République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



UNIVERSITÉ DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES

Mémoire
Présenté pour obtenir le diplôme de Master en Physique
Spécialité :
Physique des Matériaux

Thème :

Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux, comparaison avec le silicium massif

Présenté par : ***BOUCHERIT Fatma Zohra***
TEFFAT Ahlem

Devant le jury composé de :

Dr. HOUATIS Djamel	MCB Univ. Yahia FARES -Médéa P**résident**
Dr. DEHBAOUI Mourad	MCA Univ. Yahia FARES -Médéa **Examinateur**
Dr. SEBBAR Djamel	MCB Univ. Yahia FARES -Médéa **Examinateur**
Dr. LACHENANI Hanane	MCB Univ. Yahia FARES -Médéa **Encadreur**

Année universitaire : 2019/2020.

Résumé

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique des propriétés structurelles, électroniques et élastiques du silicium poreux dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité électronique (DFT) basée sur les approximations des pseudo-potentiels (PP) et des ondes planes (PW). L'effet d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), à l'aide du programme CASTEP. Le modèle géométrique utilisé est celui de la supercellule afin de créer des porosités de 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62%.

Nous avons étudié l'effet de la porosité et la taille des pores sur les propriétés structurales électroniques et élastiques du silicium poreux en présence de l'hydrogène. Une comparaison aux propriétés du silicium massif a été menée pour comprendre l'évolution de ces derniers.

L'optimisation géométrique réalisée à 0 GPa montre une dilatation des supercellules, décrite par une augmentation des paramètres de maille, en fonction de la porosité.

La structure électronique a été étudiée à partir du calcul de la structure de bande. Nos calculs ont montré que les quatre porosités étudiées possèdent un gap direct, contrairement au silicium massif.

Nous avons également calculé les constantes élastiques du silicium poreux et massif à 0 GPa. Les valeurs obtenues sont positives et vérifient la stabilité mécanique des structures poreuses. Nous constatons aussi que le module de Young E décroit en augmentant la porosité indiquant ainsi la diminution de la rigidité des systèmes de porosité élevée.

Abstract:

In this work, we contacted a theoretical study of structural, electronic and elastic properties of Si within the framework of the functional theory of DFT electron density based on approximation of psedopotentielle PP and plan wave. And correlation was processed using the generalized gradient approximation of Perdew-Burk-ernzerhof, using the programme CASTEP. The geometric model used is that of the supercell in order to create porosities of 3.12, 15.62, 28.12 and 40.62%.

We studied of the effect of porosity and pore size on the structural, electronic and elastic properties of Si porous and in the presence of Hydrogen. A comparison to the properties of Si porous was carried out to understand the evolution of the letter. The geometrical optimization carried out at 0GPa. Shows an expansion of the written supercell by an increase in the lattice parameter, as a function of the porosity. The electronic structure was studied from the calculation of the bond structure. Our calculations have shown that the four porosities studied have a direct gap unlike Si. We have also calculated the elastic constant of Si porous at 0GPa. The values obtund are positive and check, the mechanical stability of the porous structure. We also note that the Young modulus decrease by increasing the porosity thus indicating the decrease in the rigidity of the high porosity system.

الملخص

في هذا العمل أجرينا دراسة نظرية للخصائص الهيكلية والالكترونية و المرونية للسليكون المسامي في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية(DFT) بناء على تقريب شبه الكمونات (PP) و الموجات المستوية (PW). وتمت معالجة الارتباط باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) باستخدام برنامجCASTEP. النموذج الهندسي المستخدم هو نموذج الخلية الفائقة (Supercellule) وذلك من اجل إنشاء المسام 3.12 و15.62 و28.12 و40.62%. لقد درسنا تأثير المسامية وحجم المسام على الخصائص الهيكلية والالكترونية و المرونية للسليكون المسامي في وجود الهيدروجين. تم إجراء مقارنة مع خصائص السليكون لفهم تطور الأخير. يظهر التحسين الهندسي الذي تم إجراؤه في 0GPa توسعا في الخلية الفائقة (Supercellule)المكتوبة من خلال زيادة معلمات الشبكة كدالة للمسامية. تمت دراسة الهيكل الالكتروني من حساب بينة عصابات الطاقة حيث أظهرت حساباتنا أن السليكون المسامي الذي تم دراسته به عصابة طاقة مباشرة عكس السليكون. لقد حسبنا أيضا الثوابت المرونية للسيليسيوم عند الضغط 0 GPa, القيم التي تم الحصول عليها موجبة وتحقق الاستقرار الميكانيكي للهياكل المسامية. نلاحظ أيضا أن المعامل Young يتناقص بزيادة المسامية مما يشير إلى انخفاض صلابة الأنظمة المسامية العالية.

