UNIVERSITE DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **:**

Master En physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par :

- BABA Sahar
- BOUKHELKHAL Hadjer

Thème :

Impact de la taille de la supercellule sur les propriétés physiques du silicium poreux**.**

Soutenu publiquement le : 23 /06 /2022. Devant le jury composé de :

Dr. HAIRECHE Sofiane	Grade : MCB	Univ. Yahia FARES	**Président**
Dr. DEHBAOUI Mourad	Grade : MCA	Univ. Yahia FARES	**Examinateur**
Dr. BOUKAOUD Abdelali	Grade : MCA	Univ. Yahia FARES	**Examinateur**
Dr. LACHENANI Hanane	Grade : MCB	Univ. Yahia FARES	**Encadreur**

Année universitaire : 2021/2022

ملخص:

النموذج الهندسي المعتمد في هذا العمل هو نموذج الخلية الفائقة. درسنا تأثير حجم الخلايا الفائقة على الخصائص البنيوية ، الإلكترونية والمرنة. باستخدام ثلاث خلايا فائقة بأحجام مختلفة: 32 (2 x 2 x 1)، 64 (2 x 2 x 2) و 72 (3 x 3 x 1) تم إنشاء مسامات مختلفة في كل خلية فائقة والتي تتراوح من1.38% = P إلى40.62% مع الحفاظ على نفس التناظر لكل هيكل .يشير التحسين الهندسي إلى تمدد الخلايا الفائقة الذي يُعزى إلى تفاعل هيدروجين-هيدروجين دون تغيير في الطور. يتوافق التوسيع المحسوب مع أكبر خلية عظمى (≈5%) بشكل أفضل مع النتيجة التجريبية. يظهر تحليل بنية النطاقات الإلكترونية أن جميع المسامات التي تمت دراستها لها فجوة مباشرة مع اتساع عرض النطاق المحظور (الذي يختلف من 0.6 eV إلى 2.1 eV) والذي يختلف وفقًا للمسامية. هذا التوسيع يعتمد على حجم الخلية الفائقة. تظهر النتائج أنه كلما صغر حجم الخلية الفائقة ، زادت كثافة الحبس الكمومي وتباعدت النتائج عن النتائج التجريبية.أظهرت دراسة الخصائص المرنة أن السيليكون المسامي مستقر ميكانيكيًا ، ولكن مع ثوابت صلابة أقل من تلك الموجودة في كتلة السيليكون. علاوة على ذلك ، ينخفض معامل يونغ E عندما تزداد المسامية ، وهذا بالنسبة للخلايا الفائقة الثلاث يظهر انخفاضًا في الصلابة لأنظمة المسامية العالية.

الكلمات المفتاحية : خلية فائقة ، سيليكون مسامي ، DFT ، ثوابت مرنة ، حبس.

Résumé :

Le modèle géométrique adopté dans ce travail est le modèle supercellule. Nous avons étudié l'influence de la taille des supercellules sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques. En utilisant trois supercellules de tailles différentes : 32(2x2x1), 64(2x2x2) et 72(3x3x1) différentes porosités ont été créés dans chaque supercellule qui varie de P=1.38% à 40.62% tout en gardant la même symétrie de chaque structure.

L'optimisation géométrique indique une dilatation des supercellules attribuée à l'interaction hydrogène-hydrogène sans changement de phase. La dilatation calculée avec la plus grande supercellule (≈ 5 %) s'accorde mieux avec le résultat expérimental.

L'analyse de la structure des bandes électroniques montre que toutes les porosités étudiées possèdent un gap direct avec un élargissement de la largeur de la bande interdite (qui varie de 0,6eV à 2,1eV) qui varie en fonction de la porosité. Cet élargissement dépend de la taille de la supercellule. Les résultats montrent que plus la supercellule est petite, le confinement quantique est plus intense et les résultats divergent des résultats expérimentaux

L'étude des propriétés élastiques a montré que le silicium poreux est mécaniquement stable, mais avec des constantes de rigidité plus faibles que celles du silicium massif. De plus, le module de Young E diminue lorsque la porosité augmente, et ceci pour les trois supercellules montrant une diminution de la rigidité pour les systèmes de fortes porosités.

Mots Clés : Supercellule, silicium poreux, DFT, Constantes élastique, confinement.

Abstract:

The geometric model adopted in this work is the supercell model. We studied the influence of supercell size on structural, electronic and elastic properties. Using three supercells of different sizes: 32(2x2x1), 64(2x2x2) and 72(3x3x1) different porosities were created in each supercell which varies from P=1.38% to 40.62% while keeping the same symmetry of each structure.

Geometric optimization indicates supercell dilation attributed to hydrogen-hydrogen interaction without phase change. The dilatation calculated with the largest supercell (≈ 5%) agrees better with the experimental result.

The analysis of the structure of the electronic bands shows that the all porosities studied have a direct gap with a widening of the width of the forbidden band (which varies from 0.6eV to 2.1eV) which varies according to the porosity. This enlargement depends on the size of the supercell. The results show that the smaller the supercell, the more intense the quantum confinement and the results diverge from the experimental results.

The study of the elastic properties showed that porous silicon is mechanically stable, but with lower stiffness constants than those of bulk silicon. Moreover, the Young's modulus E decreases when the porosity increases, and this for the three supercells showing a decrease in stiffness for the systems of high porosity.

Keywords: Supercell, porous silicon, DFT, elastic constants, confinement.

Remerciements

Nous remercions en premier lieu notre Dieu, le tout puissant, qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de raisonnement, de nous avoir donné le courage et la volonté de mener à terme le présent travail.

Avant d'aborder le corps du sujet de ce mémoire, nous tenons à remercier notre encadrante **Dr LACHENANI Hanane,** pour tous les précieux conseils, nous avons eu un enrichissement scientifique et surtout un grand honneur de pouvoir travailler avec vous, nous exprimons notre plus profond respect.

Nous remercions les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. Merci à Monsieur **Dr. DEHBAOUI Mourad** et Monsieur **Dr. BOUKAOUD Abdelali** pour avoir bien voulu être les examinateurs de notre projet de fin d'étude.

Nous remercions également **Dr. HAIRECHE Sofiane** pour avoir accepté de présider ce jury.

Nous remercions tous nos professeurs de département de physique de l'université de Médéa pour leur soutien continu tout au long de notre parcours scientifique.

Nous remercions également tous nos chers amis pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Dédicace

Je dédie ce projet :

A ma chère mère

A mon cher père

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères**, Houssem eddine, Abdel-ghafour, Amine et Zakaria abdel mounaim**

Pour avoir partagé tous les moments d'émotion de ce travail, ils m'ont chaleureusement soutenu et encouragé tout au long de mon parcours.

A mon adorable petite sœur **Imane**

Qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A ma chère binôme Hadjer

Pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A mes chères ami(e)s

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille

A tous mes collègues

Sans oublier ma famille universitaire et à tous mes professeurs.

BABA Sahar

Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce projet :

A ma chère mère

Qui n'a jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A la mémoire de mon père

Qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, j'imagine quelle serait ta joie aujourd'hui, puisse. Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

A mon cher mari

Qui n'a cessé de me soutenir et de m'épauler, qui m'a voulu toujours la meilleure.

A mes frères et à mes sœurs

Pour leurs soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

Ainsi qu'à tous les petits-enfants de notre famille et aux femmes de mes frères et à toute ma grande famille.

Sans oublier à toute la famille de mon mari.

A ma chère binôme Sahar

Pour sa entente et sa sympathie.

A toutes mes amies

Sans oublier ma famille universitaire, à tous mes professeurs et à tous mes collègues.

BOUKHELKHAL Hadjer

Symboles et abréviations

PFE : Projet de fin d'étude

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

HK : Hohenberg-Kohn

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

PP : Pseudo-potentiel (Pseudo-potential)

PW : Onde plane (Plane Wave)

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

ZBI : Zone de Brillouin irréductible

$\mathbf{E_{xc}}$ **:** Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

SCF: Champ Self Consistent

CASTEP: CAmbridge Serial Total Energy Package

SiP : Silicium Poreux

HF : Acide Fluorhydrique

FTIR : Spectroscopie de Fourier Transform InfraRed

NEMS : Nano Electro-Mechanical Systems

BFGS : l'algorithme de méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

$\boldsymbol{E_{cutoff}}$ **:** Energie de coupure

Les indications le plus couramment utilisées :

$\mathbf{H_T}$ **:** L'hamiltonien total du système

$\boldsymbol{\Psi(\vec{r}, \vec{R})}$ **:** La fonction d'onde du système

$\boldsymbol{\vec{r}}$ **:** le vecteur positions des électrons

$\vec{R}$ **:** le vecteur positions des noyaux

E **:** L'énergie totale de système

T_e **:** L'énergie cinétique des électrons

T_n **:** L'énergie cinétique des noyaux

V_{nn}. **:** Potentielle d'interaction noyau-noyau

V_{ne}. **:** Potentielle d'interaction électron-noyau

V_{ee} **:** Potentielle d'interaction électron-électron

m_e **:** la masse de l'électron

e **:** la charge élémentaire

$\Psi_{nucl}(\vec{R})$ **:** Fonction d'onde nucléaire

$\Psi_e(\vec{r})$ **:** Fonction d'onde électronique

H_e **:** Hamiltonien électronique

H_{nucl} **:** Hamiltonien nucléaire

E_e **:** Energie électronique

E_n **:** Energie nucléaire

$\rho(\vec{r})$ **:** Densité électronique

$\rho_0(\vec{r})$: Densité électronique de l'état fondamental

$E[\rho(\vec{r})]$ **:** La fonctionnelle d'énergie

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ **:** La fonctionnelle universelle de la densité électronique

$T[\rho(\vec{r})]$ **:** La fonctionnelle d'énergie cinétique

V_{ext} **:** Potentielle extérieur

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ **:** La fonctionnelle d'échange et de corrélation

$V_{xc}(\vec{r})$ **:** Potentielle d'échange et corrélation

$V_{eff}(\vec{r})$ **:** Potentielle effectif

V_H **:** Potentielle de Hartree

ε_{xc} **:** La densité d'échange d'énergie et de corrélation

ε_x **:** La densité d'échange d'énergie

ε_c **:** La densité de corrélation

$\Psi_i(\vec{r})$ **:** Fonction d'onde de Kohn-Sham

$\varphi_i(\vec{r})$ **:** Fonction périodique

E_{bande} **:** Energie électronique de structure de bande

σ_{ij} **:** Tenseur des contraintes

ε_{kl} **:** Tenseur des déformations

C_{ijkl} **:** Tenseur d'élasticité (ou tenseur des rigidités)

S_{ijkl} **:** Tenseur de flexibilité

E **:** Module de Young

ν **:** Le coefficient de Poisson

B **:** Module de Compressibilité

G **:** Module de cisaillement

P **:** Porosité

E_g **:** L'énergie de gap

E_f **:** Energie de formation

L : Distance de confinement

d : Largeur du pore

E_{PSi} **:** L'énergie totale de PSi

n_i **:** Le nombre d'atome

μ_i **:** Le potentielle chimique de chaque espace i

Liste des figures

Figure 1-1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham. 13

Figure 1-2 : Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. 18

Figure 1-3 : Les composantes du tenseur des contraintes. 21

Figure 2-1 : Schéma d'un dispositif servant pour la formation du silicium poreux. 33

Figure 2-2 : Modèle du mécanisme de porosification du silicium. 34

Figure 2-3 : Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : (a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité (b) Propagation du pore. 34

Figure 2-4 : Caractéristique courant-tension I(v) pour un substrat de type p. 35

Figure 2-5 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en HF sur un substrat p+. 36

Figure 2-6 : Évolution de l'épaisseur en fonction de la durée d'anodisation pour différentes densités de courant (côté droit) et différentes concentrations d'HF (côté gauche). 37

Figure 2-7 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1µm) et une porosité de départ de 51% (•) et 65% (o). 38

Figure 2-8 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de silicium poreux de type p+ et Si massif. 38

Figure 2-9 : Variation de la taille des pores réalisés par gravure électrochimique du silicium. 39

Figure 2-10 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la morphologie du silicium nano poreux. 39

Figure 2-11 : Photographie de microscopie électronique en transmission du silicium nano poreux. 40

Figure 2-12 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de silicium mésoporeux. 40

Figure 2-13 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de silicium macroporeux 41

Figure 2-14 : Image MBE des principales structures poreuses. 41

Figure 3-1 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutoff}) du Si massif. 48

Figure 3-2 : Variations de l'énergie totale en fonction de points-k. 49

Figure 3-3 : Représentation de la structure cristalline du silicium. 49

Figure 3-4 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du silicium massif avec les principaux points de haute symétrie (ils sont indiqués à gauche) et les directions particulières de la zone de Brillouin (g1, g2, g3)..... 50

Figure 3-5 : Structure des bandes d'énergie du Si massif calculée par GGA-PBE (à gauche) et trouvé expérimentalement (à droite) dans la référence. 51

Figure 3-6 : Cartographique de la densité de charge électronique. 51

Figure 3-7: Modèle géométrique de supercellule du SiP A : supercellule 32 (2x2x1), B : supercellule 64 (2x2x2) et C : supercellule 72 (3x3x1). 54

Figure 3-8 : Structures en 2D de la supercellule 32(2x2x1) du silicium poreux (A, B, C, D) respectivement des porosités (3.12%, 15.62%, 28.12%, 40.62%). 55

Figure 3-9 : Structures en 3D de la supercellule 64(2x2x2) du silicium poreux (A, B, C, D) respectivement des porosités (3.12%, 15.62%, 28.12%, 40.62%). 56

Figure 3-10 : Structures en 2D de la supercellule 72(3x3x1) du silicium poreux (A, B,C, D,E,F) respectivement des porosités (1.38% , 6.94%, 12.5%, 18.05%, 29.16% ,34.72%). 57

Figure 3-11 : Variation de l'énergie de formation en fonction de la porosité. 60

Figure 3-12 : Structures des bandes électroniques de la supercellule 32(2x2x1) suivant les directions de haute symétrie. 62

Figure 3-13 : Structures des bandes électroniques de la supercellule 64(2x2x2) suivant les directions de haute symétrie. 62

Figure 3-14 : Structures des bandes électroniques de la supercellule 72(3x3x1) suivant les directions de haute symétrie. 63

Figure 3-15 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la porosité. 64

Figure 3-16 : Représentation d'une supercellule où d est la largeur du pore et L est la distance du confinement. 64

Figure 3-17 : Cartographique de la densité électronique sur le plan (001) du supercellule 1 (A) cartographie de la porosité 3.12%, (B) 15.62%, (C) 28.12% et (D) 40.61%. 66

Figure 3-18 : Cartographique de la densité électronique sur le plan (001) du supercellule 3 (A) cartographie de la porosité 1.38 , (B) 6.94 , (C) 12.5 , (D) 18.05 , (E) 29.16 et (F) 34.72 %. 67

Figure 3-19 : Variation des constantes élastiques Cij en fonction de la porosité. 70

Figure 3-20 : Variation du module de Young E en fonction de la porosité calculés pour les trois supercellules (à gauche) et trouvé expérimentalement (à droite) dans la référence. 73

Figure 3-21 : Variation de module de cisaillement G et le module de compressibilité B en fonction de la porosité. 74

Figure 3-22 : Variation de rapport B/G en fonction de porosité. 75

Figure 3-23 : Variation de coefficient de Poisson en fonction de porosité. 75

Liste des tableaux

Tableau 1 : Le nombre de constants élastiques en fonction de la structure cristalline. 23

Tableau 3-1 : Critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique.....47

Tableau 3-2 : Paramètre de maille (a) et distances interatomique (d). 50

Tableau 3-3 : Constantes élastiques Cij en GPa pour le silicium massif.....52

Tableau 3-4 : Valeurs des constantes élastiques (Module de Young E, Coefficient de poisonν, module de compossibilité G, module de cisaillement B et le rapport B/G).....53

Tableau 3-5 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajoutés pour chaque porosité produite dans supercellule 32(2x2x1). 55

Tableau 3-6 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajoute pour chaque porosité produite dans supercellule 64(2x2x2). 56

Tableau 3-7 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajouté pour chaque porosité produite dans supercellule 72(3x3x1). 56

Tableau 3-8 : Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité de la supercellule 32(2x2x1). 58

Tableau 3-9 : Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité de la supercellule 64(2x2x2) 58

Tableau 3-10 : Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité de la supercellule 72(3x3x1) 59

Tableau 3-11 : Evolution de l'énergie du gap en fonction de la porosité, de la larguer du pore d et la distance de confinement L pour les trois supercellules.....65

Tableau 3-12 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de SiP de supercellule 32(2x2x1) pour différentes porosités.....67

Tableau 3-13 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de SiP de supercellule 64(2x2x1) pour différentes porosités.....68

Tableau 3-14 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de SiP de supercellule 72(3x3x1) pour différentes porosités.....68

Tableau 3-15 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de Si et de SiP pour différentes porosités. 69

Tableau 3-16 : Module de compressibilité B, module de cisaillement G, rapport B/G, module d'Young E et coefficient de Poissonν calculés pour les trois supercellules 32(2x2x1), 64(2x2x2) et 72(3x3x1). 72

Tableau 3-17 : Module de compressibilité B, module de cisaillement G, rapport B/G, module d'Young E et coefficient de Poisson ν calculés pour le silicium massif et le silicium poreux. 74

Table des matières

Introduction générale 1

1 Chapitre01 : Théorie de la fonctionnelle de la densité 7

1.1 Introduction : 7

1.2 Equation de Schrödinger : 7

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer : 8

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : 9

1.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn : 10

1.5.1 Théorème 1 (HK1) : 10

1.5.2 Théorème 2 (HK2) : 11

1.6 Approximation de Kohn et Sham : 11

1.7 Résolution de l'équation de Kohn-Sham : 12

1.8 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation 13

1.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) : 13

1.8.2 Approximation de Gradient Généralisé (GGA) : 14

1.9 Théorème de Bloch : 15

1.10 Approximation des ondes planes (PW) : 15

1.11 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes : 16

1.12 Approximation du pseudo-potentiel (PP) : 17

1.13 Code CASTEP : 18

1.14 Propriétés électronique : 19

1.14.1 Structure de bande d'énergie électronique : 19

1.14.1.1 Gap direct – Gap indirect : 19

1.14.2 Densité de charge électronique : 19

1.15 Propriétés élastiques : 19

1.15.1 Elasticité linéaire, Loi de Hooke : 20

1.15.1.1 Tenseur de déformation : 20

1.15.1.2 Tenseur des contraintes : 21
1.15.1.3 Tenseur d'élasticité (rigidité) : 21
1.15.2 Propriétés des matériaux : 23
1.15.2.1 Module de Young : 24
1.15.2.2 Coefficient de poisson : 24
1.15.2.3 Module de compressibilité : 24
1.15.2.4 Module de cisaillement : 24
1.16 Modèles géométriques : 25
1.16.1 Modèle supercellule : 25
2 Chapitre 02 : Silicium poreux 32
2.1 Silicium : 32
2.2 Silicium poreux : 32
2.3 Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique : 32
2.4 Régimes d'anodisation électrochimique : 35
2.5 Caractéristiques des couches du silicium poreux : 35
2.5.1 Propriétés structurales : 35
2.5.1.1 Porosité : 35
2.5.1.2 Epaisseur : 37
2.5.1.3 Surface spécifique : 37
2.5.2 Propriétés morphologiques : 38
2.5.2.1 Silicium nano poreux (microporeux) : 39
2.5.2.2 Silicium méso poreux : 40
2.5.2.3 Silicium macro poreux : 40
2.6 Confinement quantique : 41
3 Chapitre03 : Résultats et discussions 46
3.1 Introduction : 46
3.2 Détail et condition de calcul : 47
3.2.1 Energie de coupure E_{cutoff} : 47
3.2.2 Échantillonnage en points K : 48

3.3 Silicium massif : 49
3.3.1 Propriétés structurales : 50
3.3.2 Propriétés électroniques : 50
3.3.2.1 Analyse de la densité de charge : 51
3.3.3 Propriétés élastiques : 52
3.4 Silicium poreux : 53
3.4.1 Modèle géométrique : 53
3.4.2 Effet de la variation de la taille de la supercellule sur les propriétés structurales : 57
3.4.3 Energie de formation : 60
3.4.4 Variation des propriétés électroniques en fonction de la taille de la supercellule : 61
3.4.4.1 Structure de bande : 61
3.4.4.2 Densité de charge électronique de valence : 66
3.4.5 Variation des propriétés élastiques en fonction de la taille de la supercellule : 67
Conclusion générale 80

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux se focalise sur la relation entre les propriétés physiques (Mécaniques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques) et la morphologie des matériaux qui nous entourent comme : métaux, composites, semi-conducteurs et même les matériaux de taille nanométrique. Ces derniers sont fortement impliqués, ces dernières années, dans diverses applications technologiques (Énergie, matériaux, dispositifs électroniques etc.) ce qui nécessite le développement de nouveaux concepts et de nouvelles techniques pour élaborer les nanostructures.

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique du fait de son abondance sur terre, son faible coût et sa compatibilité dans divers domaines. Mais il reste cependant inutilisé dans le domaine visible de l'optoélectronique à cause de la nature indirecte des transitions électronique et de la largeur de sa bande interdite.

Dans le but d'améliorer les performances du silicium, les physiciens découvrent en 1956 qu'il est possible de rendre poreux le substrat en silicium, par anodisation dans un milieu d'acide fluorhydrique (HF) [1].

Au début des années 90, Canham [2] a découvert la photoluminescence visible du silicium poreux, relativement intense, à température ambiante, avec un rendement quantique 1000 fois plus que le silicium massif. À partir de ce moment, les recherches se sont focalisées sur le silicium poreux dans le but de comprendre ses propriétés structurales, optiques, électriques, photovoltaïques et photoniques lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques. Depuis sa découverte le silicium poreux (SiP) est l'un des matériaux qui attirent plus d'attention [3]. Ce matériau a trouvé des applications dans de nombreux domaines tels que l'optique intégrée [4], les biocapteurs [4], les cellules photovoltaïques [5], les nano-électromécaniques (NEMS) [6], ainsi que les anodes de batterie Li-ion rechargeable [7].

L'utilisation du silicium poreux est justifiée par ces propriétés exceptionnelles, notamment sa grande surface spécifique, sa photoluminescence, sa diversité morphologique et structurale ainsi que sa nano-structuration en profondeur [8,9].

En revanche, d'autres études se sont intéressées aux propriétés mécaniques du silicium poreux. Ces propriétés élastiques sont des paramètres importants sur l'étude de stabilité mécanique du SiP. Les instabilités mécaniques du silicium poreux posent un grand problème pour le

développement de dispositifs à base du SiP. Par exemple, la fissuration des couches de silicium hautement poreuses est observée lorsque les contraintes capillaires sont trop importantes [10,11]. D'autre part, la porosification du Si le rend un matériau très flexible et favorise son utilisation comme un substrat pour l'épitaxie de plusieurs matériaux semiconducteurs afin de réduire la contrainte de la couche épitaxiale et élimine par la suite les défauts comme les dislocations traversantes et les fissures de la surface de la couche épitaxiale pour des applications de couches tampons intermédiaires.

La porosité affaiblit considérablement la structure. Par conséquent, il devient essentiel d'étudier précisément le comportement mécanique de telles structures pour optimiser le processus de fabrication afin de satisfaire les exigences mécaniques.

