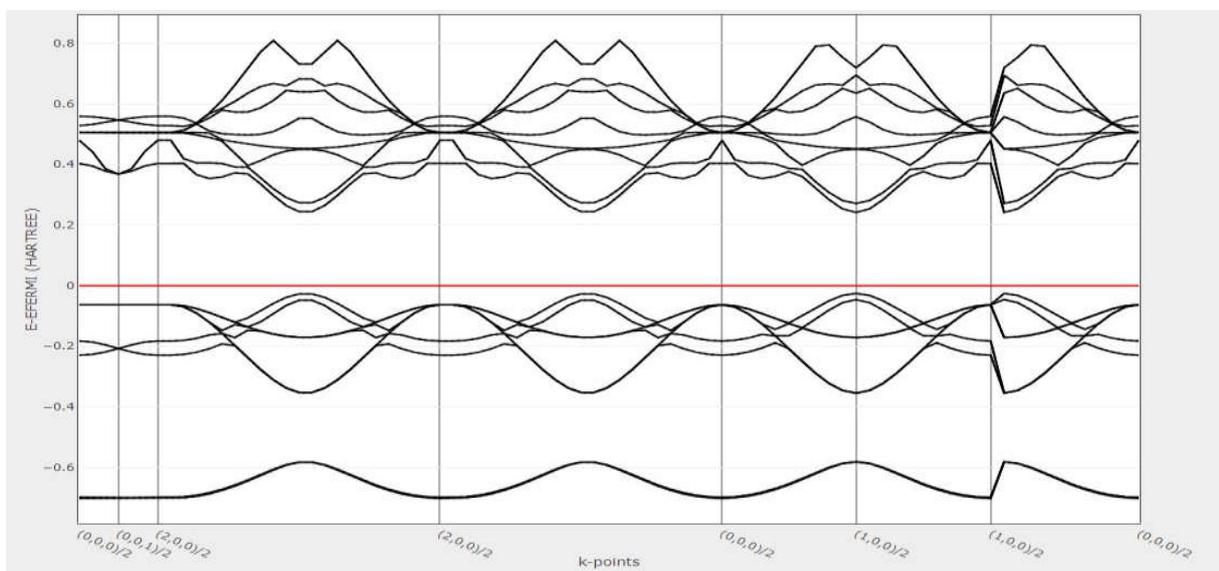


Figure 3.5 : structure de bandes d'énergie de h-BN .

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM).

Dans le tableau 3.2 nous avons représenté les énergies de gap obtenu avec nos calculs et des autres travaux de la littérature.

Méthode de calcul	La valeur de E_g de h-BN (ev)
Nos calculs (DFT-B3LYP)	6.53
FLAPW(Full-Potential Linear Augmented Plan-Wave) [22]	4.5
FPMD(First-Principles Molecular Dynamics) [23]	5.06
DFT-LDA [2]	6.4
ASW (Augmented Spherical Wave) [24]	14.12

Tableau 3.2: valeurs des énergies de gap de h-BN

La valeur de l'énergie de gap obtenue est de 6.53eV, ce qui signifie que notre système est un isolant.

La comparaison avec les résultats de la littérature montre qu'il y a une grande différence avec le résultat obtenu par ASW, contrairement aux résultats de FLAPW, la dynamique moléculaire et DFT-LDA. Ceci signifie que la méthode ASW n'est pas convenable.

4.2. Densité d'états

L'analyse des spectres de la densité d'état nous permis de déterminer les atomes intervenants dans le (VBM) et dans le (CBM) et la composition en orbitales atomiques (OAs) de ces derniers.

Dans la figure 3.6, nous avons représenté le spectre de la densité d'état totale (DOS) de notre système h-BN au voisinage, toujours, de l'énergie de fermi. On remarque des pics intense dans l'intervalle [-10 à 0] eV, ce qui représente le (VBM) et entre [+6 à 22] eV, qui représente le bas de (CBM). Le niveau de Fermi est situé à -6 .3246eV.