Remerciement

Nous remercions Dieu de nous avoir donné l'énergie, le courage et la patience nécessaire pour achever ce travail

En reconnaissance de notre gratitude, nos remerciements vont à notre encadreur Dr. ***LACHENANI Hanane.***

Nous remercions également les membres respectés du jury d'avoir accepté l'évaluation de notre modeste mémoire de fin d'études et d'avoir alloué du temps pour l'examiner et y corriger les erreurs, en plus du président du jury d'évaluation, le Dr. ***HOUATIS Djamel****, et les deux examinateurs : Dr.* ***DEHBAOUI Mourad*** *et* ***Dr. SEBBAR Djamel*** *Également nous remercions tous ceux qui nous ont aidés à terminer ce travail.*

Enfin, Nous remercions en particulier tous les enseignants du département de physique et les enseignants de l'université Dr. ***YAHIA FARES*** *en général.*



Dédicace

Fatigue du cœur à distance et l'œil pleuré de nostalgie pour toi, et entre mon cœur et mes yeux le jour ou j'ai vu, comme le jour de ton émigration, le jour ou j'ai pris mon âme de moi, je l'ai portée sur les épaules des hommes pour aller à ton lieu de repos, puis j'ai vu de la poussière te recouvrir, je savais que la vie après est une tragédie de son père, ne me blâme pas si tu as pleuré sur le corps de son père patience o puissant, mon père a perdu mon cœur pour toi, je te donne, car tu es celui qui m'a protégé dans sa vie et m'a couronné maintenant après sa mort de son nom et de ses souvenirs.

A celui qui a orné mon monde et l'a allumé et éteint la lumière de son chemin, à celui qui a arrosé ses fleurs de son amour et de son affection et qui m'a couronné maintenant après sa mort de son nom et de ses souvenirs. A celui qui s'est levée, s'est battue et s'est armée tout au long des années dans le but d'élever l'arme du succès, à une bougie et à la lumière et au toit de ma maison,

que Dieu prolonge votre vie.

A celui qui a ravivé mon cœur et l'a arrosé, au secret de ma position, de mon soutien et de ma joie, à quelqu'un d'autre que ma vie et la éclairée de son amour et de sa sincérité et sa loyauté, à celui qui a dessiné et établi mes reversa mon fiancé ***ADEL****. à ceux avec qui j'ai partagé la joie et l'amertume de la vie, aux fleurs et aux rires de la maison, la jumelle de mon âme Asma, à ma fière, à celui qui m'a protégé par sa colère, sa dureté, son amour et sa compassion, mon frère* ***BELKACEM****. Aux grands de la maison* ***Waffa****, aux tendre* ***HADJILA*** *et aux tons de notre maison* ***RABEH, RIHAM ET ILINE****.*

Je dédie mon diplôme et ma joie à chaque âme qui a partagé avec moi sa prière ou même ses paroles. Aux ***SALMA, AHLEM*** *et* ***BAKHTA****.*



F.ZOHRA



Dédicace

Louange à Dieu. Assez et priez pour le bien-aimé, l'élu, sa famille et ceux qui le poursuivront. Louange à Dieu qui nous a permis d'apprécier cette étape de notre cheminement académique avec notre memo. C'est le fruit de l'effort et du succès, et grâce à lui Tout-Puissant est un cadeau aux honorables parents, que Dieu les préserve et leur longévité comme lumière sur mon chemin. Au compagnon de voyage qui a partagé mes moments avec moi, que Dieu les protège, les accorde et les conserve pour sa famille, ma collège ***Zahra*** *et toute sa famille, qui a toujours été avec nous et tous les professeurs qui ont enseigné le sujet au* ***Université de Médéa****. Et tous ceux qui ont eu un impact sur ma vie et à tous ceux que mon cœur a aimés et oubliés de mon cœur aussi.*



SYMBOLES ET ABREVIATIONS :

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

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

GGA : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*

APW : Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

PP: Pseudo-potentiel (*Pseudo-potential*)

PW : Onde plane (Plane Wave)

ZB : Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

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

SCF: Champ Self Consistent

CASTEP: Comobregid Serial Total Pachage

PSi : Silicium Poreux

HF : Acide Fluorhydrique

ZCE : Zone de Charge d'Espace

BET : Méthode, Brunnaure, Emett et Teller

E_{cutoff} : Energie de coupure

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de valence

Les indications le plus couramment utilisées :