Historiquement les premières études sur les caractéristiques mécaniques du SiP ont été réalisées en 1997 [12 ,13]. De nombreuses recherches ont été proposées pour améliorer la compréhension de l'influence de la morphologie et de la porosité du SiP sur ses propriétés mécaniques, telles que la rigidité, le vieillissement et la durée de vie.

L'objectif principal de ce mémoire est de comprendre les nouvelles propriétés physiques du SiP (structurales, électroniques et élastiques) lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques tout en les comparant aux propriétés du silicium massif.

La variation de ces propriétés en fonction de la porosité peut être prédite par un calcul *ab-initio* basé sur la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CASTEP, en utilisant le modèle géométrique de supercellule. Les propriétés précédentes seront étudiées en utilisant des supercellules ayant des tailles et un nombre d'atomes ajustable, afin de connaitre si la dimension du modèle géométrique choisi influencera les propriétés de notre matériau et par la suite son utilisation dans une application donnée.

On note que ce travail constitue une continuité logique de travaux précédents des PFE [14,15], sous la direction de notre promotrice, et consiste à les compléter par une étude comprenant l'effet de la taille des supercellules sur les propriétés physiques du silicium poreux.

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre se compose de deux parties dont la première est consacrée aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que les approximations utilisées pour

traiter l'énergie d'échange et de corrélation. On décrit les deux approches employées pour résoudre les équations mono-électroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales et l'approche des pseudos potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau. Et nous avons également expliqué le code CASTEP, le logiciel utilisé pour le calcul.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré pour rappeler l'essentiel des propriétés électronique et l'élasticité linéaire, ainsi que la signification physique de certains paramètres élastiques comme le module de compressibilité, le module de cisaillement et le module de Young.

Le deuxième chapitre est consacré au silicium poreux. Nous traitons le mécanisme de sa formation et les principales caractéristiques des couches poreuses telles que la morphologie, la porosité, l'épaisseur et la surface spécifique.

Le troisième chapitre présente l'interprétation des résultats que nous avons obtenus à l'aide du calcul *ab-initio*, ainsi que leur comparaison avec des résultats obtenus expérimentalement ou avec d'autres calculs.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion qui reprend l'ensemble des résultats obtenus.

Références:

[1]Uhlir Jr, A. (1956). Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, *35*(2), 333-347.

[2]Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, *57*(10), 1046-1048.

[3]Bellet, D., Lamagnere, P., Vincent, A., & Brechet, Y. (1996). Nanoindentation investigation of the Young's modulus of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, *80*(7), 3772-3776.

[4]Basu, S. (Ed.). (2011). *Crystalline Silicon: Properties and Uses*. BoD–Books on Demand.

[5]Canham, L. T., Cox, T. I., Loni, A., & Simons, A. J. (1996). Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology. *Applied surface science*, *102*, 436-441.

[6]Wang, S., Shen, R., Yang, C., Ye, Y., Hu, Y., & Li, C. (2013). Fabrication, characterization, and application in nanoenergetic materials of uncracked nano porous silicon thick films. *Applied surface science*, *265*, 4-9.

[7]Nishio, K., Tagawa, S., Fukushima, T., & Masuda, H. (2012). Highly ordered nanoporous Si for negative electrode of rechargeable lithium-ion battery. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *15*(4), A41.

[8]Turner, D. R. (1958). Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the electrochemical Society*, *105*(7), 402.

[9]Halimaoui, A. (1995). Porous silicon: material processing, properties and applications. In *Porous silicon science and technology* (pp. 33-52). Springer, Berlin, Heidelberg.

[10]Canham, L. T., Cullis, A. G., Pickering, C., Dosser, O. D., Cox, T. I., & Lynch, T. P. (1994). Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying. *Nature*, *368*(6467), 133-135.

[11]Belmont, O., Bellet, D., & Brechet, Y. (1996). Study of the cracking of highly porous p+ type silicon during drying. *Journal of applied physics*, *79*(10), 7586-7591.

[12]Canham, L. T., & Bellet, D. (Eds.). (1997). *New Developments in Porous Silicon: Relation with Other Nanostructured Porous Materials* (Vol. 67). Elsevier Science Serials

[13]Duttagupta, S. P., Fauchet, M., & Canham, L. (Ed.). (1997). Properties of Porous Si, *EMIS Datareview Series No 18*, IEEE, London.

[14]BOUCHERIT, F., & TEFFAT, A. (2020). *Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux, comparaison avec le silicium massif* (Mémoire de master, Université de médéa).

[15]BENAISSA, M., & SLIMANI, Y. (2021). *Étude de l'influence de la structure du silicium poreux sur ses propriétés optoélectroniques* (Mémoire de master, Université de médéa).

Chapitre 01

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1 Chapitre01 : Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 Introduction :

Actuellement le coût élevé et la difficulté de faire quelques expériences a fait de la modélisation et la simulation une étape nécessaire pour la compréhension des propriétés physico-chimique des systèmes à symétrie ponctuelle (tels que les atomes et les molécules), les systèmes périodiques (cristaux et les surfaces) et même pour les systèmes complexes comme les nanostructures.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour l'étude des propriétés physico-chimique des matériaux. Ces méthodes sont regroupées dans trois grandes catégories :

-Les méthodes empiriques : qui consistent à effectuer des observations et des mesures expérimentales pour obtenir des paramètres qui peuvent décrire les propriétés d'un système donné.

-Les méthodes semi-empiriques : qui utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier la résolution des équations d'un système donné.

-Les méthodes quantiques *ab-initio* (ou les méthodes du premier principe (first principle) : est un groupe de méthodes qui utilisent des constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger et décrire par la suite le système étudié.

Parmi les méthodes *ab-initio* les plus utilisées dans les calculs quantiques, on trouve la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui permet de traiter une large variété de systèmes allant de quelques atomes à des centaines atomes.

Cette méthode, utilisée dans notre travail, est devenue aujourd'hui un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Elle est aussi un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des systèmes les plus complexes et elle peut parfois remplacer les expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Pour cela, nous présentons dans ce chapitre les fondements de la DFT périodiques, l'équation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer .Ensuite nous allons parler des propriétés électronique et élastique et nous allons expliquer brièvement le modèle de la supercellule que nous avons utilisé dans notre travail.

1.2 Equation de Schrödinger :

C'est l'équation fondamentale en physique quantique non-relativiste, développée par le physicien Erwin Schrödinger en 1925 et généralisée ensuite par Paul Dirac quelques années après. Erwin Schrödinger construisit dans le cadre de la mécanique ondulatoire [1] une équation d'onde

qui régit le mouvement d'une particule quantique placée dans un potentiel $V(\vec{r})$ sous la forme suivante :

$$H_T\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi\ (\vec{r},\vec{R}) \qquad (1.1)$$

*o*ù E : Représente l'énergie totale du système et $\Psi(\vec{r},\vec{R})$ représente la fonction d'onde et $\vec{r}$ et $\vec{R}$ sont les vecteurs positions des électrons et des noyaux du système, et H est l'opérateur d'hamiltonien du système correspond à l'énergie E .

L'hamiltonien total du système H_T (1.2) s'écrit comme la somme des énergies cinétiques nucléaire et électronique T_n et T_e, l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux V_{ne} et l'énergie de répulsion électrostatique entre les électrons V_{ee}et les noyeux V_{nn}.

On note que, les équations seront écrites en unités atomiques (u.a) avec le choix $\hbar = m_e = e = 1$ où m_e est la masse de l'électron et e la charge élémentaire.

$$H_T = \underbrace{-\sum_{i=1}^{n}\frac{\nabla_i^2}{2}}_{T_e} \underbrace{-\sum_{A=1}^{N}\frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{T_n} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{\overrightarrow{r_{ij}}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{Z_A Z_B}{\overrightarrow{R_{AB}}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N}\frac{Z_A}{\overrightarrow{r_{ij}}}}_{V_{ne}} \qquad (1.2)$$

Ici, A et B désignent les N noyaux tandis que i et j désignent les n électrons du système.et l'opérateur Laplacien ∇^2est défini comme une somme d'opérateurs différentiels (en coordonnées cartésienne) [2] :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (1.3)$$

Malheureusement l'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement que pour quelques systèmes très simples (mono-électronique), ce qui nécessite des approximations sur l'hamiltonien et sur la fonction d'onde électronique. Historiquement la première approximation utilisée est celle de Born-Oppenheimer [3] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, afin de réduire au maximum le nombre de degrés de liberté du système physique.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approche proposée par (Max Born et Robert Oppenheimer) en 1927 [3] dans le but de simplifier l'équation de Schrödinger est devenue la base des calculs *ab-initio* (Hartree, Hartree-Fock et DFT).

Elle supposera que les noyaux se mouvent lentement dans le réseau contrairement aux électrons vu que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons. Ceci permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux d'une part et d'autre part d'annuler l'énergie

cinétique des noyaux par contre l'énergie potentielle devienne constantes. Et par conséquence le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions des noyaux ($V_{ext} = V_{ne}$) par conséquence la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un produit d'une contribution électronique $\Psi_e(\vec{r})$ et une contribution nucléaire $\Psi_{nucl}(\vec{R})$:

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_{nucl}(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \quad (1.4)$$

$\Psi_e(\vec{r})$: dépend explicitement des coordonnées spatiaux et de spin de tous les électrons $\vec{r}$ (x,y,z ,s)et $\Psi_{nucl}(\vec{R})$ dépend explicitement des coordonnées nucléaires (3N coordonnées spatiales) pour décrire les noyaux $\vec{R}$(X,Y,Z).

Et l'hamiltonien est séparé en une contribution électronique H_e, et une contribution nucléaire H_{nucl} :

$$H_T = H_{nucl} + H_e \quad (1.5)$$

Par ailleurs l'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes :

Premièrement, on résout l'équation électronique où les électrons sont dans le champ électrostatique crié par les noyaux fixes, puis on résout l'équation nucléaire où les noyaux sont dans le potentiel créé par les électrons :

$$H_e\Psi_e(\vec{r_i} \dots \vec{r_n}) = E_e\Psi_e(\vec{r_i} \dots \vec{r_n}) \quad (1.6)$$

$$H_{nucl}\Psi_{nucl}(\vec{R_A} \dots \vec{R_N}) = E_n\Psi_{nucl}(\vec{R_A} \dots \vec{R_N}) \quad (1.7)$$

Bien que cette approche soit aujourd'hui la base de beaucoup de calculs en physique de la matière condensées [3] mais, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger reste toujours impossible à cause de la complexité du terme V_{ee} qui décrit l'interaction mutuelle des électrons. Ce qui nécessite la rechercher de d'autres approximations sur l'hamiltonien et sur la fonction d'onde électronique.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (qui dépend de trois variables x, y et z) en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde (qui dépend de 3n variables) comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [4,5] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [6] d'une part et Kohn et Sham [7] d'autre part permette d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est définie comme étant le nombre d'électrons par unité de volume, pour un système comportant n électrons, son expression en termes de la fonction d'onde électronique $\psi_e(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_n})$ est donné par :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int |\psi_e(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_n})|^2 d\overrightarrow{r_1} d\overrightarrow{r_2} \dots d\overrightarrow{r_n} \quad (1.8)$$

Elle est mesurable expérimentalement, et elle satisfait à la condition de normalisation suivante: $\begin{cases} \rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases}$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est liée à la probabilité de trouver n'importe quel électron dans l'élément de volume [8,9].

1.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les bases de la DFT ont été posées par Pierre Hohenberg et Walter Kohn sous la forme de deux théorèmes [6] dont l'idée est d'exprimer l'énergie totale d'un système poly- électronique en fonction de sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ces théorèmes stipulent qu'il est possible de déterminer toutes les propriétés d'un système électronique à l'état fondamental à partir de sa densité électronique, Ces deux théorèmes sont donnés comme suit :

1.5.1 Théorème 1 (HK1) :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante :

«The external potential $V_{ext}(\vec{r})$ is (to within a constant) a unique functional of $\rho(\vec{r})$, since in turn $V_{ext}(\vec{r})$ fixes the Hamiltonian, we see that the full many particles ground state is a unique functional of $\rho_0(\vec{r})$» [10].

C'est-à-dire que « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe V_{ext} donné ».

Par conséquent les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe V_{ext} $(\vec{r})$ ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(\vec{r})$ [11].

Donc E est une fonctionnelle unique de la densité exprimée par [12] :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (1.9)$$

Tel que : $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique indépendante du potentiel externe qui regroupe les termes universels de l'énergie cinétique des électrons $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction électrons-électrons $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.10)$$

Malheureusement l'expression analytique de la fonctionnelle n'est pas déterminée exactement et reste inconnue, car les expressions de l'énergie cinétique et l'énergie potentiel d'interaction électron-électron ne sont pas déterminées exactement.

1.5.2 Théorème 2 (HK2) :

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn s'énonce de la manière suivante [10] :

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie E $[\rho(\vec{r})]$ en termes de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} $(\vec{r})$. Pour chaque V_{ext} $(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

Donc l'énergie de l'état fondamental est donnée par l'expression [11] :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = minE[\rho(\vec{r})] \quad (1.11)$$

Dans les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, il n'existe pas d'expression analytique de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour un système de n électrons interagissant, l'équation de Kohn-Sham présente la seule solution de ce problème.

1.6 Approximation de Kohn et Sham :

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de n électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Cette idée repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes.

Dans la théorie de Kohn et Sham [7], la fonctionnelle E $[\rho(\vec{r})]$ est réécrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système de particules non-interagissantes et la contribution coulombienne d'un système classique pour exprimer les interactions entre les électrons:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.12)$$

Tel que :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique des particules non-interagissant.

$E_{ee}^{classique}[\rho(\vec{r})]$: est la contribution colombienne d'un système classique dite l'énergie de Hartree, est donnée par l'expression : $\frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})*\rho(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|} d\vec{r}d\overrightarrow{r'}$

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: est le potentiel externe appliqué par les noyaux sur les électrons, donnée par l'expression :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\,\rho(\vec{r})d\vec{r} \qquad (1.13)$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle contient les contributions de la partie non classique de l'interaction électron-électron et de l'énergie cinétique des électrons en interaction :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \left[T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})]\right] + \left[V_{ee}[\rho(\vec{r})] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r}) * \rho\left(\overrightarrow{r'}\right)}{\left|\vec{r} - \overrightarrow{r'}\right|} d\vec{r}d\overrightarrow{r'}\right] \qquad (1.14)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est défini à partir de la dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})} \qquad (1.15)$$

L'équation de Schrödinger se transforme dans cette approximation en équation de Kohn-Sham et s'écrite sous la forme [11] :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \qquad (1.16)$$

Avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ee}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \qquad (1.17)$$

Où :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

1.7 Résolution de l'équation de Kohn-Sham :

L'équation de Kohn-Sham est une équation auto-cohérente et doit être résolue par des méthodes itératives SCF (Self Consistent Field), le cycle d'auto-cohérence est illustré par l'organigramme suivant (Figure 1-1) :

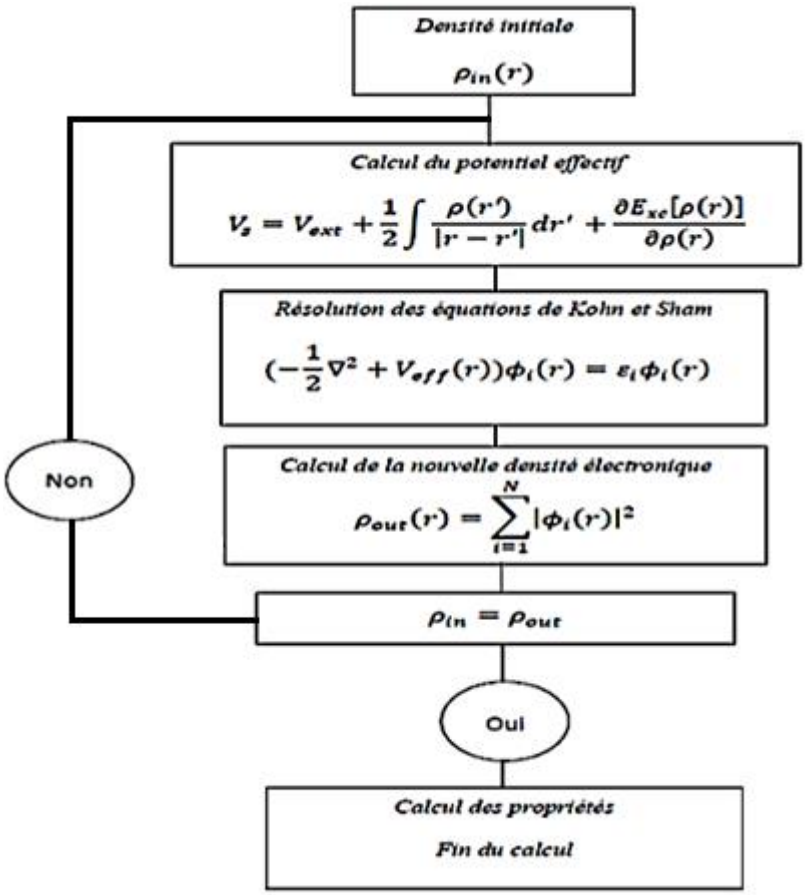


Figure 1-1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham [13].

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite la détermination d'une expression analytique de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.Cependant, différentes approximations ont été proposées. La plus ancienne est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogène. Elle s'ensuit par l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis l'approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité, mais aussi de ses dérivées, puis les fonctionnelles hybrides.

1.8 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

1.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approche de la densité locale est basée sur le modèle de gaz d'électrons uniformes. Il est considéré comme l'un des moyens les plus simples pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \qquad (1.18)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Ce terme peut aussi être décomposé en une contribution de corrélation ε_c et une contribution d'échange ε_x, déjà formulée par Dirac [14].

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.19)$$

Où $$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (1.20)$$

Bien que la LDA ne décrit pas correctement le terme d'échange-corrélation lorsque la densité électronique varie fortement, ses applications numériques aux atomes et molécules sont réussies et efficaces. Cependant, il existe d'autres approximations qui prennent en compte cette forte variation de densité.

1.8.2 Approximation de Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) est une approximation qui prend en compte l'hétérogénéité en exprimant l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$et de son gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ [15,16]

Alors la fonction d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.21)$$

Les composantes d'échange et de corrélation sont en général traitées séparément :

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} = \varepsilon_x^{GGA} + \varepsilon_c^{GGA}$$

La fonctionnelle (1.22) a subi plusieurs corrections résultant de plusieurs recherches, les plus connus sont celle de Becke (notées B86) et Perdew (P86) [17], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [18], et Perdew avec Wang (PW86 et PW91) [19].

Malgré le succès de la GGA, mais elle n'a pas réussi à déterminer correctement les largeurs de bandes interdites et décrire les systèmes à fortes corrélations. Dans nos calculs, nous avons utilisé la version PBE96 de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation de GGA.

Dans la version PBE96, qui est développée en 1996 par Perdew et al, les deux termes d'échange et de corrélation sont exprimés comme suit :

Le terme d'échange :

$$E_X^{PBE} = \int \rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_X^{PBE}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]F_X\left(s\right)d\vec{r} \quad (1.22)$$

Avec, le facteur d'amélioration :

$$F_X\left(s\right) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa} \quad (1.23)$$

Où :

$$s=\frac{\left|\vec{\nabla}\rho\right|}{2K_F\rho} \quad , \quad K_F=\sqrt[3]{3\pi^2\rho}$$

$$\kappa=0.804 \quad , \quad b=0.21951$$

Le terme de corrélation :

$$E_C^{PBE}=\int\rho\left(\vec{r}\right)\left[\varepsilon_C^{LDA}+H\left(\vec{r}_s,t\right)\right]d\vec{r} \tag{1.24}$$

Où, le facteur de correction est :

$$H\left(\vec{r}_s,t\right)=\gamma\log\left(1+\frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right) \tag{1.25}$$

Avec :

$$A=\frac{\beta}{\gamma}\left[\exp\left(-\varepsilon_C^{LDA}/\gamma\right)-1\right]^{-1} \quad , \quad t=\frac{\left|\vec{\nabla}\rho\right|}{2k_s\rho} \quad \text{et} \quad k_s=\sqrt{4k_F/\pi}$$

$$\gamma=0.031090690869 \quad , \quad \beta=0.066724550$$

En effet, les paramètres cités au-dessus ne sont pas déterminés expérimentalement, mais par un calcul théorique.

1.9 Théorème de Bloch :

Pour décrire les systèmes cristallins périodiques et infinis, nous utilisons les conditions aux limites périodiques. Felix Bloch en 1928[20] a discuté les conséquences de la symétrie des cristaux sur les calculs de fonctions d'onde et démontra que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ peut être écrite comme le produit d'une onde plane $exp(i\vec{k}.\vec{r})$ et d'une fonction périodique $\varphi_i(\vec{r})$ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\Psi_i(\vec{r})=exp(ik.\vec{r})\,\varphi_i(\vec{r}) \tag{1.26}$$

$$\varphi_i(\vec{r})=\varphi_i\left(\vec{r}+\vec{R}\right) \tag{1.27}$$

$$\vec{R}=n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3 \qquad \forall n_1\in\mathbb{Z}, i\in\{1,2,3\} \tag{1.28}$$

$\vec{a}_i$ Sont les trois vecteurs de la maille élémentaire$i\in\{1,2,3\}$.

1.10 Approximation des ondes planes (PW) :

La Méthode des ondes planes consiste à décomposer les fonctions périodiques $\varphi_i(\vec{r})$ à l'aide de la transformation de fourrier sur une base d'ondes planes :

$$\varphi_i\left(\vec{r}\right)=\sum_{\vec{G}} c_i e^{i\vec{G}\vec{r}} \tag{1.29}$$

Où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque de la structure cristalline avec $\vec{G}.\vec{R}=2\pi m$

En remplaçant (1.29) dans (1.26) la fonction d'onde, s'écrit donc sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{G} C_{i,\overrightarrow{(k+G)}} exp\left(i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}\right) \tag{1.30}$$

Puisque la somme est sur le vecteur G dans le réseau réciproque ainsi nous nous limiterons à un nombre fini d'onde plane dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie cinétique dite l'énergie de coupure E_{cutoff}. Ce dernier critère contrôle la convergence des calculs :

$$\frac{\mathrm{k}^2|\mathrm{k}+\mathrm{G}|^2}{2\mathrm{m_e}} \leq \mathrm{E_{cutoff}} \tag{1.31}$$

D'un point de vue numérique et mathématique le formalisme de la base des ondes planes est plus facile d'appliquer aux cristaux [21]. Pratiquement cette technique est presque toujours utilisée avec des pseudo-potentiels. Il est devenu l'une des méthodes les plus populaires pour des calculs électroniques [22].

1.11 Equations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes :

La solution des équations de kohn et Sham en se basant sur les ondes planes est illustrée dans un article de Payne et autres [23].

L'introduction de l'expression (1.30) dans l'équation de Kohn-Sham (1.16) conduit à résoudre, pour chacun des vecteurs $\vec{k}$, un système d'équations de la forme suivante :

$$\sum_G \left[\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{GG} + V_{ext}(\vec{G}-\overrightarrow{G'}) + V_H(\vec{G}-\overrightarrow{G'}) + V_{xc}(\vec{G}-\overrightarrow{G'})\right] C_{i,k+G} = \varepsilon_i C_{i,k+G} \tag{1.32}$$

Les potentiels $V_{ext}(\vec{G}-\overrightarrow{G'}), V_H(\vec{G}-\overrightarrow{G'}) et\, V_{xc}(\vec{G}-\overrightarrow{G'})$ décrivent respectivement les transformées de Fourier des potentiels externe, de Hartree, et d'échange et de corrélation [23].