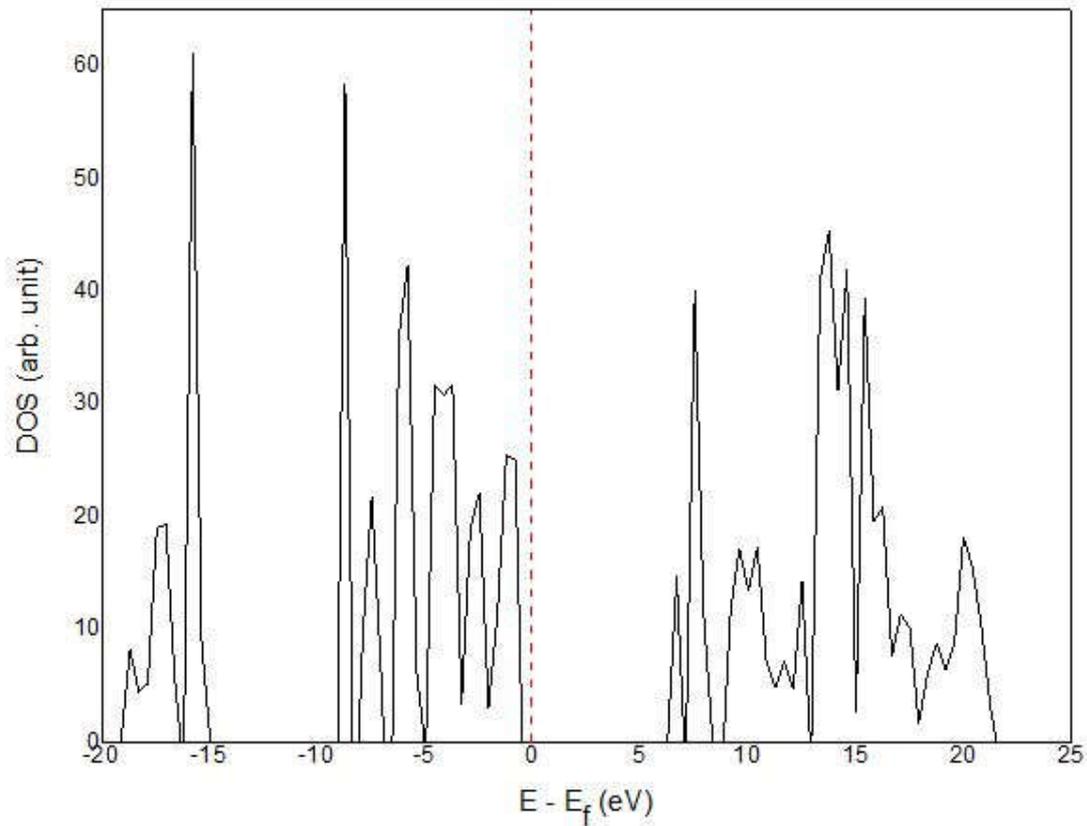


Figure 3.6 : Densité d'état totale (DOS) de h-BN.

La figure 3.7, montre le spectre LDOS, nous constatons que le VBM est composé de la participation des deux types d'atomes N et B. la participation des atomes de B est faible par rapport à N. tandis que, le (CBM) est composé par une faible participation des atomes de N par rapport aux atomes B.

