



Etude théorique des états électroniques à plusieurs corps des défauts dans le diamant : le cas du centre NV sous haute pression

Ce travail de doctorat a pour objet l'étude, dans le diamant, de l'influence de la pression sur les transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités du centre « azote-lacune de carbone » NV, sans paramètre ajustable. Le centre neutre NV^0 et le centre chargé négativement NV^- ont chacun été étudiés. L'étude a nécessité le développement d'un modèle de Hubbard où les valeurs des interactions sont obtenues sans ajustement sur l'expérience, par une méthode de calcul à partir des principes premiers.

Le centre NV est un défaut à niveaux profonds, ses propriétés optiques et magnétiques sont liées aux niveaux sans dispersion dans la bande interdite électronique associés à des états électroniques fortement localisés. Ces niveaux proviennent de combinaisons linéaires d'orbitales localisées correspondant aux quatre liaisons pendantes pointant vers le centre de la lacune et issues des corrélations électroniques fortes. C'est pourquoi un traitement rigoureux, à l'échelle quantique, est nécessaire. La DFT est une approche puissante pour les calculs des propriétés de l'état fondamental des défauts ponctuels. Cependant, les états électroniques en DFT ont un caractère mono-déterminantal : un seul déterminant de Slater intervient, auquel il manque les corrélations non dynamiques. La DFT seule ne permet pas de calculer certains états électroniques à N- corps qui caractérisent les défauts profonds. De plus, les fonctionnelles d'échange et corrélation (FXC) utilisées en DFT ont une précision limitée.

C'est pourquoi j'ai d'abord développé une approche combinée modèle d'Hubbard + DFT. La transition triplet-triplet entre l'état fondamental et le premier état triplet excité est étudié à la fois avec la FXC standard GGA-PBE, et la FXC hybride HSE06. Il est montré que l'utilisation de cette dernière améliore la description des corrélations au-delà de la DFT-PBE, et permet la prédiction des transitions optiques plus précise. De plus, les interactions à longue portée ont un effet crucial dans la modélisation des défauts profonds: premièrement, les déformations élastiques, dues à la présence d'un atome de nature différente (N) de ceux de la matrice (C), sont à longue portée et doivent être prises en compte; ensuite, quand le défaut est chargé, il est important d'éviter l'interaction non-physique charge-charge entre supermailles voisines, causée par l'utilisation des conditions périodiques aux limites. Par conséquent, j'ai étudié la structure atomique d'un défaut dans de grandes supermailles. La diagonalisation exacte soit, en termes de chimie quantique, le calcul d'interaction de configurations, du Hamiltonian de Hubbard dans la base à plusieurs électrons, construite à partir des niveaux localisés dans la bande interdite, permet d'accéder aux états fondamentaux et excités multi-configurationnels. Cette technique a été comparée aux méthodes récentes de l'état de l'art.

La méthode développée est appliquée à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les niveaux triplets et singulets du centre NV^- , et sur les niveaux doublets et quadruplets du centre NV^0 . Parmi les nombreux résultats, j'ai découvert un effet très intéressant lié à la transition singulet-singulet sous pression hydrostatique dans le centre NV. Les résultats obtenus dans ce travail n'ont jamais été ni calculés ni mesurés expérimentalement.

En perspective, j'ai développé un nouveau code de calcul qui peut être utilisé pour étudier d'autres défauts d'intérêt dans les technologies quantiques.

Mots clés : Défauts ponctuels ; Diamant ; centre NV ; Théorie de la fonctionnelle de la densité ; Modèle d'Hubbard ; Pression hydrostatique ;