La résolution des équations de Kohn et Sham dans le système périodique se fait par intégration dans la zone de Brillouin irréductible ZBI sur un nombre fini de point k spéciaux obtenus par différentes méthodes d'échantillonnages tels que les méthodes de Chadi et Cohen [24] ou d'Evarestov et Smirnov [25] ou celle de Monkhorst et Pack [26]. Cette dernière méthode, utilisée par le CASTEP, permet d'obtenir une grille uniforme de points-k dans la ZBI. La

dimension de la grille choisie dépend de la symétrie et la taille de la structure. Plus la grille choisie est grande, plus le nombre de points k est élevé.

La base d'ondes planes reste le choix le plus simple pour l'application des cristaux, l'inconvénient majeur de cette base est qu'elle ne convient pas pour décrire les fonctions d'onde électroniques présentant de fortes oscillations (tel que les électrons de cœurs ou les électrons d et f dans les métaux). Pour résoudre ce problème l'ensemble de base de l'onde plane est pratiquement utilisé avec les pseudo-potentiel, cette technique présente l'une des méthodes de calcul électronique les plus populaire.

1.12 Approximation du pseudo-potentiel (PP) :

L'approximation du pseudo-potentiel a été initialement proposée par Fermi (1934) [27] puis Hellmann (1935) [28] et à la fin des années 1950 Phillips et Kleinman [29,30] ont à nouveau relancé les pseudo-potentiels [31]. Cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [32]. L'approximation du pseudo-potentiel permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'idée de cette méthode consiste à remplacer les électrons du cœur et le fort potentiel colombien crée par les électrons-noyau fortement liés, par un potentiel effectif plus doux qui agit sur les électrons de valence et supprime les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde. Cette approximation est appelée l'approximation du cœur gelé.

Les fonctions d'onde de valence sont également remplacées par des fonctions pseudo-onde à l'intérieure de la région du cœur $(0 < r < r_c)$ définissant une sphère de rayon de coupure r_c, comme montre la Figure 1-2. Au-delà du rayon de coupure $r \geq r_c$,les pseudo-potentiel sont également construits, de telle sorte que le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doit être égale au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence :

Pour : $|r| > r_c$,$V_{pp}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r})$, Et $\varphi_v^{pp}(\vec{r}) = \varphi_v^{AE}(\vec{r})$

Sous r_c, le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies.

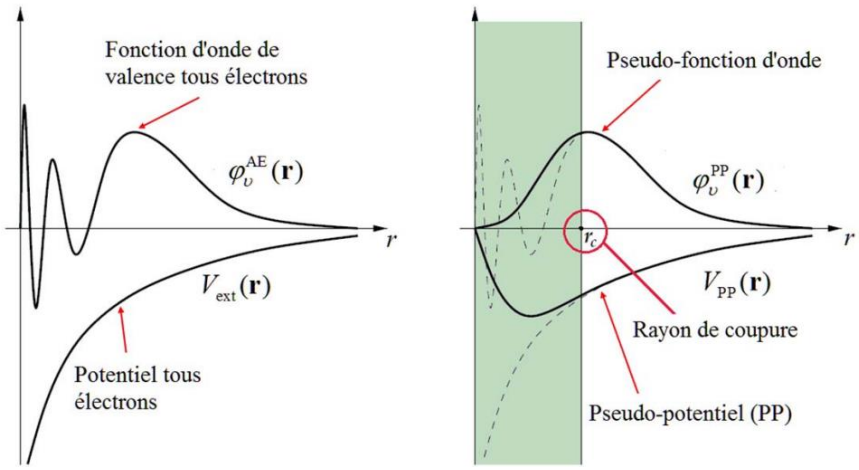


Figure 1-2 : Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

Cette approximation est caractérisée par le nombre d'électrons réduit pris en compte dans le calcul, ce qui réduit le nombre d'équations à résoudre et la taille de la base d'onde plane nécessaire à la description des ondes plane du solide, et donc le temps d'exécutions.

Il existe quatre grands types des pseudo-potentiels le premier est le pseudo-potentiel à norme conservée introduits par Hamman et al [33] et le second est le pseudo-potentiel dual-space Gaussian introduit par Geodecker et al [34] et le troisième est le pseudo-potentiel projeté PAW, qui ne conservent pas la norme [35]. Cependant ,nous avons choisi d'utiliser la méthode de pseudo-potentiel ultra-doux introduits par Vanderbiltde [36] dans notre travail.

1.13 Code CASTEP :

CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package Software) [37] est un code complet de modélisation des matériaux basé sur une description quantique des électrons et des noyaux, développé par le professeur K.C.Payne [38] et commercialisé par Accelerys .

Ce logiciel utilise la théorie de la fonctionnelle de densité DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes (PW)et des pseudo-potentiels (PP) pour calculer l'énergie totale d'un système donné.

Le code CASTEP utilise plusieurs approximations tel que l'approximation de densité locale (LDA) [39] et l'approximation généralisée de gradient (GGA) [40,41,42] pour la description de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

CASTEP peut être utilisé pour trouver le nombre et le type d'atome dans le système, la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, la structure de bande, la densité d'état, la densité de charge, et les propriétés élastique des systèmes périodiques [43].

1.14 Propriétés électronique :

1.14.1 Structure de bande d'énergie électronique :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On obtient une courbe $E_{bande} = f(d\vec{k})$ avec $d\vec{k}$ la distance séparant les différents points-**k**. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [44].

1.14.1.1 Gap direct – Gap indirect :

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Dans le gap indirect le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des $\vec{k}$, contrairement dans le gap direct ces extrema sont situés au même point de l'espace des $\vec{k}$ [45].

1.14.2 Densité de charge électronique :

La densité de charge électronique est la probabilité de trouver un électron de charge e dans une certaine région de l'espace [46].

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \qquad (1.33)$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique k occupés de toutes les n bandes du cristal.

$$\rho(r) = 2e\sum_{nk}|\psi(r)_{nk}|^2 \qquad (1.34)$$

1.15 Propriétés élastiques :

Depuis plusieurs années, les chercheurs ont tenté de modéliser le comportement élastique des matériaux cristallins. Ces modélisations s'appuient principalement sur la description du phénomène à l'aide de champs vectoriels et tensoriels. Ces deux notations mathématiques peuvent donc décrire la déformation de l'objet ainsi que les contraintes internes qu'ils subissent un matériau [47]. Les

forces sont donc décrites par des tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelées déformations qui sont données aussi par des tenseurs.

On rappelle que lorsqu'un corps est soumis à des forces extérieures, il y a un changement de sa forme ou de ses dimensions. Ce changement s'appelle déformation. Tous les corps se déforment sous l'effet des forces qui s'exercent sur eux.

1.15.1 Elasticité linéaire, Loi de Hooke :

Soumis à une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte si la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état initial de manière réversible. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit ‹‹ élastique › ›et ce comportement est décrit par la loi de Hooke [48].

La loi de Hooke généralisée exprime chaque composante du tenseur des contraintes (σ_{ij}) comme une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations (ε_{kl}) . La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{1.35}$$

Ou sous la forme inverse :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \tag{1.36}$$

Où i, j, k et l varient de 1 à 3.

C_{ijkl} Et S_{ijkl} sont respectivement les tenseurs d'élasticité (ou tenseur des rigidités) et de flexibilité.

1.15.1.1 Tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [49]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations ε_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{1.37}$$

Où i et j varient de 1 à 3. Le tenseur de déformation symétrique s'écrit à partir de la relation précédente comme suit :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.38}$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées $\varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{23}$ représentent les variations d'angles (cisaillement)entre les axes O_x, O_y et O_z. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

1.15.1.2 Tenseur des contraintes :

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes, noté σ, est également représenté par une matrice 3 × 3 symétriques.

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \qquad (1.39)$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale du plan sur lequel s'applique la force (Figure 1-3).

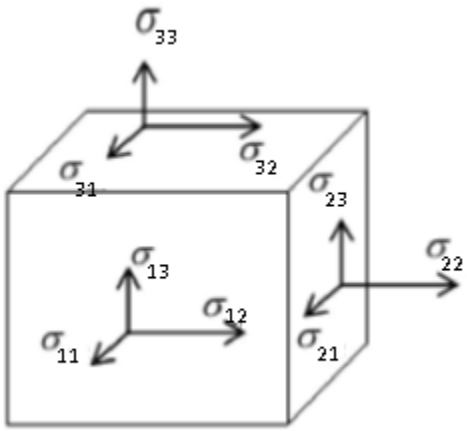


Figure 1-3 : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ii} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement au plan normale aux axes principaux O_x, O_y ou O_z. Les éléments σ_{ij} avec $j \neq i$ sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [50].

1.15.1.3 Tenseur d'élasticité (rigidité) :

C'est un tenseur de rang quatre (81) composantes qui permet de décrire quantitativement le comportement élastique linéaire d'un matériau.

En raison de la symétrie des tenseurs de déformation et de contrainte, les tenseurs de rigidité est réduit à 36 composantes. On sait que la forme tensorielle de la Loi de Hook s'écrite comme suit :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{1.40}$$

Alors :

$$\begin{bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{23}\\ \sigma_{31}\\ \sigma_{12}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112}\\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212}\\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312}\\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312}\\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112}\\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}\\ \varepsilon_{22}\\ \varepsilon_{33}\\ \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31}\\ \varepsilon_{12}\end{bmatrix} \tag{1.41}$$

Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt a proposé de remplacer les paires *ij* par *α* et *kl* par *β*, dont les deux indices *α* et *β* varient entre 1 et 6. Le tableau suivant donne la correspondance entre ces indices :

Notation tensorielle (ijkl)	11	22	33	23 (ou 32)	13 (ou31)	12 (21)
Notation matricielle (αβ)	1	2	3	4	5	6

Et la Loi de Hook se transforme en utilisant cette notation contractée :

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \tag{1.42}$$

Pour des considérations thermodynamiques $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$ ce qui rend la matrice C (et par conséquent S) symétrique par rapport à sa diagonale principale, réduisant ainsi le nombre de constantes indépendantes à 21. Une autre réduction est imposée par la symétrie des cristaux et a pour effet de réduire le nombre de constants élastiques indépendants. Celui-ci est étroitement lié à la symétrie de la structure cristalline comme indique le tableau suivant :

Les structures	Groupe ponctuelle	Le nombre de constantes
Triclinique	1, $\bar{1}$	21
Monoclinique	2, m, 2/m	13
Orthorhombique	222, 2mm, mmm	9
Trigonale	$\bar{3}, \bar{3}$m	6 ou 7
Tétragonal	4/m, 4/mmm	6 ou 7
Hexagonale	6/m, 6/mmm	5
Cubique	23, 432	3

Tableau1-1 : Le nombre de constants élastiques en fonction de la structure cristalline.

En se limite dans notre travaille à des systèmes de symétrie cubique et tétragonal dont le nombre des constantes est réduit à 3 et 6 composantes respectivement.

Cristal à symétrie cubique :

Pour un système cubique, on appliquant la condition d'invariance $f_{ijkl} = \alpha_i^m \alpha_j^n \alpha_k^o \alpha_l^p f_{nmop}$ .le nombre de constants élastiques diminués à trois constantes C_{11}, C_{12} et C_{44} avec $C_{11}= C_{22} = C_{33}$, $C_{12} =C_{23}$ et $C_{44}= C_{55} = C_{66}$ et les autres sont nulles [51].

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \qquad (1.43)$$

Cristal à symétrie tétragonal :

Pour un système tétragonal, le nombre de constants élastiques est réduit à 6 composantes.

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \qquad (1.44)$$

1.15.2 Propriétés des matériaux :

Les paramètres élastiques nous permettent de déterminer la réponse du cristal à des forces extérieures. Ils se caractérisent par les constantes élastiques, le module de compressibilité, le

module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson. Ils jouent un rôle important dans la détermination de la résistance des matériaux.

Les valeurs de ces paramètres élastiques nous fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacentes et le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle.

1.15.2.1 Module de Young :

Le module de Young ou module d'élasticité est défini comme le rapport qui relie la contrainte uniaxiale longitudinale de traction (compression) et la déformation qui en résulte (allongement relatif) pour un matériau élastique isotrope.

$$E = (F/S)/(\Delta l/l) \quad \left(\frac{N}{m^2} ou\ Gpa\right) \tag{1.45}$$

1.15.2.2 Coefficient de poisson :

C'est le rapport entre la contrainte latérale et longitudinale donné par :

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{L/\Delta L_0} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \tag{1.46}$$

Le coefficient de Poisson ν est toujours limité entre 0.5 et -1 : $-1 < \nu < 0{,}5$

1.15.2.3 Module de compressibilité :

C'est la diminution relative du volume d'un cristal soumis à une pression hydrostatique P de valeur unité. Il est défini par :

$$B = -V\frac{dP}{dV} \tag{1.47}$$

Plus le module est élevé, plus le solide est rigide.

1.15.2.4 Module de cisaillement :

Le module de cisaillement est le rapport entre la contrainte de cisaillements appliqués et l'angle de déformation $G = \sigma/\theta$

Il existe une interconnecté entre les quatre modules d'élasticité E, ν, G et B décrite par les relations suivantes :

$$E = \frac{9B.G}{3B + G} \tag{1.48}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (1.49)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (1.50)$$

$$\mathrm{G} = \frac{\mathrm{E}}{2(1 + \nu)} \quad (1.51)$$

1.16 Modèles géométriques :

1.16.1 Modèle supercellule :

Une structure cristalline est décrite par une cellule élémentaire unitaire, cette cellule élémentaire peut être primitive U où le volume de la maille est minimal. Et peut-être une supercellule S qui décrit le même cristal mais a un plus grande volume et nombre d'atome. Ce choix de supercellule et dans le but de déterminer certaines propriétés qui ne peuvent pas être déterminées par la cellule primitive comme l'étude de dopage et des défauts, calcul des phonons et études des structures poreuse.

La supercellule se construit en dupliquant la cellule élémentaire du cristal parfait dans les trois dimensions de l'espace, l'idée de cette technique est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique permet d'utilisée des maille plus large avec un nombre d'atome plus élevée pour mieux représenter la structure réelle. Un compromis est à trouver entre le nombre d'atomes de la supercellule et la possibilité de calcul en termes de temps et moyen informatique nécessaire au calcul.

Nous étudions un solide avec une maille élémentaire défini par ses vecteurs$a_i a_j a_k$, volume V_0 , contenant N_n atomes situant à $r_\alpha(\alpha = 1, \dots, N_n)$ de l'origine de la maille élémentaire. Les vecteurs de base de réseau réciproque G_i sont défini par :

$$G_i = 2\pi \frac{a_j \wedge a_k}{a_i . (a_j \wedge a_k)} \quad (1.52)$$

Une supercellule est définie par une transformation linaire W aves les éléments réels W_{ij} appliquant sur a_i :

$$A_j = \sum_{i=1}^{3} W_{ij}\, a_i \quad (1.53)$$

Une maille plus grande avec les vecteurs de maille A_j est une supercellule dont volume est égale WV_0 avec$W = \det(W_{ij})$. Les vecteurs de réseau direct sont définis [52] :

$$L_n = \sum_j a_i \, A_j \qquad (1.54)$$

Références:

[1] Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, *28*(6), 1049.

[2]Koch, W., & Holthausen, M. C. (2015). *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons.

[3]Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, *389*(20), 457-484.

[4]Thomas, L. H. (1927, January*). The calculation of atomic fields. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.

[5]Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, *48*(1), 73-79.

[6]Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, *136*, B864.

[7]Kohn, W. (1965). Sham, L.J. *Phys. Rev*, A 140 1133.

[8]De Proft, F., Ayers, P. W., Sen, K. D., & Geerlings, P. (2004). On the importance of the "density per particle"(shape function) in the density functional theory. *The Journal of chemical physics*, *120*(21), 9969-9973.

[9]Parr, R. G., & Bartolotti, L. J. (1983). Some remarks on the density functional theory of few-electron systems. *The Journal of Physical Chemistry*, *87*(15), 2810-2815.

[10]Haddadi, K. (2013). *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa3* (Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).

[11]Rabilloud ,F .Les méthodes ab-initio hartree et post-haretree-fock les méthodes DFT et TDDFT, *Villeurbanne Cedex France*, 69622.

[12]Honenberg, P., & Kohn, W. (2017). Inhomogeneous electron gas. *RESONANCE-JOURNAL OF SCIENCE EDUCATION*, *22*(8), 810-811.

[13]Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, *140*(4A), A1133.

[14]Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.

[15]Perdew, J.P.,Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J, & Fiolhais, C.(1992). *Phys. Rev*.B46, 6671.

[16]Perdew, P., Burke, S. & .Ernzerhof, M. (1996).*Phys.Rev*.Let.77,3865 .

[17]Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, *38*(6), 3098.

[18]Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, *77*(18), 3865.

[19]Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, *37*(2), 785.

[20]Bloch, F. (1928). Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Z. Phys*, *52*, 555-600.

[21]Ihm, J., Zunger, A., & Cohen, M. L. (1979). Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *12*(21), 4409.

[22]Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, *9*(3), 115-197.

[23]Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, *64*(4), 1045.

[24]HJ, M., & James, D. (1976). Pack."Special points for Brillouin-zone integrations"-a reply. *Phys. Rev. B*, *16*, 1748-1749.

[25]Evarestov, R. A., & Smirnov, V. P. (1983). Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. *physica status solidi (b)*, *119*(1), 9-40.

[26]Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, *13*(12), 5188.

[27]Fermi, E. (1934). Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, *11*(3), 157-166.

[28]Hellmann, H. (1935). A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, *3*(1), 61-61.

[29]Phillips, J. C., & Kleinman, L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, *116*(2), 287.

[30]Antončík, E. (1959). Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, *10*(4), 314-320.

[31]Fiolhais, C., Nogueira, F., & Marques, M. A. (Eds.). (2003). *A primer in density functional theory* (Vol. 620). Springer Science & Business Media.

[32]Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, *64*(4), 1045.

[33]Hamman, D.R., Schülter, M., & Chiang, C. (1929) .*Phys. Rev*. 59, 208.

[34]Goedecker, S., Teter, M., & Hutter, J. (1996). Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, *54*(3), 1703.

[35]Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, *50*(24), 17953.

[36]Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, *41*(11), 7892.

[37]Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, *14*(11), 2717

[38]Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, *64*(4), 1045.

[39]Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, *45*(7), 566.

[40]Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992)., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev*., B 45, 13244-13249.

[41]Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, *77*(18), 3865.

[42]Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, *46*(11), 6671.

[43]Eames, C. (2005). Geometry Optimisation with CASTEP.

[44]Mathieu, H., Bretagnon, T., & Lefebvre, P. (2001). *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques-Problèmes Résolus*. Dunod.

[45]Chelikowsky, J. R., & Cohen, M. L.(1976) .*Phys. Rev.*B14, 556.

[46]Zerarga, F. (2008).*Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de quelques spinelles All B2 lll O4*. (Mémoire de magistère) .université de m'sila.

[47]Hannachi, L. (2010). Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif.

[48]Ashby, M. F., Jones, D. R. H., & Bréchet, Y. (1996). *Matériaux: Propriétés et applications*. Dunod.

[49]Tallaire, A., Barjon, J., Brinza, O., Achard, J., Silva, F., Mille, V., ... & Gicquel, A. (2011). Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond. *Diamond and related materials*, *20*(7), 875-881.

[50]Ouisse, T., Chaussende, D., & Auvray, L. (2010). Biréfringence induite par microtube dans du carbure de silicium 6H. *Journal of Applied Crystallography*, 43 (1), 122-133.

[51]Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., & Bell, J. F. (1975). Elastic constants and their measurement.

[52]Nguyen, N. B. (2010). *Modélisation de structures atomiques et électroniques. Matériaux fonctionnels nanostructurés pour la micro et l'optoélectronique* (Doctoral dissertation, Université de Caen).

Chapitre 02

Silicium poreux

2 Chapitre 02 : Silicium poreux

2.1 Silicium :

Le silicium est un semi-conducteur qui présente une structure de bandes d'énergie du type indirect, de symbole Si et de numéro atomique 14, c'est le 2ème élément le plus abondant dans la nature soit 25,7 % de sa masse [1]. Il existe sous forme de composée SiO_2. On trouve la silice dans le sable, la cristobalite, le quartz..., ou d'autres silicates dans la kaolinite, les feldspaths... Il cristallise dans une structure type diamant dont le paramètre de la maille cubique est de 0,543 nm.

Le silicium est un composant essentiel du ciment, verre, céramique. C'est aussi un matériau réfractaire utilisé dans la fabrication d'émaux et des poteries.

2.2 Silicium poreux :

Le silicium poreux a été découvert occasionnellement en 1956, par A. Uhlir [2] à Bell Labs aux USA lors d'une étude sur l'électropolissage du silicium avec une solution d'acide fluorhydrique (HF). Il a noté que la surface des paillettes est entièrement recouverte de sédiments noirs puis absorbés dans une forme spécifique d'oxyde. Après une année Fuller et Ditzemberg [3] remarque l'aspect poreux du matériau c'est la naissance du silicium poreux.

2.3 Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique :

Le silicium poreux est un matériau obtenu par plusieurs méthodes comme la gravure ionique réactive [4], la gravure chimique assistée par métal [5], Prosses FFC-Cambridge [6], le traitement laser [7]. Mais la méthode la plus courante pour la production de silicium poreux consiste à utiliser une cellule électrochimique avec une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF) ce qu'on appelle l'anodisation électrochimique.

Le principe de l'anodisation électrochimique consiste à appliquer un champ électrique entre une cathode en or ou en platine et le substrat de silicium constituant l'anode dans un milieu électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF). Le substrat de silicium est placé au fond de la cellule d'électrolyse afin qu'il soit recouvert de la solution (Figure 2-1).

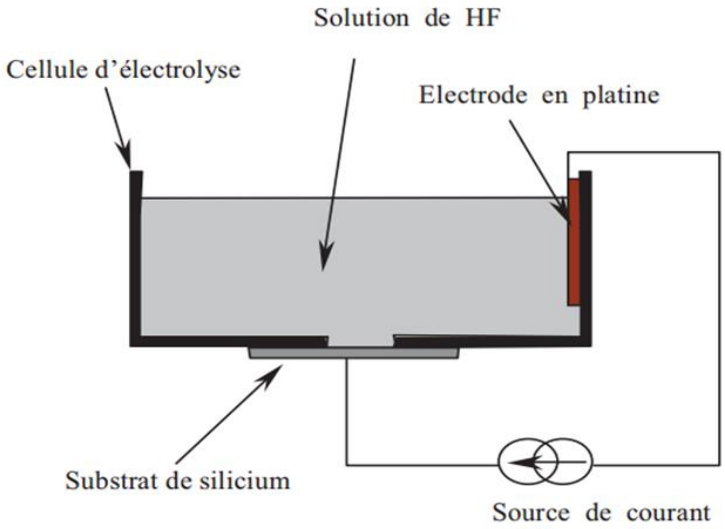


Figure 2-1 : Schéma d'un dispositif servant pour la formation du silicium poreux [8].