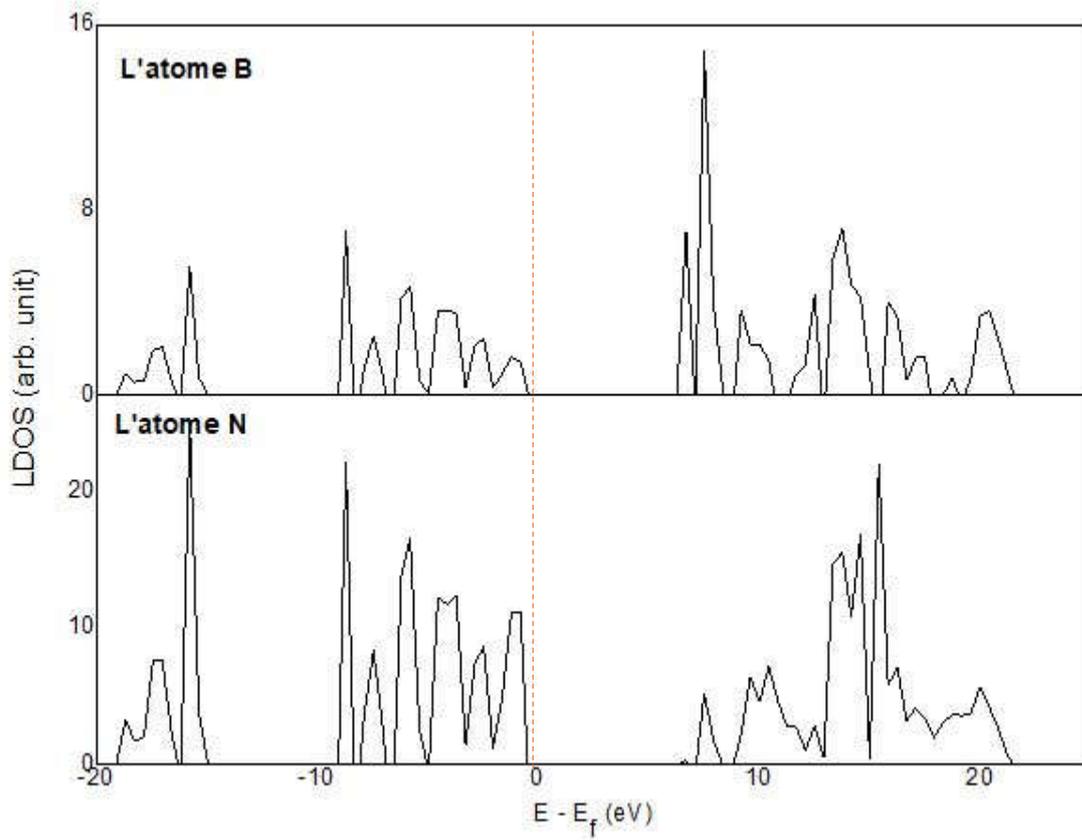


Figure 3.7 : Densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) de h-BN .

Pour déterminer la composition en OAs de ces deux bandes, nous avons représenté dans la figure 3.8, la projection sur les OAs de la densité d'état PDOS.