Au fil du temps, plusieurs explications possibles du mécanisme de formation du silicium poreux ont été présentées. Cependant, le mécanisme de Lehmann et Gösele en 1991 [9] est devenu le mécanisme le plus courant. Le départ de la réaction se fait à partir de la surface hydrogénée du silicium face à la solution riche en ions H^+et F^-. L'application d'un champ électrique amène un trou électronique pour polariser l'une des deux liaisons Si-H de surface comme vous pouvez le voir sur la Figure 2-2. Cette polarisation affaiblit la liaison Si-H au profit de la formation d'une liaison Si-F dont l'énergie de liaison est plus forte (étape 1). Cette nouvelle liaison Si-F a un effet polarisant sur la seconde liaison Si-H restante qui cède de la même façon au profit d'une nouvelle liaison Si-F (étape 2). Cette partie de la réaction libère deux particules : un électron attiré dans le substrat par la polarisation ambiante et une molécule de dihydrogène gazeux dans la solution d'HF. Les deux liaisons Si-Si sont à présent déstabilisées par la polarisation due aux deux nouvelles liaisons Si-F, ce qui entraîne leur attaque par le HF et H_2O (étapes 3et 4) [10].

$$Si + 2HF + 2h^+(trous) \rightarrow SiF_2 + 2H^+ \qquad (2.1)$$

À ce stade la formation la molécule de SiF_4 est formée et chacune des ruptures des liaisons Si-Si va libérer un ion H^+ qui va se lier avec la liaison pendante de l'atome de Si. Cela justifie le fait que l'on se retrouve par la suite, à nouveau avec une surface hydrogénée de silicium. La molécule de SiF4 est ensuite stabilisée sous forme d'un anion de SiF_6^{-2}par l'HF (étape 5) [8].

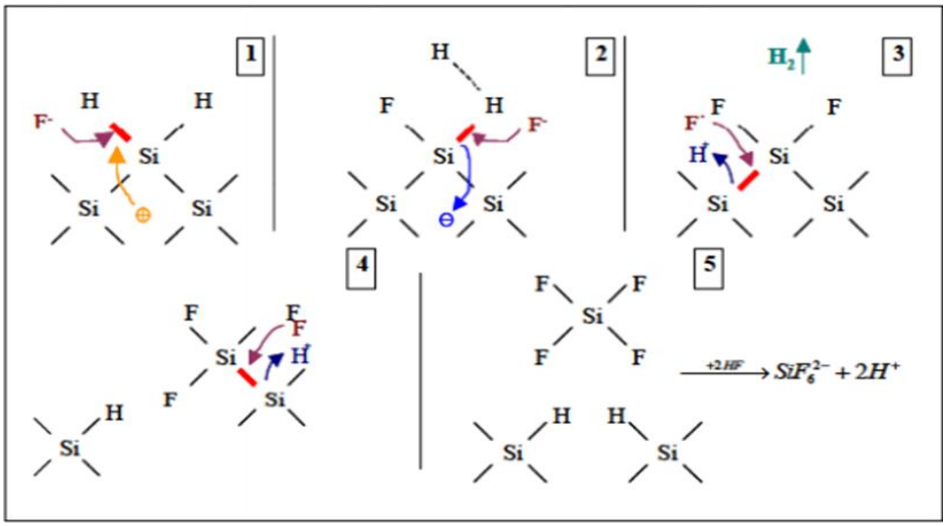


Figure 2-2 : Modèle du mécanisme de porosification du silicium [9].

La nouvelle topographie de la surface influence la répartition du champ électrique local. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisée à ces zones. L'épaisseur de cette zone de déplétion dépend du dopage du silicium (Figure 2-3).

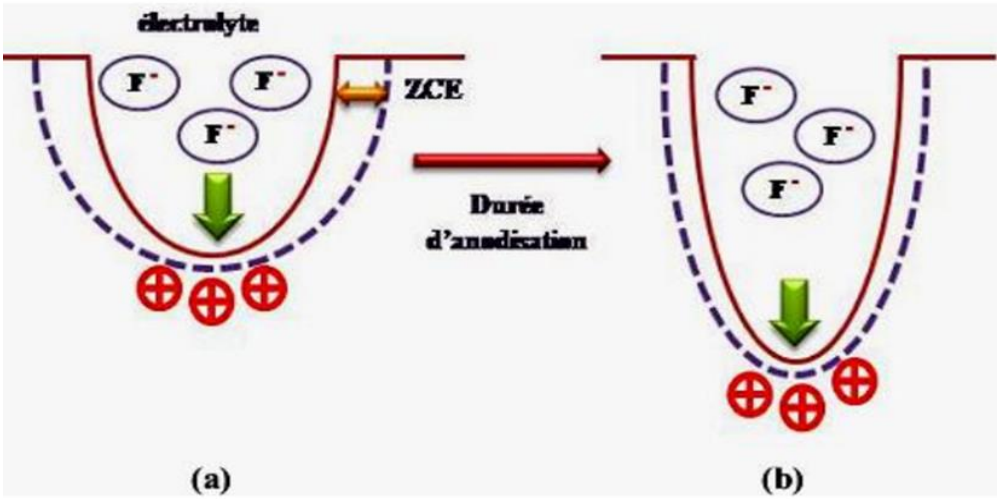


Figure 2-3 : Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : (a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité (b) Propagation du pore [9].

Les propriétés du silicium poreux telles que la porosité et la taille des pores et des cristallites ou encore l'épaisseur de la couche poreuse ou surface spécifique de la couche poreuse sont contrôlées par les paramètres d'anodisation. La nature du substrat (type, niveau de dopage, orientation cristalline), la densité de courant, la composition de l'électrolyte ou encore l'illumination sont les principaux paramètres affectant la gravure électrochimique du silicium.

2.4 Régimes d'anodisation électrochimique :

La Figure 2-4 représente la caractéristique courant-tension I(V) pour un substrat de type-p. On remarque que la courbe est divisée en trois zones correspondant à trois régimes de dissolution distincts. La zone (1) est appelée la zone de porosification correspond au régime de formation du silicium poreux, avec une faible valeur de courant. Après l'augmentation de courant à la valeur critique c'est la zone (2) appelée la zone de transition est associée à un régime transitoire ou la morphologie de la surface est le résultat d'une compétition entre l'électropolissage et la formation de silicium poreux, et à des valeurs de courant plus élevées on a la zone (3) qui correspond à un régime d'électropolissage conduisant à l'obtention d'une surface lisse.

En général et quel que soit le type de dopage du substrat, ces régimes reste les mêmes et la formation de silicium poreux correspond plutôt à de faibles densités de courant et à de fortes concentrations en acide fluorhydrique.

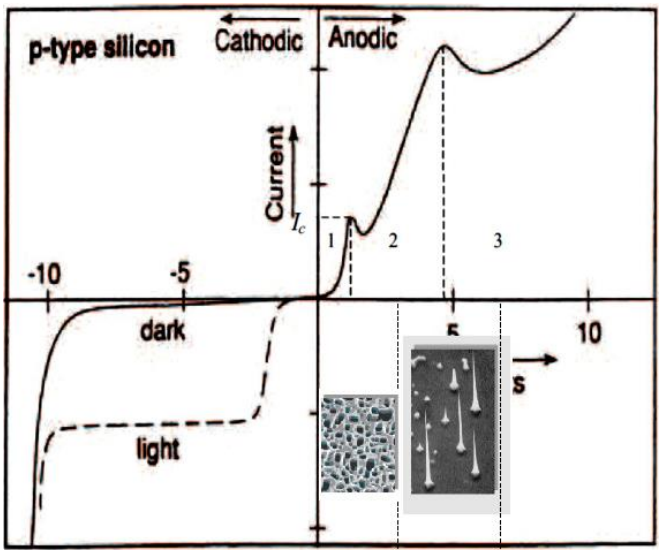


Figure 2-4 : Caractéristique courant-tension I(v) pour un substrat de type p [11].

2.5 Caractéristiques des couches du silicium poreux :

La couche du silicium poreux se caractérise par des propriétés structurales et morphologiques.

2.5.1 Propriétés structurales :

2.5.1.1 Porosité :

La porosité de la couche de SiP est parmi les paramètres les plus intéressants qui caractérisent le silicium poreux. La porosité notée P aide à déterminer les pores par unité de surface et peut-être définir comme la fraction volumique de l'espace vide dans une couche poreuse.

$$P = \frac{V_0 - V_{si}}{V_0} \qquad (2.2)$$

Tel que :

V_0 : le volume total occupé par le silicium.

V_{si} : le volume de silicium qui reste après la porosification.

Expérimentalement la porosité se détermine le plus couramment par mesure gravimétrique, si m_1 est le poids de l'échantillon avant la porosification, m_2 sont poids après la porosification, et m_3 le poids de substrat après enlèvement de la couche poreuse, on obtient alors [12] :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \qquad (2.3)$$

La porosité peut être déterminée également par Spectroscopie FTIR (Fourier Transform InfraRed). La porosité P s'obtient en appliquant la formule suivante [12] :

$$(1 - P).\frac{n_{si}^2 - n^2}{n_{si}^2 - 2n^2} + P.\frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} = 0 \qquad (2.4)$$

Tel que :

n_{si} et n sont les indices optiques des formes monocristalline et poreuse du silicium.

Il faut savoir que le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte HF ont des rôles pour le contrôle de la porosité tel que : pour une concentration d'acide donnée, la porosité augmente lorsque la densité de courant augmente (Figure 2-5), et pour une densité de courant fixe, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.

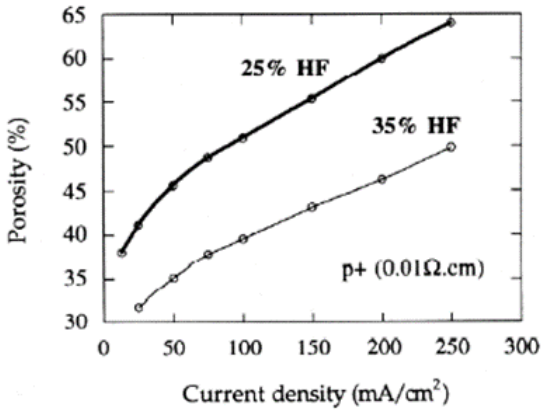


Figure 2-5 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en HF sur un substrat p+ [13].

2.5.1.2 Epaisseur :

L'épaisseur de la couche poreuse est parmi les paramètres les plus intéressants qui caractérisent le silicium poreux, il peut être déterminé après le clivage d'un échantillon à l'aide d'un microscopie électronique, ou avec un profilomètre après la dissolution de la couche dans du KOH [12].

Les épaisseurs de couche de silicium poreux dépendent des conditions expérimentales. Une fois ces conditions sont fixées, les épaisseurs obtenues sont proportionnelles au temps d'anodisation (Figure 2-6).

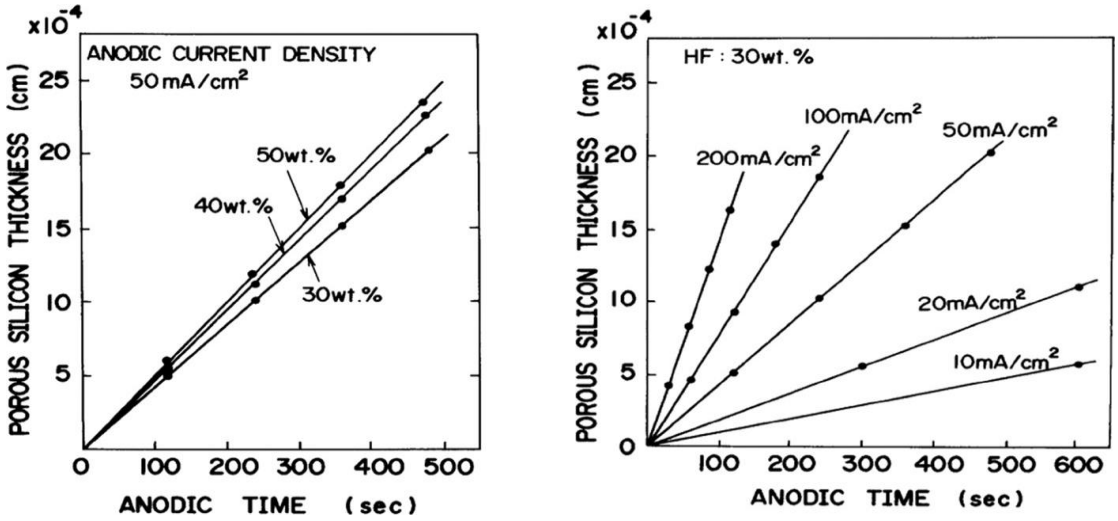


Figure 2-6 : Évolution de l'épaisseur en fonction de la durée d'anodisation pour différentes densités de courant (côté droit) et différentes concentrations d'HF (côté gauche) [14].

2.5.1.3 Surface spécifique :

Vu sa nature poreuse, le silicium poreux présente une surface spécifique très importante, qui est représentée par toute la surface interne de cette couche par unité de masse ou par unité de volume [15].

La valeur de la surface spécifique est généralement déterminée à partir de mesure d'adsorption de gaz, c'est la méthode BET(Brunauer-Emmett-Taller)[16].

On constate que, au-dessus d'une porosité de 50%, la surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de 900 m^2cm^{-3} pour une porosité de 50% à environ 100 m^2 cm−3 pour une porosité de 95% (Figure 2-7).

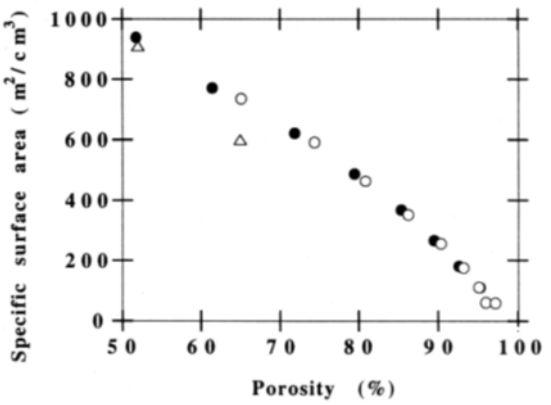


Figure 2-7 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1µm) et une porosité de départ de 51% (•) et 65% (o) [17].

2.5.2 Propriétés morphologiques :

La morphologie du silicium poreux est définie par la taille et la forme des pores. Ces derniers sont déterminés par le type et le dopage du substrat ainsi que des conditions d'anodisation (la concentration en HF, la densité de courant et le temps d'anodisation).

On note que contrairement à ce que l'on pourrait penser, le silicium poreux garde après anodisation son caractère monocristallin. Cette cristallinité a été confirmée par une étude de diffraction des rayons X réalisée sur un échantillon de silicium poreux de type p+ (Figure 2-8). L'écart entre les deux pics est dû à l'augmentation du paramètre de maille dans le silicium poreux. L'origine de cette augmentation a été attribuée aux liaisons Si-H qui se trouvent à la surface du silicium poreux. Cette théorie a été confirmée par le rétrécissement du paramètre de maille en désorbant l'hydrogène par réchauffant l'échantillon à 350°C.

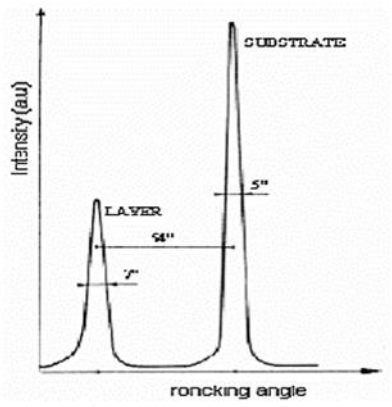


Figure 2-8 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de silicium poreux de type p+ et Si massif [12].

Selon la taille des pores, sa morphologie est usuellement classifiée en trois catégories, décrites dans la figure ci-dessous [18]:

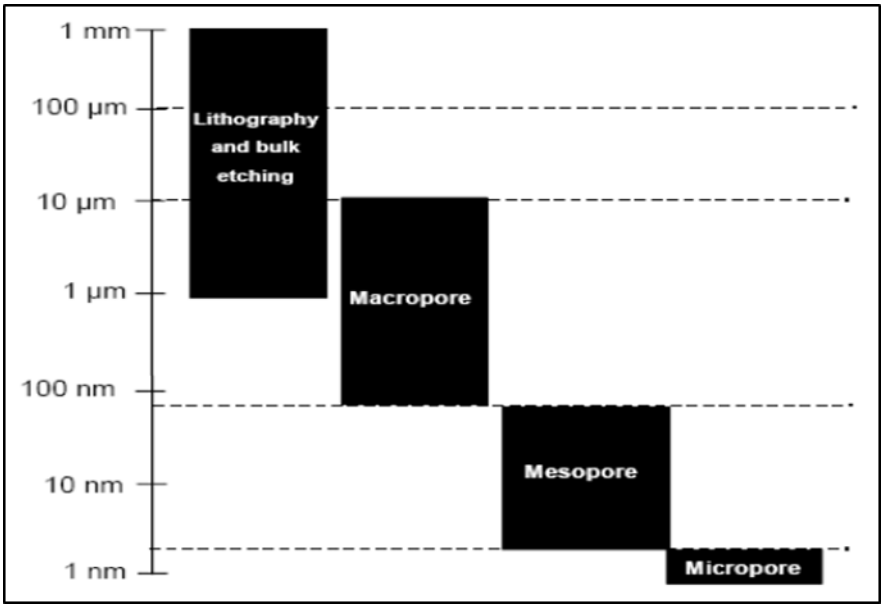


Figure 2-9 : Variation de la taille des pores réalisés par gravure électrochimique du silicium [19].

2.5.2.1 Silicium nano poreux (microporeux) :

Cette catégorie est caractérisée par des diamètres de pores inférieurs à 2nm, Il est obtenu à partir des substrats de silicium faiblement dopé P (Figure 2-10).

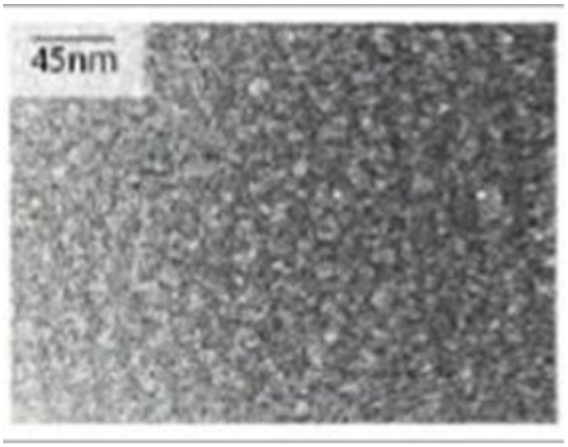


Figure 2-10 : Clichés de microscopie électronique en transmission de la morphologie du silicium nano poreux [20].

Pour les substrats de type P moyennement dopé, les diamètres des pores sont des très faibles dimensions (1-5nm) et ces pores sont interconnectés conduisant à une structure sous forme d'éponge (Figure 2-11).

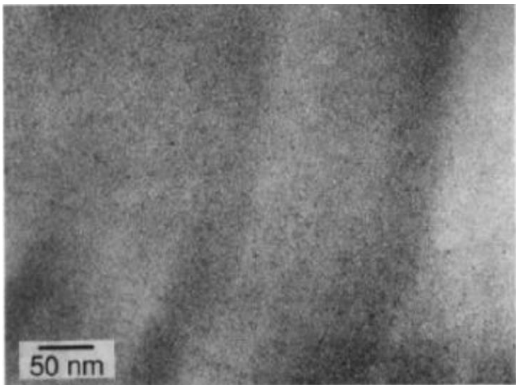


Figure 2-11 : Photographie de microscopie électronique en transmission du silicium nano poreux [21].

2.5.2.2 Silicium méso poreux :

Le diamètre caractéristique des pores de silicium méso poreux se situe dans l'intervalle 5nm-50nm, fabriqué à partir de substrats fortement dopé P^+ ou fortement dopé n^+ (Figure 2-12).

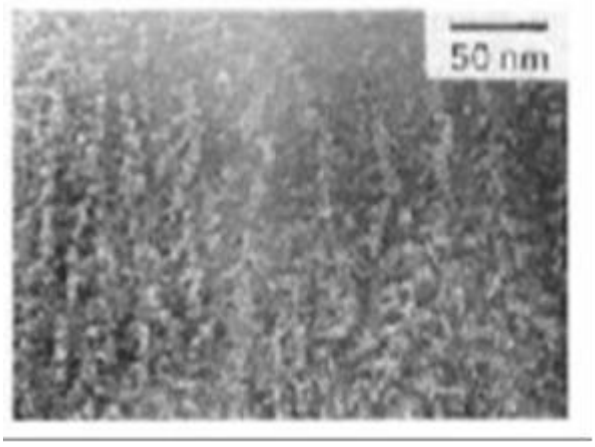


Figure 2-12 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de silicium mésoporeux [21].

2.5.2.3 Silicium macro poreux :

Le silicium macro poreux présente des pores dont le diamètre est supérieur à 50nm, On le fabrique à partir de substrat type n faiblement dopés sous éclairement ou type P faiblement dopé (Figure 2-13).

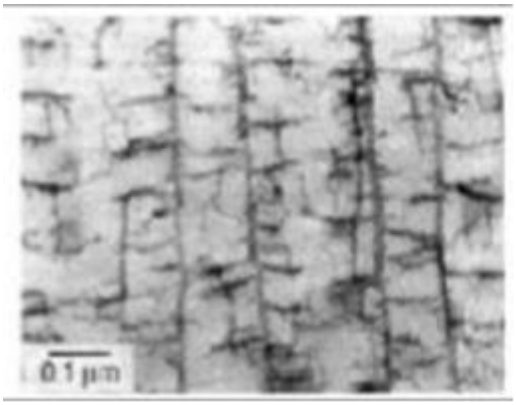


Figure 2-13 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de silicium macroporeux [21].

Selon la forme et la morphologie des pores, Canham a classé le pore en quatre principaux types qui sont décrites dans la Figure 2-14 [22] :

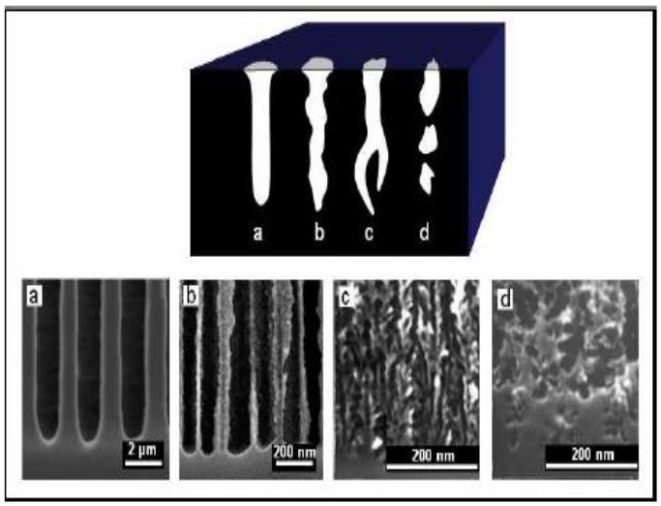


Figure 2-14 : Image MBE des principales structures poreuses.

Tel que :

a : pores continus non ramifiés de forme cylindrique.

b : pores continus non ramifiés de forme géométrique.

c : pores ramifiés.

d : pores discontinus de forme aléatoire.

2.6 Confinement quantique :

Canham en 1990 [23] à découvert la photoluminescence à température ambiante du silicium poreux. Cette propriété a suscité le plus grand intérêt dans la communauté scientifique et a fait

l'objet de nombreux projets de recherches. De nombreuses hypothèses étaient proposées pour expliquer le phénomène de la photoluminescence ainsi que la transformation du gap indirect du silicium massif à un gap direct du silicium poreux. La plus fréquente attribue l'augmentation apparente de la bande interdite du Si poreux à un effet de confinement quantique dans les nanocristallites de silicium constituant la couche poreuse [23,24].

Le modèle du confinement quantique est basé sur l'hypothèse suivante [23]: lorsque la taille des structures devient suffisamment petite, les particules sont piégées à l'intérieur d'un puits de potentiel avec des barrières élevées. Ceci se produit lorsque la taille des structures est de l'ordre de grandeur de la période de la fonction d'onde des particules piégées. L'énergie des états permis associés à la particule va alors augmenter avec le degré de confinement. L'énergie de confinement peut être modélisée par l'équation :

$$E_{gap}^{conf} = E_{gap}^{Si} + \frac{2\pi^2\hbar^2}{d^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \qquad (2.5)$$

Avec :

E_{gap}^{Si} : L'énergie de gap du silicium massif.

ħ : la constante de Planck réduite.

m_e^* et m_h^* : Les masses effectives des électrons et des trous dans le silicium.

d : Le diamètre des particules.

Références:

[1]Amaratunga, G. A. (2002). A dawn for carbon electronics? .*Science*, *297*(5587), 1657-1658.

[2]Uhlir Jr, A. (1956). Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, *35*(2), 333-347.

[3]Fuller, C. S., & Ditzenberger, J. A. (1956). Diffusion of donor and acceptor elements in silicon. *Journal of Applied Physics*, *27*(5), 544-553.

[4]Steglich, M., Käsebier, T., Zilk, M., Pertsch, T., Kley, E. B., & Tünnermann, A. (2014). The structural and optical properties of black silicon by inductively coupled plasma reactive ion etching. *Journal of Applied Physics*, *116*(17), 173503.

[5]Chen, C. Y., Li, W. J., & Chen, H. H. (2012). Tailoring Broadband Antireflection on a Silicon Surface through Two-Step Silver-Assisted Chemical Etching. *ChemPhysChem*, *13*(6), 1415-1420.

[6]Yasuda, K., Nohira, T., Hagiwara, R., & Ogata, Y. H. (2007). Direct electrolytic reduction of solid SiO2 in molten CaCl2 for the production of solar grade silicon. *Electrochimica Acta*, *53*(1), 106-110.

[7]Vorobyev, A. Y., & Guo, C. (2013). Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications. *Laser & Photonics Reviews*, *7*(3), 385-407.

[8]Charrier, J. (2000). *Contribution à l'étude de guides optiques enterrés en silicium poreux* (Doctoral dissertation, Rennes 1).

[9]Lehmann, V., & Gösele, U. (1991). Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, *58*(8), 856-858.

[10]ZELLAGUI, R. (2012). *Réalisation et étude des propriétés électroniques des couches de Silicium Poreux* (Doctoral dissertation, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran).

[11]Zhang, X. G., Collins, S. D., & Smith, R. L. (1989). Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution. *Journal of the electrochemical society*, *136*(5), 1561.

[12]Nychyporuk, T. (2006). *Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation electrochimiques: Elaboration, propriétés physico-chimiques et applications* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

[13]Vial, J. C., & Derrien, J. (Eds.). (2013). *Porous Silicon Science and Technology: Winter School Les Houches, 8 to 12 February 1994* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

[14]Gautier, G., & Leduc, P. (2014). Porous silicon for electrical isolation in radio frequency devices: A review. *Applied Physics Reviews*, *1*(1), 011101.

[15] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ... & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, *66*(8), 1739-1758.

[16]Herino, R., Bomchil, G., Barla, K., Bertrand, C., & Ginoux, J. L. (1987). Porosity and pore size distributions of porous silicon layers. *Journal of the electrochemical society*, *134*(8), 1994.

[17]Wu, X. L., Yan, F., Bao, X. M., Tong, S., Siu, G. G., Jiang, S. S., & Feng, D. (1997). Raman scattering of C60 molecules embedded in porous silicon. *Physics Letters A*, *225*(1-3), 170-174.

[18]Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, *57*(10), 1046-1048.

[19] Kux, A., & Chorin, M. B. (1995). Band gap of porous silicon. *Physical Review B*, *51*(24), 17535.

[20]Porcher, A. (2009). *Silicium poreux pour capteurs et MEMS résonants intégrés* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).

[21]Smith, R. L., & Collins, S. D. (1992). Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, *71*(8), R1-R22.

[22]Canham, L. T. (1997). 11.3 Trace contamination of porous silicon. *Properties of Porous Silicon*, (18), 336.

[23]Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, *57*(10), 1046-1048.

[24]Lehmann, V., & Gösele, U. (1991). Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, *58*(8), 856-858.

Chapitre 03

Résultats et discussions

3 Chapitre03 : Résultats et discussions

3.1 Introduction :

Depuis sa découverte, le silicium poreux (SiP) est l'un des matériaux qui attirent plus d'attention [1]. Ce matériau a trouvé des applications dans de nombreux domaines tels que l'optique intégrée [2], les biocapteurs [2], les cellules photovoltaïques [3], les nano-électro-mécaniques (NEMS) [4], ainsi que les anodes de batterie Li-ion rechargeable [5].

L'utilisation du silicium poreux est justifiée par ces propriétés exceptionnelles, notamment sa grande surface spécifique, sa photoluminescence, sa diversité morphologique et structurale ainsi que sa nano-structuration en profondeur [6 ,7 ,8].

Depuis, les recherches se sont focalisées sur le silicium poreux dans le but de comprendre ses nouvelles propriétés physiques (structurales, optiques, électriques et mécaniques) lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques.

Les structures poreuses du silicium doivent être stables mécaniquement pour être durablement utilisables dans les nombreuses applications envisagées. Or, la géométrie de ce matériau en pore directionnelle leur confère des propriétés mécaniques anisotropiques. Ces instabilités mécaniques posent un grand problème pour le développement de dispositifs à base du SiP.

La porosité affaiblit considérablement la structure. Par conséquent, il devient essentiel d'étudier précisément le comportement mécanique de telles structures pour optimiser le processus de fabrication afin de satisfaire les exigences mécaniques d'une part, et d'autre part, la porosité fait du silicium poreux un matériau ayant des gaps variables ce qui exhorte l'importance d'étudier aussi les propriétés électroniques de ce matériau.

L'objectif principal de ce mémoire est de déterminer ces propriétés en utilisant des calculs *ab-initio* pour comprendre les nouvelles propriétés physiques du SiP (structurales, électroniques et élastiques) lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques tout en les comparant à celles du silicium massif.

Ces calculs présentés dans ce chapitre sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) périodique avec la technique du supercellules.

Plusieurs tailles de supercellules sont utilisées avec différents paramètres tels que la porosité, la largeur des pores et les distances de confinement.

Dans ce chapitre, nous choisissons d'abord les meilleures conditions de calcul pour étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium massif et poreux.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudions l'influence de la porosité, de la largeur des pores et des distances de confinement sur les propriétés électroniques et élastiques du silicium poreux.

Les propriétés structurales et électronique sont étudiées à partir du calcul des paramètres de maille, des énergies de formation et des structures de bande pour différentes porosités et supercellules, par contre les propriétés mécaniques sont discutées à partir des constantes élastiques ainsi que les caractéristiques mécaniques tel que : le module de Young E, le coefficient de poisson ν , le rapport B/G et cela pour trois supercellules différentes.

3.2 Détail et condition de calcul :

Le calcul *ab-initio* utilisé est basé sur la méthode des ondes planes et pseudo-potentielle (PW-PP) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique. La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Tous les calculs ont été réalisé en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP [9]. Le modèle géométrique utilisé est le modèle supercellule.

Le calcul est effectué d'une manière itérative auto-cohérente avec l'utilisation de la méthode du champ self-consistent (SCF).

Dans le calcul pseudo potentiel la configuration électronique des électrons de valence est : pour le silicium : $3s^2 3p^2$ et pour l'hydrogène $1s^1$.

Pour l'optimisation géométrique le CASTEP utilise l'algorithme de méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) dont les critères de convergence de calcul sont :

Critères de convergences	Silicium massif	Silicium poreux
Tolérance de convergence d'énergie totale (eV/atome)	1,0e-5	1,0e-7
Tolérance de convergence de déplacement (Å)	0,001	0.001
Tolérance de convergence de force maximale (eV/ Å)	0,03	0.002
Tolérance de convergence du stress maximal (GPa)	0,05	0.02

Tableau 3-1 : Critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique.

En parallèle, le critère de convergence de l'énergie totale pour le cycle SCF est 10^{-6} eV/atome pour le silicium massif et 10^{-7} eV/atome pour le silicium poreux.

3.2.1 Energie de coupure E_{cutoff} :

Pour obtenir de bons résultats, il faut déterminer le nombre d'ondes planes qui entrent dans la décomposition de la fonction d'onde. La taille de la base d'onde plane est déterminée par l'énergie de coupure E_{cutoff}.

Pour déterminer l'énergie de coupure adéquate, il est nécessaire de faire une optimisation de cette énergie tout en satisfont un arrangement compromis entre le temps et la précision de calcul. A partir des optimisations que nous avons effectuées, nous avons choisi une valeur de E_{cutoff}=500 eV pour le silicium (Figure 3-1) et une valeur de E_{cutoff} =900 eV pour le silicium poreux. Ces valeurs sont utilisées pour toutes les porosités et dans les trois supercellules.

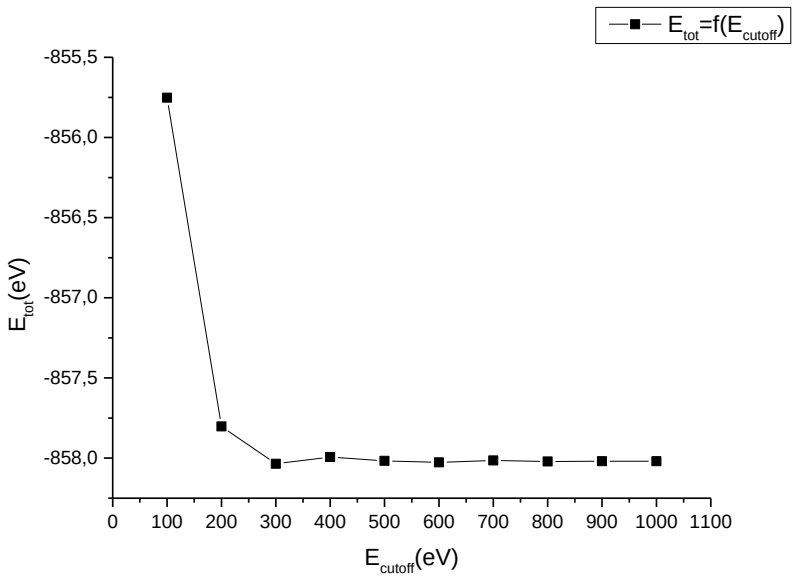


Figure 3-1 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutoff}) du Si massif.

3.2.2 Échantillonnage en points K :

Un autre point essential pour la qualité et la précision des calculs est le nombre limité de points K qu'il faut sélectionner avec soin dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI). Le choix se fait par la méthode de maillage du Monkhorst-Pack. Cette dernière consiste à choisir correctement une grille de points-k dans l'espace réciproque. L'optimisation de l'échantillonnage de la zone de Brillouin du silicium massif a été réalisée et a abouti à une grille 4 x 4 x 4(Figure 3-2).

Pour le cas de silicium poreux, nous avons utilisé des supercellules de grandes tailles ce qui correspond à des grandes dimensions de la maille élémentaire dans l'espace réel et par conséquent des faibles dimensions de la zone de Brillouin dans l'espace réciproque ce qui nécessite un nombre des points-k réduit. Par conséquent, nous avons utilisé une grille de 1 x 1 x 3 points-k pour les trois supercellules. Ce nombre est suffisant pour décrire ces supercellules dans un temps de calcul raisonnable.

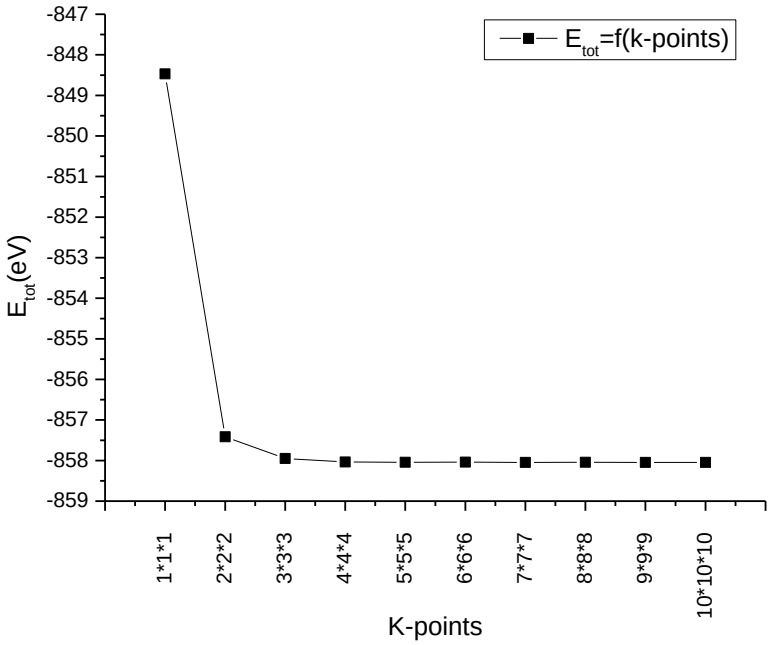


Figure 3-2 : Variations de l'énergie totale en fonction de points-k.

L'optimisation de la procédure de calcul, une fois ces conditions de calcul sont fixe, utilise comme critère la recherche du minimum de l'énergie électronique totale.

3.3 Silicium massif :

La structure de silicium est de type diamant constituée de la superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quatre de la diagonale. La cellule est de symétrie d'espace $Fd\bar{3}m$ (N216). La Figure 3-3 représente la maille conventionnelle de silicium cristallin qui contient 8 atomes de Si de cordonnées (0 ;0 ;0), (1/2 ;1/2 ;0), (1/2 ;0 ;1/2), (0 ;1/2 ;1/2), (1/4 ;1/4 ;1/4), (3/4 ;3/4 ;1/4), (1/4 ;3/4 ;3/4), (3/4 ;3/4 ;3/4).

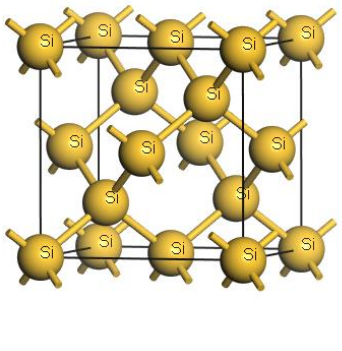


Figure 3-3 : Représentation de la structure cristalline du silicium.

3.3.1 Propriétés structurales :

Pour valider l'exactitude de la méthode de calcul utilisée, nous comparons les résultats obtenus du silicium massif aux résultats expérimentaux. Pour trouver les paramètres structuraux du silicium massif, nous les déterminons par une optimisation géométrique à 0GPa et 0K. Les résultats du calcul sont présentés dans le tableau suivant:

	Nos résultats (GGA-PBE)	Expérimentale	D'autres calculs
Paramètre de maille a=b=c (Å)	5.4634041	5.431[10]	5.43[12]
Distance interatomique Si-Si (Å)	2.36572	2.35[11]	2.35[12]

Tableau 3-2 : Paramètre de maille (a) et distances interatomique (d).

Les résultats obtenus sont très proches avec ceux déterminés expérimentalement et avec d'autres méthodes de calculs.

3.3.2 Propriétés électroniques :

Pour étudier les propriétés électroniques du silicium massif nous avons calculé la structure de bande d'énergie dans l'espèce réciproque et cela à pression nulle suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brouillon irréductible (Figure 3-4).

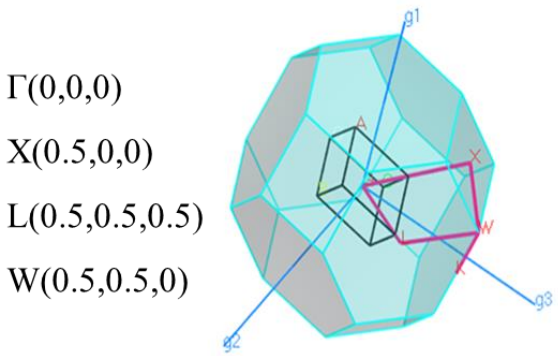


Figure 3-4 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du silicium massif avec les principaux points de haute symétrie (ils sont indiqués à gauche) et les directions particulières de la zone de Brillouin (g1, g2, g3).

La structure de bande d'énergie calculée et expérimentale sont représentées sur la Figure 3-5 :

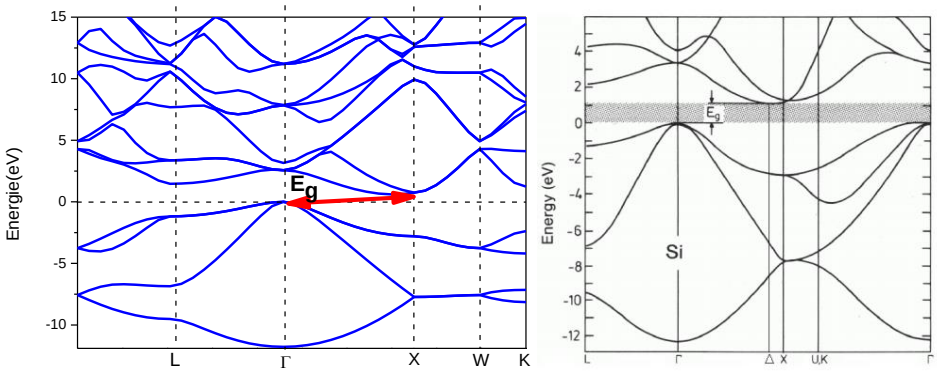


Figure 3-5 : Structure des bandes d'énergie du Si massif calculée par GGA-PBE (à gauche) et trouvé dans la référence [13] (à droite).

À partir de l'analyse de la Figure 3-5 nous constatons que le Si massif est un semi-conducteur du gap indirect égal à 0.598 eV dont le maximum de la bande de valence est au point Γ (0,0,0) et le minimum de la bande de conduction est au point X (0.5,0,0).

De la Figure 3-5 nous remarquons que l'allure générale des bandes d'énergie trouvé par autre calcul et calculées sont similaires mais avec une valeur de gap d'énergie sous-estimée de 53 % par rapport à la valeur expérimentale (1.12 eV) [14]. Cette différence est due au fait que la GGA réduit systématiquement la largeur de la bande interdite [15] ce qui nécessite une correction de la valeur du gap.

3.3.2.1 Analyse de la densité de charge :

Afin de bien présenter le caractère covalent des liaisons chimiques du Si massif, nous avons calculé la densité de charges électroniques. La Figure 3-6 représente la carte de la distribution des charges électroniques de valence projetée dans le cadre de l'approximation GGA–PBE.

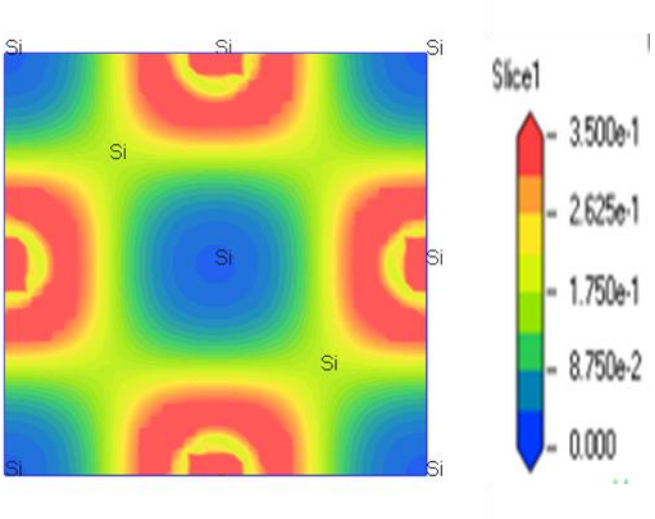


Figure 3-6 : Cartographique de la densité de charge électronique.

Sur cette figure, on peut voir que la liaison Si-Si est de nature covalente, car il y a un chevauchement de densités électroniques partagées entre les atomes de Si.

3.3.3 Propriétés élastiques :

L'étude des propriétés mécaniques d'un matériau sont primordiales pour les nombreuses applications envisagées. Les valeurs des constantes élastiques ainsi que les caractéristiques mécaniques tel que : le module de Young E, le coefficient de poisson ν , le rapport B/G et la compressibilité donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques, la fragilité, la rigidité et la stabilité de la structure. Expérimentalement le paramètre le fréquemment employé pour définir les propriétés mécaniques d'un matériau est le module d'Young. Celui-ci est défini dans le domaine élastique des déformations d'un matériau, et qualifie sa "rigidité", puisqu'il est d'autant plus grand que le matériau est peu déformé lorsqu'il est soumis à une contrainte.

Nous commençons d'abord par discuter des propriétés élastiques du silicium massif. Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44} . Les valeurs de ces constantes donnent des informations importantes sur la stabilité structurale du matériau.

La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, la constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement et la constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique.

Les valeurs de C_{11}, C_{12} et C_{44} calculées à 0 GPa en utilisant DFT-GGA et ceux de la littérature sont résumée dans le Tableau 3-3 :

C_{ij} (GPa)		C_{11}	C_{12}	C_{44}
Si massif	Nos calculs	152.31530	56.29910	98.65850
	Autres calculs [16]	165.6	63.9	79.5
	Expérimentales [17]	165.7	63.9	79.6

Tableau 3-3 : Constantes élastiques Cij en GPa pour le silicium massif.

Les constantes élastiques calculées sont en bon accord avec ceux de l'expérimentales. Le silicium massif est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44}, signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Nous avons également calculé les modules d'élasticité : module de Young E, le coefficient de poison ν, module de compressibilité B, module de cisaillement G et le rapport B/G, selon les approximations de Voigt-Reuss-Hill à 0 GPa (Tableau 3-4) ,afin d'analyser le comportement élastique de silicium massif en état polycristallin.

On rappelle que les équations de Voigt [18] et de Reuss [19] représentent respectivement les limites supérieure et inférieure du module d'élasticité polycristallin et Hill [20] proposa une valeur moyenne.

Constantes élastiques	Nos calculs	Autres résultats [16]	Résultats expérimentales
E (GPa)	121.92824	130	185[21]
ν	0.2699	0.28	0.28[21]
G(GPa)	69.37934	79.5	52[21]
B (GPa)	88.30450	97.8	98[22]
B/G	1.272	1.230	1.8846

Tableau 3-4 : Valeurs des constantes élastiques (Module de Young E, Coefficient de poisonν, module de compossibilité G, module de cisaillement B et le rapport B/G).

A partir de ce tableau on peut voir une cohérence entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées dans la littérature.

Finalement les résultats du Si massif sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement et avec d'autre méthode de calcul ce qui indique que les critères adoptés dans le calcul sont convenables ce qui nous fait adopter les mêmes critères pour l'étude du silicium poreux.

3.4 Silicium poreux :

3.4.1 Modèle géométrique :

Pour pouvoir simuler un pore dans une structure cristalline, le pore peut être crée dans une structure comprenant plusieurs mailles élémentaires, appelé supercellule. Cette supercellule étant reproduite de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Pour étudier l'effet de la distance de confinement entre les pores, il est nécessaire d'utiliser des supercellules de différentes tailles de façon à ce que la distance de confinement entre les pores soit variable.