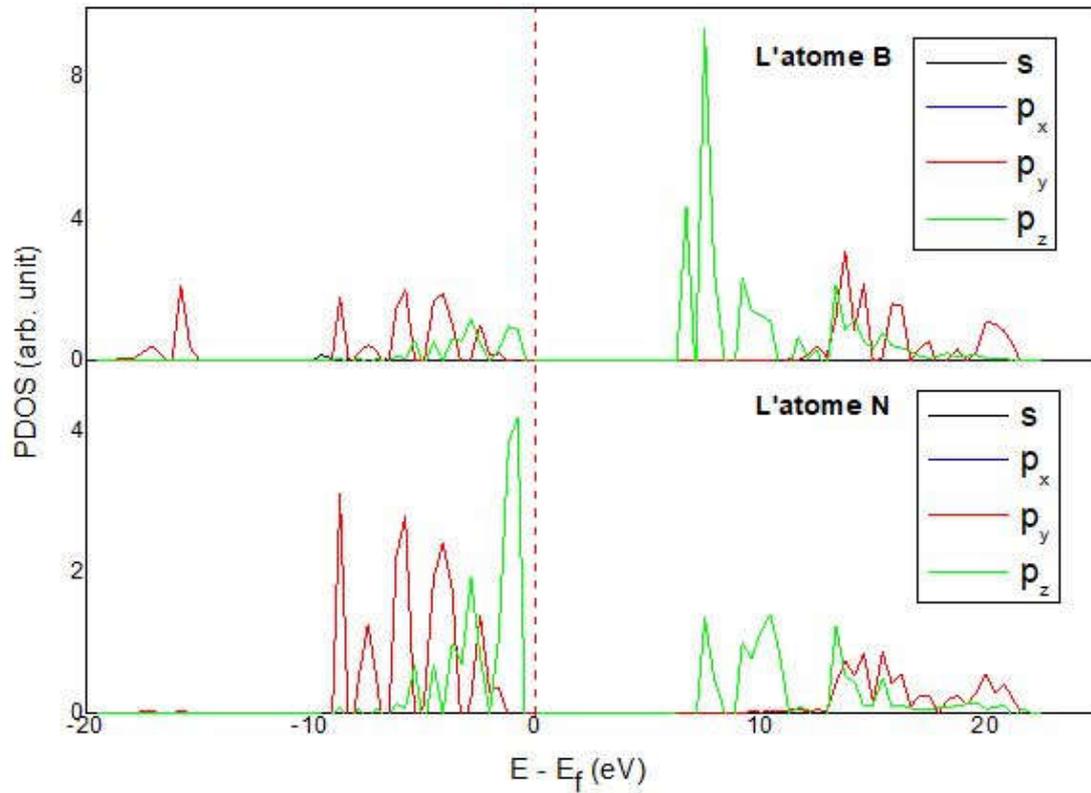


Figure 3.8 : densité d'état projetée sur les OAs de h-BN .

Nous constatons d'après les spectres PDOS, que le CBM est composé des OAs ($2P_z$) des atomes de bore B et de N. sauf que la participation des OAs ($2P_z$) de B est prédominante.

Le VBM est composé des OAs ($2P_y$) et ($2P_z$) des atomes de N et de B avec pratiquement la même participation, ce qui indique l'existence d'une hybridation entre ces OAs.

Conclusion générale

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de nitrure de bore de phase hexagonale (h-BN). Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul CRYSTAL09 et l'approche théorique SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique.

Après une présentation d'une synthèse des travaux de la littérature sur le h-BN et un rappel théorique, nous avons présenté nos résultats obtenus ainsi qu'une comparaison aux résultats de la littérature.

En premier lieu, nous avons représenté la structure de la cellule élémentaire de h-BN. Après un choix convenable des paramètres de calcul ab-initio choisis des travaux expérimentaux de la littérature, parce que ce choix représente le point crucial. Le choix définitif des paramètres de calculs (les paramètres du réseau, les bases d'OA, le potentiel, ... etc.) , nécessite plusieurs tests de convergences . L'optimisation de la géométrie a été réalisée par le code Crystal à l'aide d'un programme implémenté dans le code basé sur la méthode d'Hessian.

Une analyse et comparaison avec la littérature des résultats obtenus est ainsi réalisée pour pouvoir juger nos calculs. Pour cela, nous avons représenté les spectres des la structure de bandes d'énergie ou on a trouvé une grande valeur d'énergie de gap direct ($E_g = 6.5304 \text{ eV}$). L'analyse des spectres de la densité d'état, à savoir la LDOS, nous a permis de déterminer les atomes intervenant dans la composition de (VBM) et le (CBM). Nous avons trouvé que les atomes de bore B sont dominant dans la bande de conduction le (CBM) , et que les atomes d'azote sont dominant dans le (VBM) . Quant à la PDOS, nous y avons observé que la minimum de la bande de conduction (CBM) est prédominé par l'état 2Pz et que le maximum de la bande de valence (VBM) est occupé par un état 2Pz .