En effet, on peut créer des porosités identiques à partir de différentes tailles de supercellules en jouant sur la largeur des pores et les distances de confinement afin de converger vers la structure réelle. On note que l'emploi de ce modèle nécessite un temps de calcul long pour optimiser les structures. Pour cela un compromis raisonnable s'impose pour choisir une supercellule assez grande apte à décrire les pores et assez petite pour ménager la mémoire et le temps calcul. Dans notre travail, la structure de silicium poreux est modélisée selon le modèle géométrique d'une supercellule périodique [23,24] constituées de n x m x p (où n, m, p sont des entiers) cellules élémentaires, contenant 8 atomes de silicium, dans les trois directions de l'espace.

Dans le travail que nous avons fait, nous avons créé trois types différents de supercellules afin de les comparer en termes de taille. Les supercellules que nous avons étudiées sont :

- La supercellule 1 (2x2x1) est obtenue par un dédoublement de la maille conventionnelle dans les 2 directions x et y ce qui forme 4 mailles du silicium de 32 atomes. Les paramètres de maille de cette supercellule sont : A=B=10.32 Å et C=5.43 Å.
- La supercellule 2 (2x2x2) est obtenue par doublement de la maille conventionnelle dans les 3 directions x, y et z ce qui forme 8 mailles du silicium de 64 atomes. Les paramètres de maille de cette supercellule sont : A=B=C=10.32 Å.
- La supercellule 3 (3x3x1) est obtenue par multipli fois 3 de la maille conventionnelle dans les 2 directions x et y ce qui forme 9 mailles du silicium de 72 atomes. Les paramètres de maille de cette supercellule sont : A=B=16.29 Å et C=5.43 Å.

On note que vu les moyens de calculs dont nous disposons, nous nous sommes limités aux 3 supercellules de tailles a 32,64 et 72 atomes. Les trois supercellules sont présentées dans la Figure 3-7:

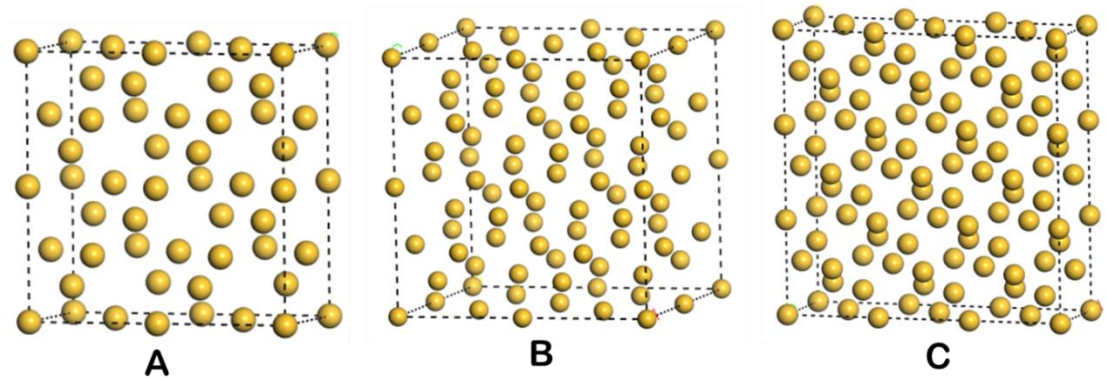


Figure 3-7 : Modèle géométrique de supercellule du SiP A : supercellule 32 (2x2x1), B : supercellule 64 (2x2x2) et C : supercellule 72 (3x3x1).

Le pore est formé tout en supprimant un certain nombre d'atomes de silicium suivant la direction cristallographique (001) du Si massif.

On rappelle que la porosité P est définie comme étant le rapport entre le nombre enlevé et le nombre total d'atomes de silicium dans la supercellule, elle est donnée par la relation suivant :

$$P(\%) = \frac{nombre\ des\ atomes\ Si\ enlevé}{nombre\ totale\ des\ atomes\ Si\ dans\ la\ supercellule} * 100$$

Pour obtenir différentes porosités, nous enlevons un nombre d'atomes de silicium différent donné suivant la direction (001) au centre de la supercellule, nous avons saturé les liaisons pendantes de la surface des pores par des atomes d'hydrogène pour éviter les phénomènes d'oxydation, de reconstruction, et le déséquilibre de charge [25] dans lequel les supercellules sont choisies de manière à avoir le même groupe d'espace.

Les tableaux (Tableau 3-5, Tableau 3-6 et Tableau 3-7) représentent le nombre d'atomes de silicium enlevés, le nombre d'atomes de silicium restant, le nombre d'atomes d'hydrogène rajoutés et la porosité produite pour les trois supercellules que nous avons créé.

Pour la supercellule 1 cette limitation ne laisse la possibilité de créer que quatre porosités (Figure 3-8). Ainsi, un nombre de 1, 5, 9 et 13 des atomes du Si a été enlevé pour produire des porosités de 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62% respectivement [11].

	n_{Si} Enlevé.	n_{Si} Restant.	n_H Ajouté.	Porosité (%).
Si bulk	0	32	0	0
SiP (Supercellule 32(2x2x1))	1	31	4	3.12
	5	27	12	15,62
	9	23	12	28,12
	13	19	20	40,62

Tableau 3-5 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajoutés pour chaque porosité produite dans supercellule 32(2x2x1).

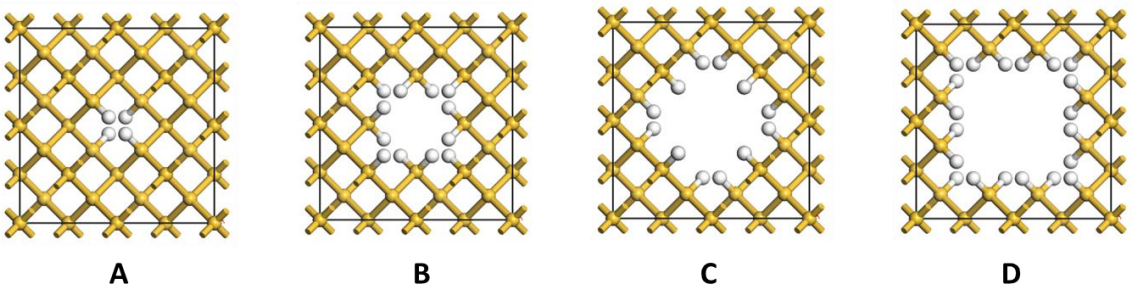


Figure 3-8 : Structures en 2D de la supercellule 32(2x2x1) du silicium poreux (A, B, C, D) respectivement des porosités (3.12%, 15.62%, 28.12%, 40.62%).

Et pour la supercellule 2 cette limitation de symétrie ne laisse la possibilité de créer que quatre porosités. Ainsi, un nombre de 2, 10,18 et 26 des atomes du Si a été enlevé pour produire des porosités similaires aux porosités obtenues dans la supercellule 1 (Figure 3-9).

	n_{Si} Enlevé.	n_{Si} Restant.	n_H Ajouté.	Porosité (%).
Si bulk	0	64	0	0
SiP (Supercellule 64(2x2x2))	2	62	8	3.12
	10	54	24	15.62
	18	46	24	28.12
	26	38	40	40.62

Tableau 3-6 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajoute pour chaque porosité produite dans supercellule 64(2x2x2).

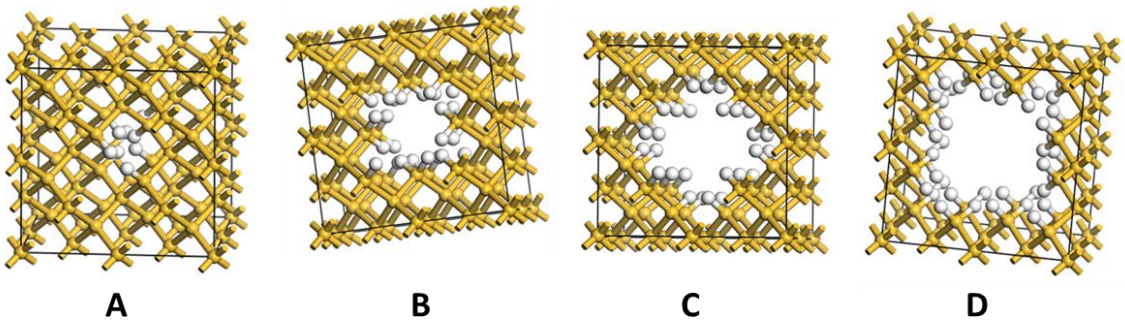


Figure 3-9 : Structures en 3D de la supercellule 64(2x2x2) du silicium poreux (A, B, C, D) respectivement des porosités (3.12%, 15.62%, 28.12%, 40.62%).

Et pour la supercellule 3 nous avons la possibilité de créer six porosités. Ainsi, un nombre de 1,5,9,13,21 et 25 des atomes du Si a été enlevé pour produire des porosités de 1.38, 6.94, 12.5, 18.05, 29.16 et 34.72% respectivement (Figure 3-10).

	n_{Si} Enlevé.	n_{Si} Restant.	n_H Ajouté.	Porosité (%).
Si bulk	0	72	0	0
SiP (Supercellule 72(3x3x1))	1	71	4	1.38
	5	67	12	6.94
	9	63	12	12.5
	13	59	20	18.05
	21	51	20	29.16
	25	47	20	34.72

Tableau 3-7 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajouté pour chaque porosité produite dans supercellule 72(3x3x1).

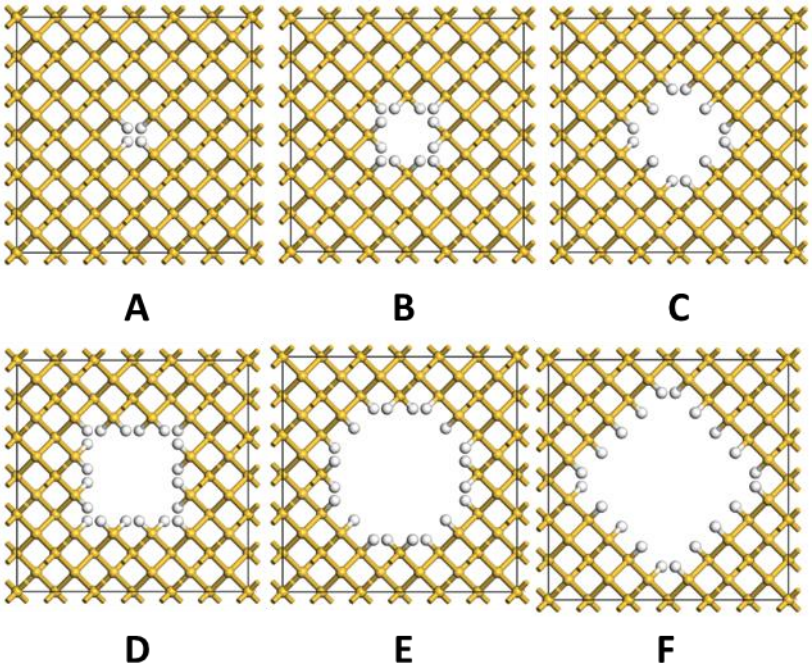


Figure 3-10 : Structures en 2D de la supercellule 72(3x3x1) du silicium poreux (A, B,C, D,E,F) respectivement des porosités (1.38% , 6.94%, 12.5%, 18.05%, 29.16% ,34.72%).

3.4.2 Effet de la variation de la taille de la supercellule sur les propriétés structurales :

Nous avons effectué une optimisation géométrique du silicium poreux avec les différentes porosités pour déterminer les propriétés structurales notamment le paramètre de maille, le volume afin de trouver la structure géométrique qui correspond à l'énergie totale minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille.

Nous étudions par la suite l'influence de la taille des supercellules sur les résultats de nos calculs.

Les résultats de l'optimisation géométrique des trois supercellules, obtenus par un calcul en utilisant la méthode GGA-PBE, sont rapportés dans les tableaux (Tableau 3-8, Tableau 3-9 et Tableau 3-10) :

Porosité %	Paramètre de maille (Å)				Angles α, β,γ	Volume V ($Å^3$)
	A=B		C		α=β=γ	
	Å	Dilatation%	Å	Dilatation%		
0	10.32		5.43		90°	640.659733
3.12	11.062681	7.19	5.471207	0.75	90°	669.582266
15.62	11.248159	8.99	5.515304	1.57	90°	697.802244
28.12	11.102524	7.58	5.547703	2.16	90°	683.843283
40.62	11.815610	14.49	5.450698	0.38	90°	760.964874

Tableau 3-8 : Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité de la supercellule 32(2x2x1).

Porosité%	Paramètre de maille (Å)				Angles α,β,γ	Volume V ($Å^3$)
	A=B		C		α=β=γ	
	Å	Dilatation%	Å	Dilatation%		
0	10.32		10.32		90°	1316.296447
3.12	11.0456543	7.03	11.0362212	6.94	90°	1346.490494
15.62	11.1719121	8.25	10.9230013	5.84	90°	1363.316466
28.12	11.0982633	7.54	11.1713577	8.24	90°	1375.990992
40.62	11.9736545	16.02	10.6663689	3.35	90°	1529.224863

Tableau 3-9 : Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité de la supercellule 64(2x2x2)

Porosité %	Paramètre de maille (Å)				Angles α,β,γ	Volume V (Å^3)
	A=B		C		α=β=γ	
	Å	Dilatation%	Å	Dilatation%		
0	16.29		5.43		90°	1441.484399
1.38	16.448944	0.97	5.482875	0.97	90°	1483.489188
6.94	16.549864	1.59	5.501137	1.31	90°	1506.750454
12.5	16.464736	1.01	5.497116	1.23	90°	1490.199638
18.05	16.654918	2.24	5.537757	1.98	90°	1536.097771
29.16	16.545245	1.56	5.545166	2.12	90°	1517.962115
34.72	16.583398	1.8	5.515097	1.56	90°	1516.701914

Tableau 3-10 : Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité de la supercellule 72(3x3x1)

Les résultats de l'optimisation géométrique présentés dans les tableaux (Tableau 3-8 , Tableau 3-9 et Tableau 3-10), montrent que la création de pore de chaque supercellules a transformé la maille élémentaire du système cristallin cubique (A=B=C avec α=β=γ=90°) vers le système cristallin tétragonal (A=B≠C avec α=β=γ=90°). La création du pore a réduit la symétrie en passant du groupe d'espace du système cubique $Fd\bar{3}m$(N°.227) au groupe d'espace $P\bar{4}2m$ (N°.111) du système tétragonal.

Nos calculs montrent :

- Une conservation de la structure cristalline tétragonal pour les trois supercellules ce qui indique qu'aucun changement de phase n'est observé.
- Une dilatation des trois supercellules décrite par l'augmentation de chaque paramètre de maille (A, B, C) par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de départ. La dilatation de A et B est plus remarquable que celle de C.
- Nos résultats s'accorde avec l'analyse expérimentale par la diffraction de rayons-X, ou le résultat expérimentale confirme l'expansion du paramètre de maille et la conservation du caractère cristallin du silicium [26].
- La dilatation obtenue avec la plus grande supercellule (≈ 5 %) s'accorde mieux avec le résultat expérimental. Par contre la dilatation est plus importante (≈ 16 %) pour la supercellule 32(2x2x1) et 64 (2x2x2).
- Une légère augmentation de la distance interatomique $D_{Si\text{-}Si}$ (longueur de la liaison) pour les différentes porosités (valeur) des supercellules par rapport à la valeur du Si

massif (D_{Si-Si} = 2.35 Å) [11] ce qui indique que le caractère covalent de la liaison est toujours conservé.

- La dilatation est expliquée dans la littérature [26] par l'interaction hydrogène-hydrogène.
- La création du pore n'a pas modifié le mode de la surface (reconstruction) et n'a pas affecté le caractère covalent de la liaison.

3.4.3 Energie de formation :

Nous étudions dans cette partie l'influence de la taille des supercellules sur la stabilité relative du silicium poreux. Pour étudier la stabilité des structures poreuses avec différentes porosités nous avons calculé les énergies de formation de la structure poreuse, exprimé selon la relation ci-dessous [27] :

$$E_f = E_{PSi} - \sum_{i=Si,H} n_i \mu_i$$

Où E_f est l'énergie de formation et E_{Psi} représente l'énergie totale du silicium poreux, et n le nombre d'atomes dans la supercellule avec i indique les atomes du silicium et d'hydrogène, et μ_i est le potentiel chimique. μ_{Si} le potentiel chimique de silicium calculé à partir du Si bulk et μ_H le potentiel chimique de l'hydrogène est déterminé à partir de la moitié de l'énergie de la molécule H_2.

Nous avons calculé les énergies de formations pour chaque porosité des structures optimisées des trois supercellules et nous avons obtenir les résultats représentés sur le graphe suivant :

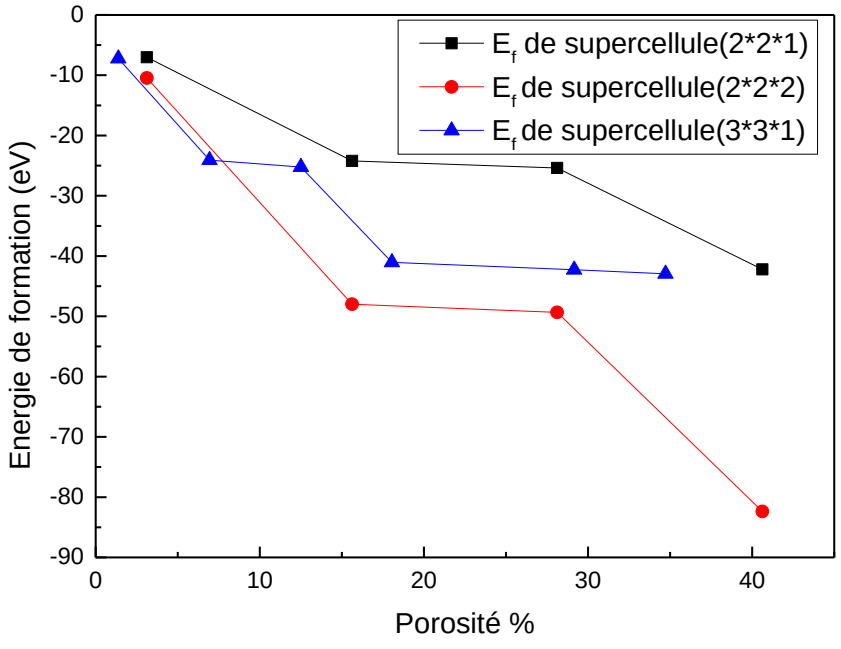


Figure 3-11 : Variation de l'énergie de formation en fonction de la porosité.

De la Figure 3-11, nous remarquons que toutes les valeurs de l'énergie de formation sont négatives ce qui indique que toutes les structures pour les trois supercellules sont favorables et stables [11]. La comparaison entre les valeurs que nous avons obtenues, montre que plus la porosité est élevée, plus l'énergie de formation est élevée négativement et donc le système est plus stable.

3.4.4 Variation des propriétés électroniques en fonction de la taille de la supercellule :

L'un des enjeux importants liés au silicium poreux est l'étude de ces propriétés électroniques. Pour cela, nous avons fait un calcul numérique à l'aide du code CASTEP, par lequel nous avons déterminé les structures de bandes électroniques et les densités de charge et cela en fonction de la porosité pour chaque supercellules.

3.4.4.1 Structure de bande :

Nous commençons par l'étude des structures de bandes d'énergie du silicium poreux suivant les directions de haute symétrie de la première zone du Brillouin pour toutes les porosités des trois supercellules 32(2x2x1), 64(2x2x2) et 72(3x3x1).

On note que les directions de haute symétrie sont : Z (0, 0, 0.5) → A(0.5, 0.5, 0.5) → M(0.5, 0.5, 0) → G(Γ)(0, 0, 0) → Z(0, 0, 0.5) → R(0, 0.5, 0) →Q(0,0.5,0.5) →X(0, 0.5, 0) → G(0, 0, 0).

A travers les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons constater que toutes les porosités des trois supercellules possèdent un gap direct(Figure 3-12, Figure 3-13 et Figure 3-14) cela signifie que, sur son diagramme de bande le maximum de la bande de valence (BV) est situé en face du minimum de la bande de conduction (BC) c'est-à-dire au même point de l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$ (le point Γ) contrairement à la structure de bande du silicium massif qui possède une structure de gap indirect.

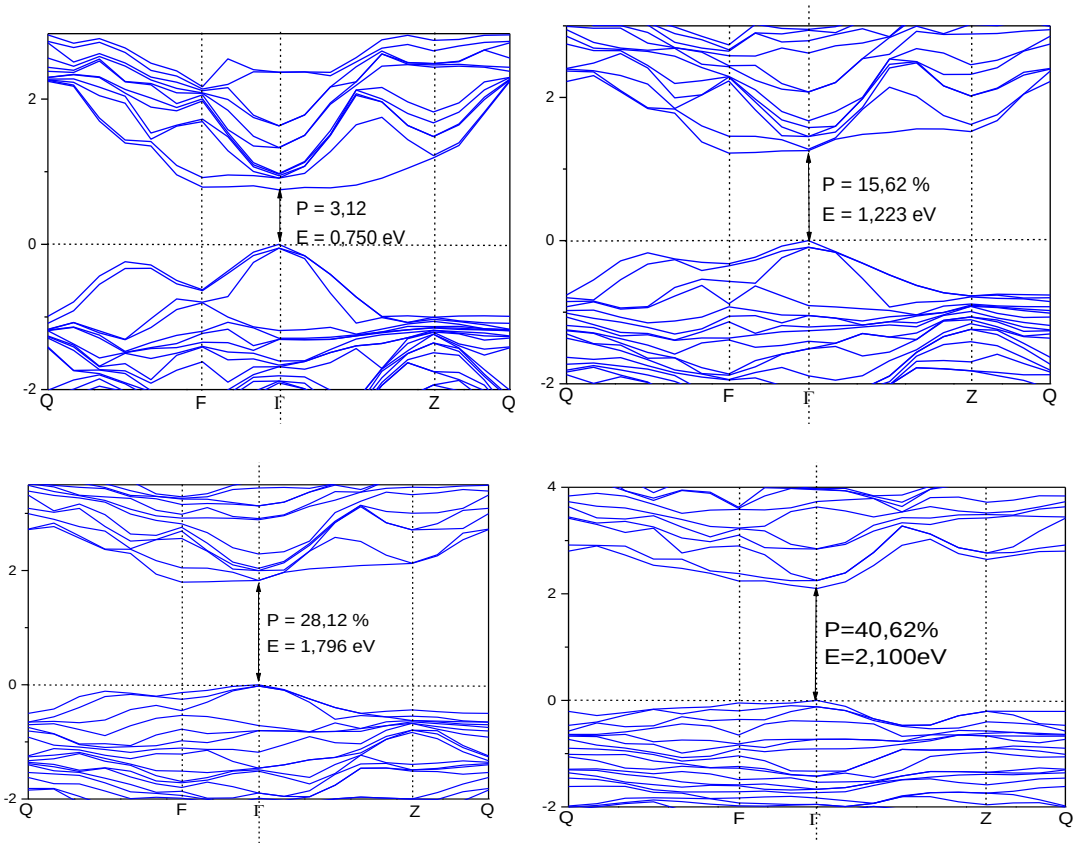


Figure 3-12 : Structures des bandes électroniques de la supercellule 32(2x2x1) suivant les directions de haute symétrie.

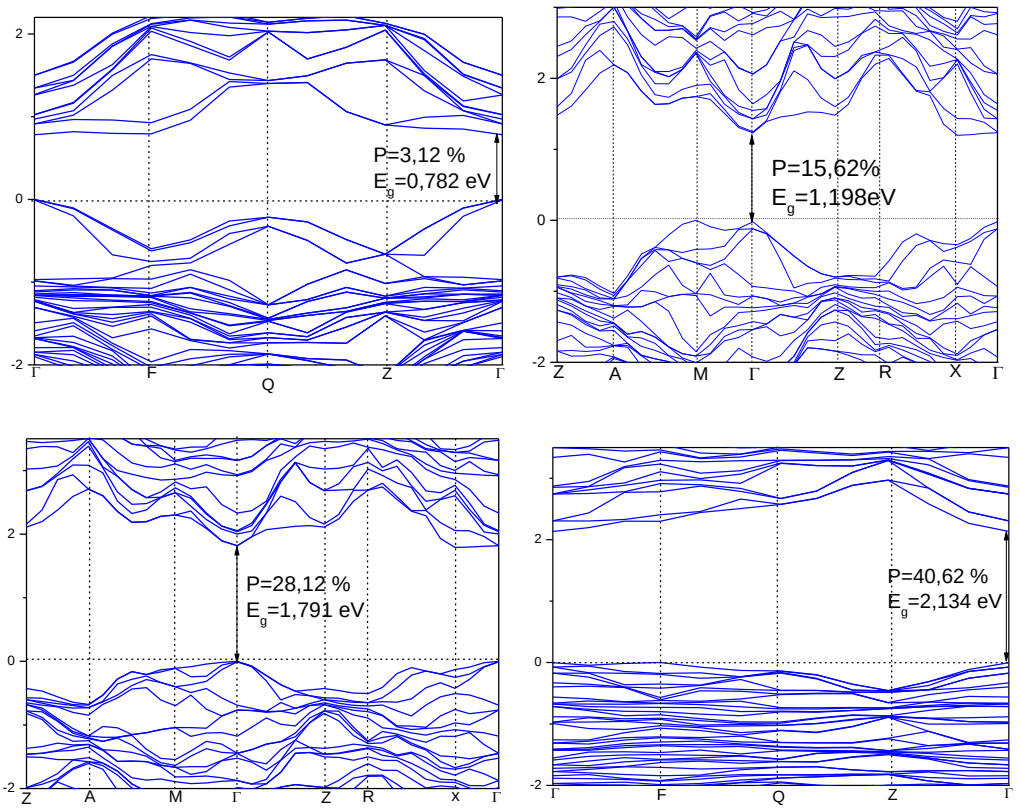


Figure 3-13 : Structures des bandes électroniques de la supercellule 64(2x2x2) suivant les directions de haute symétrie.

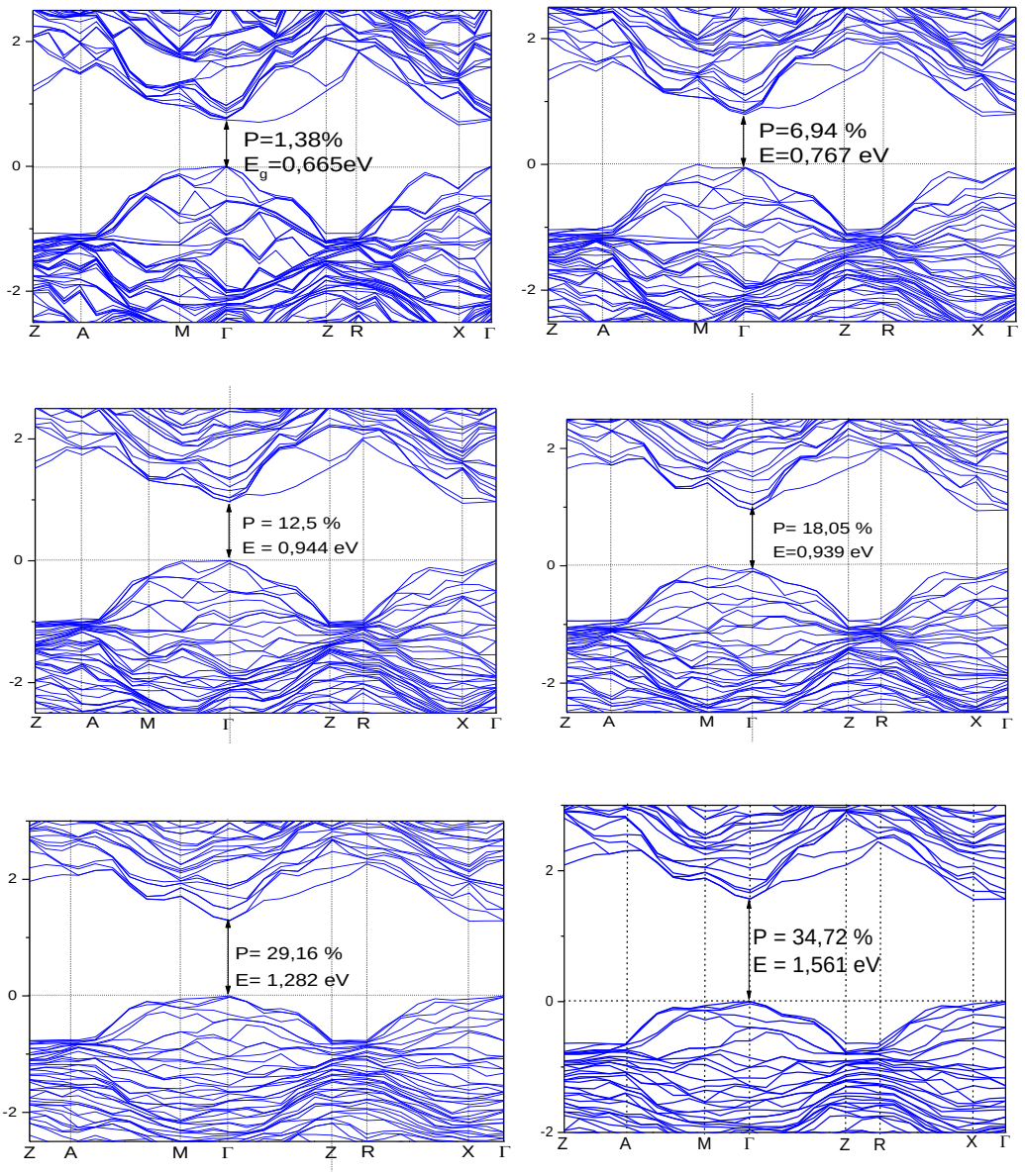


Figure 3-14 : Structures des bandes électroniques de la supercellule 72(3x3x1) suivant les directions de haute symétrie.

La Figure 3-15 représente la variation de l'énergie du gap en fonction de la porosité pour les trois supercellules, où l'on remarque que l'énergie de gap augmente avec l'augmentation de la porosité, ce qui signifie un changement de la largeur du gap de SiP. On a pour toutes les porosités des trois supercellules la valeur de l'énergie de gap varie de 0,6 eV à 2,1 eV.

Nos résultats de calculs théoriques de gap sont comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par les mesures optiques du SiP où le gap est entre (1.4-1.80) eV correspond aux nanocristaux avec des diamètres de 2.5-4.5 nm [28]. Les valeurs de gap de la troisième supercellule sont plus proche que celle de l'expérimental donc on constate que la troisième supercellule est plus convenable pour décrire la structure poreuse du silicium.

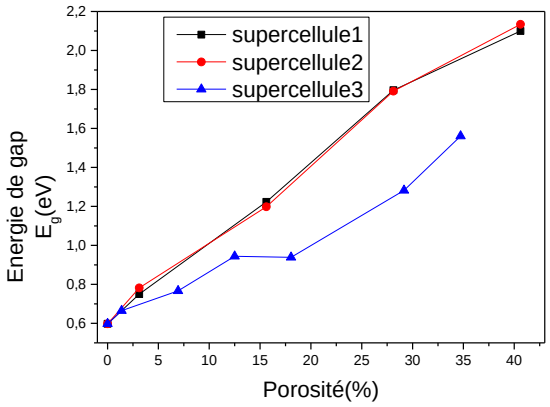


Figure 3-15 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la porosité.

Le changement des propriétés électroniques du SiP par rapport au Si massif est attribué aux dimensions réduites des matériaux nanostructurés (moins de quelques nanomètres). Des études (comme celle mené par Canham[29]) ont tenté d'expliquer ce phénomène par des effets quantiques qui apparaissent à des tailles aussi petites, en particulier le confinement quantique des porteurs dans la cristallite de SiP.

D'autres phénomènes cités dans la littérature contribuent à l'élargissement du gap comme la surface spécifique. Suite à l'augmentation de la porosité la surface spécifique devient importante et par conséquence la saturation des liaisons pendantes augmente ce qui favorise la formation des hydrures de silicium (Si-H_x) [30].

Afin de mieux comprendre le confinement quantique et son rôle dans l'élargissement de la bande interdite nous avons calculé pour chaque porosité des trois supercellules la largeur des pores d ainsi que la distance de confinement L qui sépare les pores (Figure 3-16). Tous les résultats que nous avons obtenus sont représentés dans le tableau (Tableau 3-11).

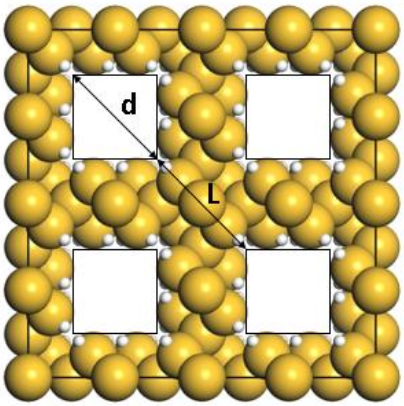


Figure 3-16 : Représentation d'une supercellule où d est la largeur du pore et L est la distance du confinement.

	Porosité (%)	Gap direct (eV)	Largeur du pore d(A°)	Distance de confinement L(A°)
Si bulk	0	0.598	0	0
SiP (Supercellule 32(2x2x1))	3.12	0.750	1.898	13.746
	15.62	1.223	5.741	10.166
	28.12	1.796	6.635	10.067
	40.62	2.100	10.429	6.281
SiP (Supercellule 64(2x2x2))	3.12	0.782	1.895	13.726
	15.62	1.198	5.628	10.172
	28.12	1.791	6.634	10.066
	40.62	2.134	10.675	6.259
SiP (Supercellule 72(3x3x1))	1.38	0.665	1.904	21.46
	6.94	0.767	5.478	18.782
	12.5	0.944	6.361	17.89
	18.05	0.939	9.539	14.309
	29.16	1.282	9.775	14.011
	34.72	1.561	12.202	13.767

Tableau 3-11 : Evolution de l'énergie du gap en fonction de la porosité, de la larguer du pore d et la distance de confinement L pour les trois supercellules.

Les résultats obtenus montrent d'une part une relation entre la largeur du pore d et la largeur de la bande interdite, ce qui signifie que plus la porosité augmente, plus la largeur de pore augmente et par conséquence le gap augmente. Et ceci pour les trois supercellules que nous avons étudiées.

D'autre part les résultats calculés pour une porosité fixe mais des largeurs de pore et distance de confinement différent sont complètement différents. Par exemple, en observant le cas de la porosité 28 % où la distance de confinement est 10 Å et 14 Å respectivement pour la supercellule 01 et 03, la bande interdite du premier cas (1.79 eV) est beaucoup plus grande que celle du second (1.28 eV). Il est clair que malgré la même porosité, le confinement quantique est plus intense dans le premier cas, car la distance entre les pores est plus courte. Cela peut être expliquée selon la mécanique quantique comme suit : la fonction d'onde d'une charge confinée n'est pas entièrement localisée entre les barrières et peut franchir ces limites et la proximité d'autres particules chargées peut entrainer une interaction mutuelle [27,31]. L'élimination de l'influence de ces charges sur la structure est effectuée par augmentation de la distance entre les pores ce qui nécessite l'utilisation

de supercellule de grande taille. C'est pour cette raison que la supercellule 72(3x3x1) est plus convenable pour l'étude de la structure de bande.

3.4.4.2 Densité de charge électronique de valence :

La Figure 3-17 et la Figure 3-18 représentent la distribution de charges électroniques des bandes de valences pour les supercellules 32(2x2x1) et 72(3x3x1) du silicium poreux dans la direction (001). On note que la distribution de charges pour toutes les cartographies n´est pas symétrique pour la liaison Si-Si et pratiquement nulles dans les régions interstitielles. D'autre part les densités de charge obtenues nous permettent d'analyser la nature des liaisons. Les distributions de charges pour tous les cartographie indiquent un caractère covalent de la liaison Si-Si. Autrement dit, la transition du silicium massif au silicium poreux et la passivation de la surface avec de l'hydrogène n'a pas changé la nature des liaisons.

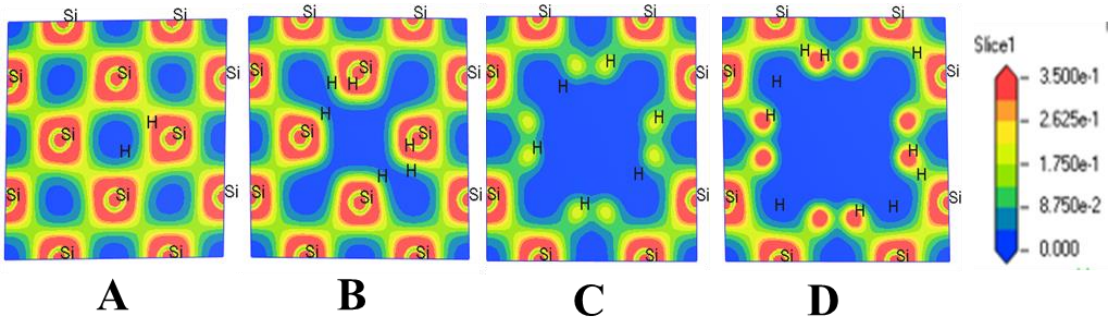


Figure 3-17 : Cartographique de la densité électronique sur le plan (001) du supercellule 1 (A) cartographie de la porosité 3.12%, (B) 15.62%, (C) 28.12% et (D) 40.61%.

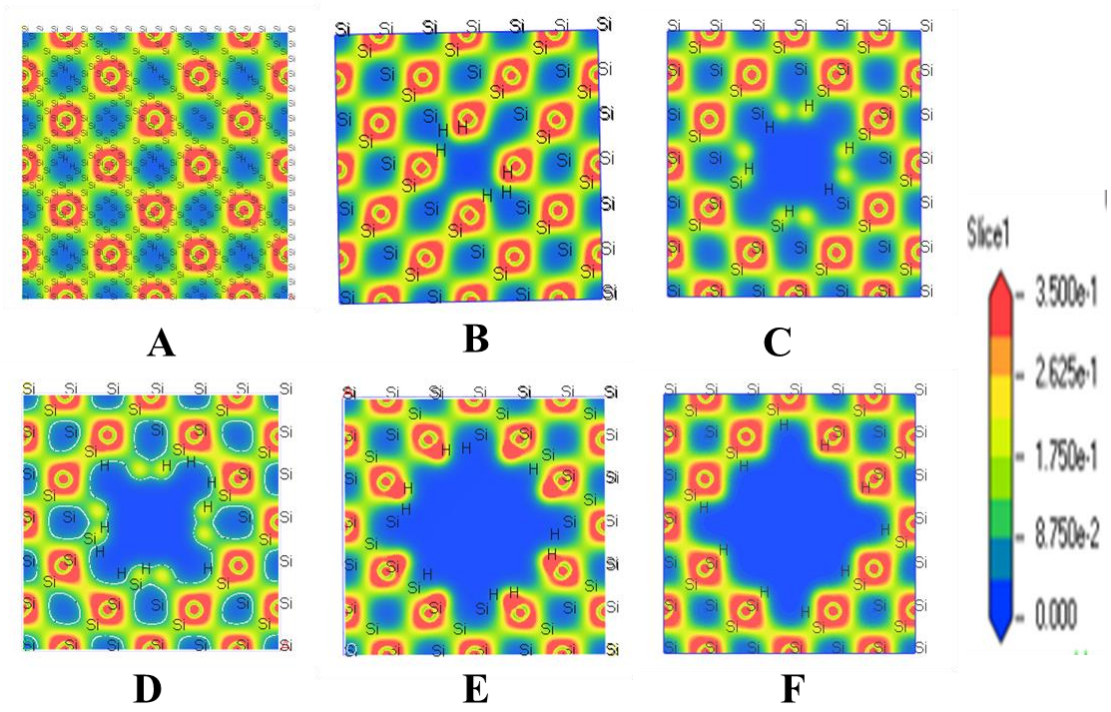


Figure 3-18 : Cartographique de la densité électronique sur le plan (001) du supercellule 3 (A) cartographie de la porosité 1.38 , (B) 6.94 , (C) 12.5 , (D) 18.05 , (E) 29.16 et (F) 34.72 %.

3.4.5 Variation des propriétés élastiques en fonction de la taille de la supercellule :

Le but de cette partie est d'évaluer les propriétés mécaniques du silicium poreux à partir du calcul des constantes élastiques en fonction de sa porosité et pour différente supercellules. Pour comprendre le changement des propriétés mécaniques du silicium poreux lors de l'augmentations de la taille, nous avons déterminé le tenseur de rigidité à 0 GPa, à partir d'un calcul DFT-GGA pour les trois supercellules. Nous avons trouvé six constantes de rigidité C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, car le silicium poreux est un cristal tétragonal (Voir le chapitre 01). Les résultats des trois supercellules sur lesquelles nous avons travaillé pour différentes porosités sont résumés les tableaux ci-dessous :

Porosité (%)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
3.12	140.25	51.73	48.51	138.36	67.93	69.32
15.62	91.87	26.07	33.11	97.82	49.08	52.88
28.12	66.27	16.88	23.46	80.74	31.17	26.04
40.62	23.32	-16.69	11.10	42.71	30.03	15.78

Tableau 3-12 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de SiP de supercellule 32(2x2x1) pour différentes porosités.

Porosité (%)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
3.12	134.08	52.30	46.21	137.72	66.51	71.34
15.62	72.83	35.37	26.59	97.86	39.79	36.89
28.12	55.70	15.90	25.98	79.53	35.51	17.21
40.62	44.70	3.35	23.70	24.85	23.53	3.05

Tableau 3-13 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de SiP de supercellule 64(2x2x1) pour différentes porosités.

Porosité (%)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
1.38	145.54	54.05	54.06	145.88	70.62	70.24
6.94	99.71	43.08	42.89	120.80	43.54	41.98
12.5	103.77	36.14	41.77	115.12	53.78	34.74
18.05	94.44	32.20	42.21	99.83	50.94	33.19
29.16	59.86	14.31	27.27	80.17	37.66	0
34.72	46.40	11.69	17.06	64.71	24.68	0

Tableau 3-14 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de SiP de supercellule 72(3x3x1) pour différentes porosités.

Afin d'explorer les résultats de nos calculs, nous avons commencé tout d'abord par la vérification des conditions de stabilité de nos trois structures à partir des conditions de stabilité mécanique de la structure tétragonal [32] :

$(C_{11} - C_{12}) > 0$; $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$; $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0$

$C_{11} > 0$; $C_{33} > 0$; $C_{44} > 0$; $C_{66} > 0$

Les conditions de stabilité sont vérifiées ce qui indique la stabilité mécanique du système tétragonal du SiP. Et par conséquent les valeurs du calcul peuvent être exploitées pour les trois supercellules.

A partir de nos calculs nous notons également que :

- Les valeurs des constantes de rigidités calculées pour le silicium poreux sont plus faibles que celle du silicium massif ce qui indique que la porosité affaiblit le matériau.
- Lorsque la porosité augmente, les constantes de rigidités de SiP diminuées, et cela pour les trois supercellules.

- La structure de silicium poreux est plus rigide suivant la direction z comparée aux directions x et y car où la composante C_{33} est plus grand que C_{11} ce qui implique que la force de liaison le long de la direction z est plus grande que celle de la liaison le long de la direction x et y.
- Nous avons également les valeurs des composantes C_{11} et C_{33} qui représentent la contrainte uni-axiale sont supérieures aux valeurs des composants qui représentent la contrainte de cisaillement.
- Les valeurs de C_{66} sont inférieures à celles de C_{44}, il est donc moins résistant à la contrainte de cisaillements le long du plan (100) que la contrainte de cisaillements le long du plan (001) et (010).

Le tableau suivant représente les résultats trouvés dans la littérature à partir d'une autre méthode de calcul pour le Si et le SiP [33] :

Porosité (%)	C_{11}	C_{12}	C_{44}
0	179	77.1	81.6
27	56.5	24.2	25.8
33	47.4	20.3	21.7
43	32.9	14.1	15

Tableau 3-15 : Variations des constantes élastiques Cij (en GPa) de Si et de SiP pour différentes porosités.

Pour mieux comprendre l'effet de la taille de la supercellule nous avons rassemblé les composantes des tenseurs de rigidité pour les trois supercellules dans la Figure 3-19.

Les valeurs des tenseurs de rigidité diminuent d'une manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la porosité est plus prononcée pour la supercellule 3 pour les composantes C_{44} et C_{66} ce qui indique que plus la cellule est grande, le matériau possède une plus faible résistance à la contrainte de cisaillement.

Nous notons également que nos valeurs obtenues pour la supercellule 3 sont plus proches des valeurs trouvées dans la documentation (Tableau 3-15) ce qui montre que l'étude du SiP avec la supercellule 3 est la plus convenable.

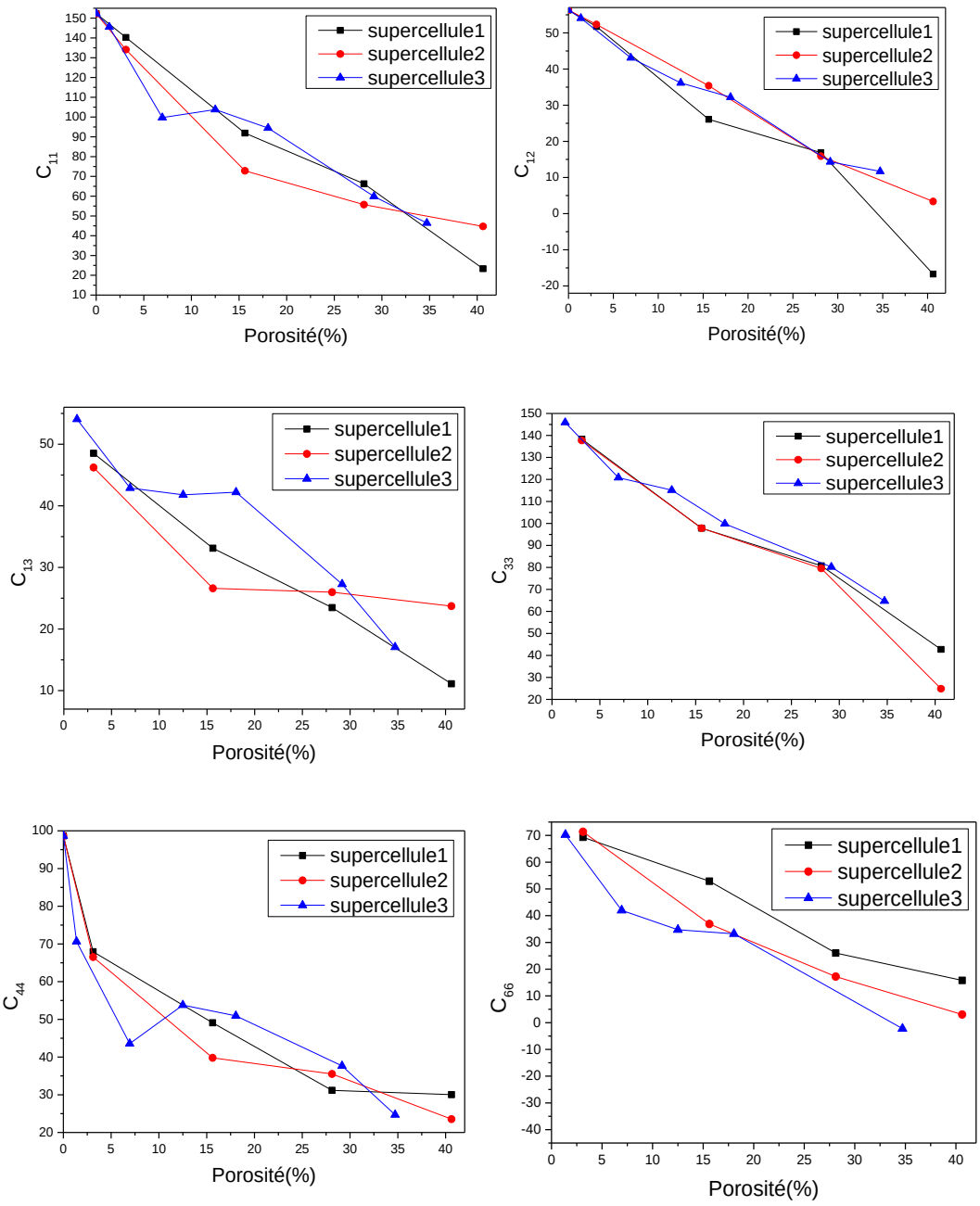


Figure 3-19 : Variation des constantes élastiques Cij en fonction de la porosité.