Bibliographies

- [1] : Lei Liu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen , «Structural and electronic properties of h-BN»,PHYSICAL REVIEW B 68, 104102 (2003)
- [2] : Raul ARENAL de la CONCHA , Thèse de doctorat de l'Université PARIS-SUD XI , «Synthèse de nanotubes de nitrure de bore :Etude de la structure et des propriétés vibrationnelles et électronique »? 2005.
- [3] : Jun Yin, Jidong Li, Yang Hang, Jin Yu,..., «Boron Nitride Nanostructures: Fabrication, Functionalization and Applications», Article in Small 12 , 2942-2968 , (2016).
- [4] : Metin Örneç, Kaitlin Wang,...,« Molten salt synthesis of highly ordered and nanostructured hexagonal boron nitride», Diamond and Related Materials 93(2019) 179-186.
- [5] : Ali SOLTAM, Thèse de doctorat de L'Université Metz, «Croissance de films minces de nitrure de bore hexagonal et cubique par depot chimique en phase vapeur assiste par plasma caractérisation optiques et électronique » , I novembre2001 .
- [6] : Hussein Termoss, Thèse de doctorat ,L'Université Claude Bernar - LYON 1 , «Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d'élaboration caractérisations physico-chimiques»,2009.
- [7] : Mademoiselle Périne JAFFRENNOU, Thèse de doctorat ,L'Ecole normale supérieure de Cachan ,« Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore », 16 Octobre 2008.
- [8] : GUIOT Eric ,L'Ecole nationale supérieure D'ARTS ET METIERS «Quelque aspects de la formation de films minces de nitrure de bore cubique » , 06 Avril 2000.
- [9] : Nakano et al. Diam. Relat. Mater, Molten salt synthesis of highly ordered and nanostructured hexagonal boron nitride», Related Materials 2 , 1409 (1993)
- [10] : Aurélie Pierret, Thèse de doctorat de L'Université Pierre et Marie Curie, «Propriétés structurales est optiques de nanostructures semi-conductrices a grand gap » ,25 oct 2013.
- [11] : Périne Jaffrennou, « Etude des propriétés optiques du nitrure de bore

hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore », Article de revue , 11(2008) , Français

[12] : O.Mishima et Science, «High-Temperature Cubic Boron Nitride P-N Junction Diode Made at High Pressure » ,Article ,238-181 (1987) .

[13] : The Born-Oppenheimer Approximation.

[14] : Yamina Cheballah ,Thèse de doctorat , « Etude ab-initio des propriétés optique et magnétique de surface des nitrure XN des métaux de transition X=(Fe,Co,Ni,Cu) » , 28-12-2014 .

[15] : L.H.Thomas,Proc .Cambridge Phil . Soc (1927)23,452.

[16] : E.Fermi,Z.Physik 48 (1928), 73-79 .

[17] : P.A.M.Dirac,Proc .Roy.Soc .London A117 (1928)610 – 624 .

[18] : P.Hohenberg, W.Kohen,Phys.Rev . «Inhomogènes Electron Gas»,136,(1964).

[19] : Hadrien perro, Thèse dr doctorat ,Université de Paris , 2007 .

[20] : P. J. Stephens* and F. J. Devlin.....,«Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroic Spectra Using Density Functional Force Fields » ,98,1994,

[21] : CRYSTAL09 User's Manual March , R. Dovesi , V.R. Saunders,...ect ,10 .2010 .

[22] : K T Park, K Terakura and Hamadas , J. Phys. C: Solid State Phys. « Band-structure calculationsfor boron nitridewith three different crystal structures» 20 (1987) 1241-1251 .

[23] : Kazuaki KOBAYASHI , Journal of the Physical Society of Japan, « First-Principles Study of Various Hexagonal BN Phases »Vol. 76, No. 10, October, 2007, 104707 .

[24] : S. Matar, V. Gonnet, G. Dernazeau , « Structure électronique du nitrure de bore cubique dans l'approximation de la densité électronique locale » , Journal de Physique I , 1994 page 335 .