Les propriétés mécaniques précédemment obtenues sont basées sur des agrégats monocristallins et pour les agrégats polycristallins d'autres constantes peuvent être calculées comme le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill (VRH).

L'estimation du rapport de Poisson ν et du module de Young E, sont obtenus en substituant les valeurs appropriées de B et G dans les relations suivant :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \; et \; \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$$

Le Tableau 3-16 représentent les valeurs de module de compressibilité B, module de cisaillement G, rapport B/G, module de Young E et coefficient de Poisson ν calculés pour le silicium poreux, pour les trois supercellules :

	Porosité (%)	B(GPa)	G (GPa)	B/G	E (GPa)	E (GPa)	ν
SiP (Supercellule 32(2x2x1))	3.12	79.64	56.63	1.40	137.34	X=113.50 Y=113.64 Z=113.78	0.21
	15.62	51.87	40.91	1.26	97.18	X=78.01 Y= 79.27 Z=79.08	0.18
	28.12	37.03	27.28	1.35	65.71	X= 57.69 Y=57.37 Z= 67.74	0.20
	40.62	11.74	20.84	0.56	39.29	X = 2.46 Y= 2.72 Z= 7.43	-0.05
SiP (Supercellule 64(2x2x2))	3.12	77.25	55.42	1.39	134.19	X=107.15 Y=107.15 Z=114.80	0.21
	15.62	46.44	30.99	1.49	76.06	X= 53.52 Y= 53.52 Z= 84.79	0.22
	28.12	34.28	23.27	1.47	56.94	X= 46.04 Y= 46.04 Z= 60.68	0.22
	40.62	23.97	14.25	1.68	35.69	X= 5.29 Y= 5.29 Z= 1.46	0.25
SiP (Supercellule 72(3x3x1))	1.38	84.59	57.98	1.45	141.60	X=116.28 Y=116.28 Z=116.60	0.22
	6.94	63.76	37.46	1.70	93.99	X=75.30 Y=75.30 Z=95.04	0.25
	12.5	62.13	39.92	1.55	98.64	X=83.64 Y=83.64 Z = 90.18	0.23
	18.05	57.66	35.75	1.61	88.88	X= 73.90 Y= 73.90 Z= 71.69	0.24
	29.16	36.53	29.21	1.2	69.20	X = 50.08 Y= 50.08 Z= 60.11	0.18
	34.72	27.68	16.87	1.64	42.07	X = 40.67 Y= 40.67 Z= 54.69	0.24

Tableau 3-16 : Module de compressibilité B, module de cisaillement G, rapport B/G, module d'Young E et coefficient de Poissonν calculés pour les trois supercellules 32(2x2x1), 64(2x2x2) et 72(3x3x1).

L'analyse du module de Young des trois supercellules (Tableau 3-16) montre la présence de direction de faible module de Young (direction x et y) par contre la direction z est caractérisée par

un module de Young plus élevé. Ce qui indique qu'il est plus rigide dans la direction du création du pore. Cette différence de rigidité suivant les directions confirme la forte anisotropie du SiP d'une part et la fragilité structurale. D'autre part contrairement au silicium massif ou les composantes du module de Young sont identiques dans toutes les directions.

L'écart entre la composante du module de Young suivant la direction de x et y et la direction de z augmente en fonction de la porosité ce qui montre que l'anisotropie deviennent plus forte en augmentant la porosité et le matériau devient moins rigide.

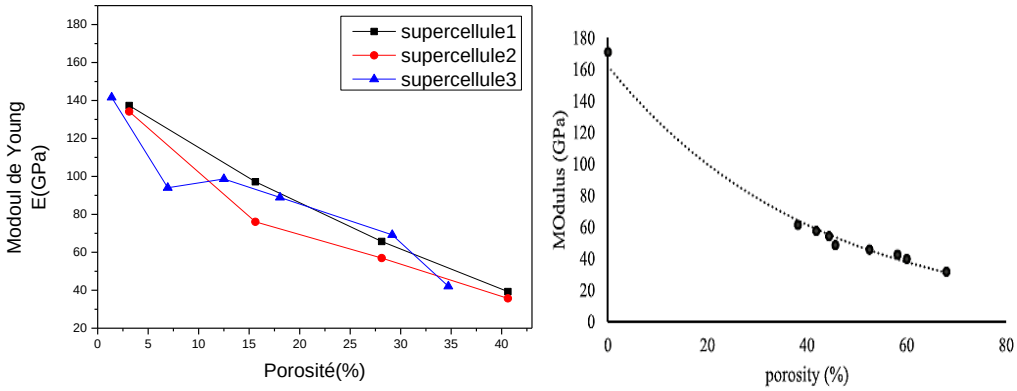


Figure 3-20 : Variation du module de Young E en fonction de la porosité calculés pour les trois supercellules (à gauche) et trouvé expérimentalement (à droite) dans la référence [34].

La Figure 3-20 représente la variation du module de Young E en fonction de la porosité où on note que le module de Young E diminue lorsque la porosité augmente et ce pour les trois supercellules que nous avons étudié dans ce travail. Ce qui indique que la rigidité diminue pour les systèmes de fortes porosités. On note également que la valeur du module de Young du silicium massif est supérieure à celle du poreux ce qui veut dire que la porosification du Si réduit son module de Young.

Une comparaison avec le résultat expérimentale représenté dans la Figure 3-20 et de d'autre calcul cité dans le Tableau 3-17 montre une cohérence avec nos résultats où le même comportement est observé lorsque la porosité augmente.

Le tableau suivant représente les résultats d'un autres travaux publiés pour le Si et le SiP pour différentes porosités [33] :

Porosité (%)	B (Gpa)	G (GPa)	E (GPa)	ν
0	100.7	67.5565	168.5051	0.24714
27	97.85	21.3815	53.2838	0.24603
33	77.10	17.9658	44.7595	0.24568
43	71.66	12.4367	31.0001	0.24632

Tableau 3-17 : Module de compressibilité B, module de cisaillement G, rapport B/G, module d'Young E et coefficient de Poisson ν calculés pour le silicium massif et le silicium poreux.

La Figure 3-21 représente la variation de module de cisaillement G et le module de compressibilité B en fonction de la porosité, Où l'on remarque que la valeur de B et G diminue avec l'augmentation de la porosité, Nous notons également les valeurs du module de cisaillement G sont inférieures à ceux de B cela signifie que le matériau poreux est plus résistif à la compression qu'au cisaillement.

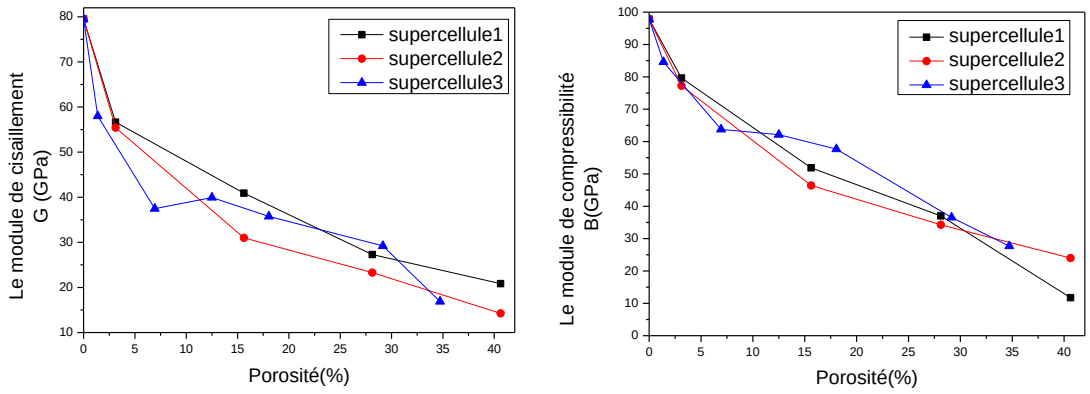


Figure 3-21 : Variation de module de cisaillement G et le module de compressibilité B en fonction de la porosité.

A partir des valeurs de B et G, Pugh [35] a introduit le rapport B/G pour distinguer entre un comportement ductile et un comportement fragile des matériaux polycristallins, la valeur critique qui distingue les matériaux ductiles des matériaux fragiles est d'environ 1,75. Lorsque les valeurs du rapport B/G sont supérieures à la valeur critique le matériau est ductile par contre lorsque les valeurs du rapport B/G sont inférieures à la valeur critique le matériau est fragile. Dans notre calcule toutes les valeurs de rapport B/G sont inférieures à 1.75 ce qui revient à dire que le silicium poreux est un matériau fragile (pour toutes les porosités et les trois supercellules) ainsi que le silicium massif (Figure 3-22). Par conséquent ces systèmes doivent être classés comme des matériaux fragiles.

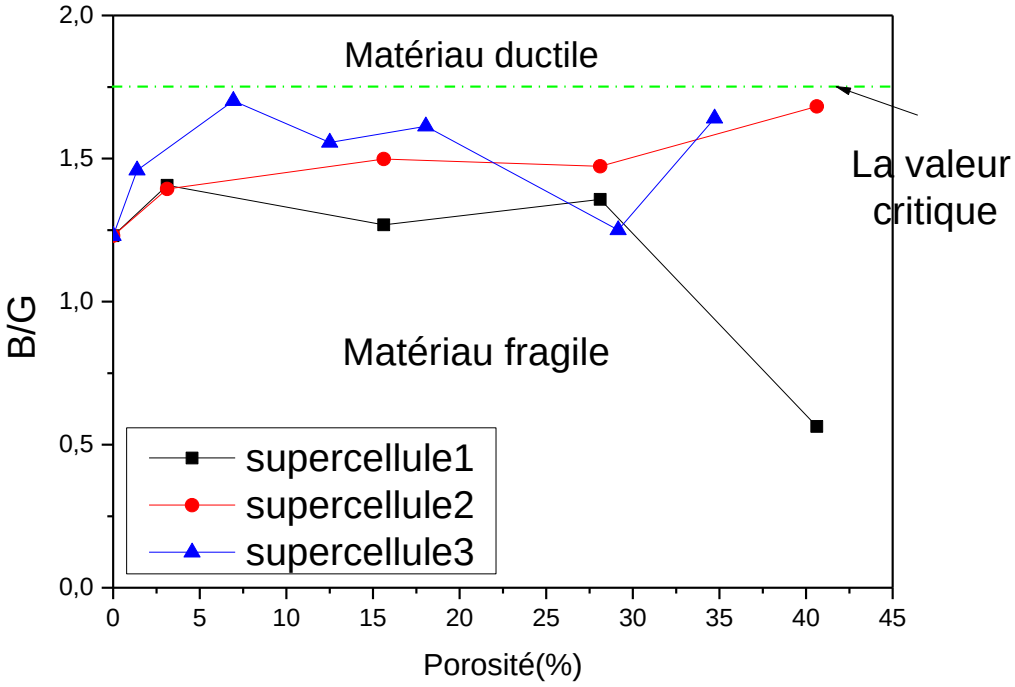


Figure 3-22 : Variation de rapport B/G en fonction de porosité.

La Figure 3-23 représente la variation de coefficient de Poisson ν en fonction de la porosité, et comme le coefficient de Poisson, mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement. On remarque que les valeurs trouvées sont presque similaires et comprises dans l'intervalle [0-0.3] ce qui caractérise le caractère élastique du silicium poreux et massif et indique la stabilité mécanique de SiP.

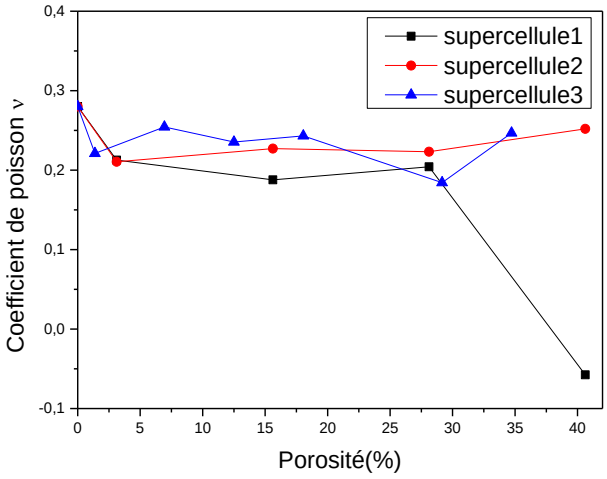


Figure 3-23 : Variation de coefficient de Poisson en fonction de porosité.

Références:

[1]Bellet, D., Lamagnere, P., Vincent, A., & Brechet, Y. (1996). Nanoindentation investigation of the Young's modulus of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, *80*(7), 3772-3776.

[2]Basu, S. (Ed.). (2011). *Crystalline Silicon: Properties and Uses*. BoD–Books on Demand.

[3]Canham, L. T., Cox, T. I., Loni, A., & Simons, A. J. (1996). Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology. *Applied surface science*, *102*, 436-441.

[4]Wang, S., Shen, R., Yang, C., Ye, Y., Hu, Y., & Li, C. (2013). Fabrication, characterization, and application in nanoenergetic materials of uncracked nano porous silicon thick films. *Applied surface science*, *265*, 4-9.

[5]Nishio, K., Tagawa, S., Fukushima, T., & Masuda, H. (2012). Highly ordered nanoporous Si for negative electrode of rechargeable lithium-ion battery. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *15*(4), A41.

[6]Turner, D. R. (1958). Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the electrochemical Society*, *105*(7), 402.

[7]Cisneros, R., Ramírez, C., & Wang, C. (2007). Ellipsometry and ab initio approaches to the refractive index of porous silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *19*(39), 395010.

[8]Halimaoui, A. (1995). Porous silicon: material processing, properties and applications. In *Porous silicon science and technology* (pp. 33-52). Springer, Berlin, Heidelberg.

[9]Marzari, N., Vanderbilt, D., & Payne, M. C. (1997). Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators. *Physical review letters*, *79*(7), 1337.

[10] Gavelle, M. (2008). *Etude expérimentale de l'interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium. Application à la formation de couches graduelles Si1-xGex pour les transistors pMOSFETs* (Doctoral dissertation, INSA de Toulouse).

[11] Lachenani, H. (2020). *Adsorption et condensation de gaz dans le silicium poreux* (Thése de Doctorat, Université de Blida 1).

[12]Vo, T., Williamson, A. J., & Galli, G. (2006). First principles simulations of the structural and electronic properties of silicon nanowires. *Physical Review B*, *74*(4), 045116.

[13] Kittel, C. (1983). Physique de l'état solide.

[14]Lehmann, V. (2002). *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications* (p. 286).

[15]Perdew, J. P., & Levy, M. (1983). Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, *51*(20), 1884.

[16]Gong, X., Bustillo, J., Blanc, L., & Gautier, G. (2020). FEM simulation on elastic parameters of porous silicon with different pore shapes. *International Journal of Solids and Structures*, *190*, 238-243.

[17]Martin, R. M. (1970). Elastic properties of ZnS structure semiconductors. *Physical Review B*, *1*(10), 4005.

[18]Voigt, W. (1928). Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Taubner. *Advances in Earth Science*.

[19]Reuss, A. J. Z. A. M. M. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech*, *9*, 49-58.

[20]Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, *65*(5), 349.

[21]Wortman, J. J., & Evans, R. A. (1965). Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio in silicon and germanium. *Journal of applied physics*, *36*(1), 153-156.

[22]Cohen, M. L. (1985). Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Physical Review B*, *32*(12), 7988.

[23]Calvino, M., Trejo, A., Iturrios, M. I., Crisóstomo, M. C., Carvajal, E., & Cruz-Irisson, M. (2014). DFT study of the electronic structure of cubic-sic nanopores with a C-terminated surface. *Journal of Nanomaterials*, *2014*.

[24]Trejo, A., Calvino, M., Ramos, E., & Cruz-Irisson, M. (2012). Computational simulation of the effects of oxygen on the electronic states of hydrogenated 3C-porous SiC. *Nanoscale research letters*, *7*(1), 1-9.

[25]Trejo, A., Calvino, M., & Cruz-Irisson, M. (2010). Chemical surface passivation of 3C-SiC nanocrystals: A first-principle study. *International Journal of Quantum Chemistry*, *110*(13), 2455-2461.

[26]Cisneros, R., Ramírez, C., & Wang, C. (2007). Ellipsometry and ab initio approaches to the refractive index of porous silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *19*(39), 395010.

[27]Calvino, M., Trejo, A., Iturrios, M. I., Crisóstomo, M. C., Carvajal, E., & Cruz-Irisson, M. (2014). DFT study of the electronic structure of cubic-sic nanopores with a C-terminated surface. *Journal of Nanomaterials*, *2014*.

[28]Nychyporuk, T. (2006). *Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation electrochimiques: Elaboration, propriétés physico-chimiques et applications* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

[29]Cullis, A. G., & Canham, L. T. (1991). Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *nature*, *353*(6342), 335-338.

[30]Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, *57*(10), 1046-1048.

[31]Green, M. A. (2008). Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *92*(11), 1305-1310.

[32]Yang, Z., Wang, X., Liu, L., Yang, S., & Su, X. (2011). Density functional theory studies on elastic and electronic properties of tetragonal ZnP2. *Solid state sciences*, *13*(8), 1604-1607.

[33]Al-Douri, Y., Ahmed, N. M., Bouarissa, N., & Bouhemadou, A. (2011). Investigated optical and elastic properties of Porous silicon: Theoretical study. *Materials & Design*, *32*(7), 4088-4093.

[34]Fakiri, S., Montagne, A., Rahmoun, K., Iost, A., & Ziouche, K. (2018). Mechanical properties of porous silicon and oxidized porous silicon by nanoindentation technique. *Materials Science and Engineering: A*, *711*, 470-475.

[35]Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, *45*(367), 823-843.

Conclusion générale

Conclusion générale

La structure des nanoporeux et particulièrement le silicium poreux présentant des diversités structurales et morphologiques causées par la porosité induit une variété dans la forme, la taille du pore et la distance entre les bordures des pores. Le contrôle de cette diversité structurale du silicium poreux permet d'obtenir quelques propriétés modulables comme le gap, l'élasticité et la stabilité mécanique. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé ce travail qui consiste à choisir un modèle géométrique qui permet au mieux de représenter la géométrie du pore et d'étudier, par la suite, l'influence de la porosité sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux tout en comparant à ceux du massif afin de comprendre les changements de ces propriétés lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques.

Nous avons proposé à l'aide du modèle géométrique de la supercellule trois supercellules de tailles différentes : 32(2x2x1), 64(2x2x2) et 72(3x3x1) en créant différentes porosités dans chaque supercellules tout en gardant la même symétrie de chaque structure.

Nous avons étudié les propriétés structurales (paramètres de maille et énergies de formation), électroniques (structure de bande et densité de charge) et élastiques (constantes de rigidité, le module de Young E, le coefficient de poisson ν et le rapport B/G) du silicium poreux à l'aide d'un calcul (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité périodique (DFT) en utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-PBE.

Les résultats de calcul obtenus par une optimisation géométrique ont montré une dilatation des supercellules attribuée à l'interaction hydrogène-hydrogène, mais tous en préservant la structure cristalline tétragonal pour les trois supercellules ce qui indique qu'aucun changement de phase n'est observé. La dilatation obtenue avec la plus grande supercellule (≈ 5 %) s'accorde mieux avec le résultat expérimental trouvé dans la documentation.

Notre analyse de la structure des bandes a montré qu'il existe un gap direct pour les porosités des trois supercellules contrairement au silicium massif qui possède un gap indirect. Les résultats obtenus montrent une relation entre la largeur du pore d et la largeur de la bande interdite, ce qui signifie que plus la porosité augmente, plus la largeur de pore et la distance de confinement augmente et par conséquent le gap augmente, et ceci pour les trois supercellules que nous avons étudiées. Ce phénomène peut être expliqué en plus du confinement quantique des porteurs dans la cristallite de SiP, par une augmentation de la surface spécifique qui engendre une augmentation de la saturation des liaisons pendantes ce qui favorise la formation des hydrures de silicium ($Si-H_x$).

Les gaps calculés pour des porosités fixes, mais des largeurs de pore et distance de confinement différentes sont complètement différents ce qui montre que plus la supercellule est petite, le confinement quantique est plus intense et les résultats divergent par rapport aux résultats expérimentaux.

La deuxième étape a porté sur l'étude des propriétés élastiques, nous avons trouvé que le silicium poreux est mécaniquement stable, car les constantes élastiques remplissent les critères de stabilité du système tétragonal. Nous avons également observé que les constantes de rigidité calculées pour le silicium poreux sont plus faibles que celles du silicium massif. De plus, le module de Young E diminue lorsque la porosité augmente, et ceci pour les trois supercellules ce qui indique que la rigidité diminue pour les systèmes de fortes porosités.

D'autre part, l'analyse du module de Young montre qu'il y a une diminution dans la direction x et y par contre la direction z est caractérisée par un module de Young plus élevé. Ce qui indique qu'il est plus rigide dans la direction de la création du pore et confirme la forte anisotropie du SiP.

Le rapport B/G (B module de compressibilité et G le module de cisaillement) calculé pour toutes les supercellules est inférieur à 1.75, donc le silicium poreux est classé comme matériau fragile. Concernant le coefficient de Poisson ν, les valeurs calculées pour le silicium poreux et silicium massif sont comprises dans l'intervalle [0,0.3] ce qui caractérise leur caractère élastique.

Comme perspectives, et afin de se rapprocher mieux de l'observation expérimentale nous souhaitons avoir une station de calcul qui nous permit d'utiliser des supercellules de plus grande taille et d'augmenter la porosité au-delà de 40 % tout en augmentant la distance de confinement.