H : L'Hamiltonien

$\boldsymbol{\Psi}$: La fonction d'onde du système

E : L'énergie totale

$\boldsymbol{H_e}$ **:** Hamiltonien électronique

$\boldsymbol{H_e}$: L'énergie cinétique des électrons

$\boldsymbol{V_{n-n}}$: Potentielle d'interaction noyau-noyau

$\boldsymbol{V_{e-n}}$: Potentielle d'interaction électron-noyau

$\boldsymbol{T_n}$: L'énergie cinétique des noyaux

$\boldsymbol{\Psi_n}$: Fonction d'onde nucléaire

$\boldsymbol{\Psi_e}$: Fonction d'onde électronique

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

T $\boldsymbol{(\rho)}$: La fonctionnelle d'énergie cinétique

$\boldsymbol{V_{eff}}$: Potentielle effectif

$\boldsymbol{V_{ext}}$: Potentielle extérieur

$\boldsymbol{V_H}$: Potentielle de Hartree

$\boldsymbol{V_{xc}}$: Potentielle d'échange et corrélation

$\boldsymbol{E_{xc}}$: Energie d'échange et corrélation

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}$: La densité d'échange d'énergie et de corrélation

$\boldsymbol{\varepsilon_x}$: La densité d'échange d'énergie

$\boldsymbol{\varepsilon_c}$: La densité de corrélation

$\boldsymbol{\emptyset_i(\vec{r})}$: Orbite de Kohn-Sham

$\boldsymbol{C_{i\alpha}}$: Les coefficients de développement

P : Porosité

E : L’énergie de gap

E_F : L’énergie de Fermi

E_f : Energie de formation

E_{PSi} : L’énergie totale de PSi

n_i : Le nombre d’atome

μ_i : Le potentielle chimique de chaque espace i

C_{ij} : Les constantes d’élasticités

E : Module de Young

ν: Le coefficient de Poisson

B : Module de Compressibilité

G : Module de cisaillement

Table des matières

Introduction générale 1
1 CHAPITRE 1 : Partie théorique 3
1.1 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) 3
1.1.1 Introduction : 3
1.1.2 Equation de Schrödinger : 3
1.1.3 L'approximation de Born Oppenheimer : 5
1.1.4 Principe de la théorie de la Fonction de la Densité (DFT) 6
1.1.5 Théorème de Hohenberg-Kohn : 6
1.1.6 Théorème de Kohn-Sham 7
1.1.7 Terme d'échange et corrélation : 8
1.1.8 La résolution de l'équation de Kohn-Sham : 10
1.2 Les méthodes d'onde plane (PW) et pseudo-potentiels (PP) : 11
1.2.1 Ondes plane (PW) : 11
1.2.2 La méthode des Pseudos potentiels (PP) : 13
1.3 Propriété élastique : 15
1.3.1 Elasticité linéaire : 15
1.3.2 Propriétés des matériaux : 18
2 CHAPITRE 2 : Silicium poreux : 20
2.1 Introduction : 20
2.2 Fabrication du silicium poreux : 21
2.3 Propriétés morphologiques du silicium poreux : 23
2.3.1 La porosité 23
2.3.2 Epaisseur de la couche poreuse : 24
2.3.3 La surface spécifique : 24
2.3.4 Morphologie du Silicium poreuse : 25
2.4 Confinement quantique : 27
3 CAPITRE 3 : Résultats et discussions 28
3.1 Introduction : 28
3.2 Détails de calcul : 29
3.2.1 Condition de calcul : 29
3.2.2 Energie de coupure E_{cutoff} : 30
3.2.3 Échantillonnage en points K : 31
3.3 Silicium massif (bulk) : 31
3.3.1 Propriétés structurales : 33
3.3.2 Propriétés électroniques : 34

3.3.3 Propriétés élastiques :.....36
3.4 Silicium poreux :.....37
3.4.1 Propriétés structurales.....40
3.4.2 Energie de formation :.....42
3.5 Propriétés électroniques :.....42
3.5.1 Structure de bandes électroniques :.....43
3.6 Propriétés élastiques :.....46
4 Conclusion générale :.....52
5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....53

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES :

Figure 1-1: Cycle autocohérent pour la résolution des équations de K.S.....11
Figure 1-2 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.....14
Figure 2-1 : Coupe schématique d'une couche de Silicium poreux sur un substrat de Si monocristalline 20
Figure 2-2 : Attaque de la liaison Si-H par des ions F. 22
Figure 2-3 : Libération de l'hydrogène suite à une deuxième attaque par les ions F.....22
Figure 2-4 : L'attaque des liaisons Si-Si par les ions de la solution et la formation de la molécule de H_2SiF_6.....23
Figure 2-5 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité. 24
Figure 2-6 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de Silicium nanoporeux. 25
Figure 2-7 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de silicium mésoporeux. 26
Figure 2-8 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de Silicium macroporeux.....26
Figure 3-5 : Structure de bande de Si massif : a) calculé par GGA BPE et b) trouvée dans le littérateur 35
Figure 3-6 : Modèle de supercellule (2*2*1) de Si massif dessiné par le code CASTEP (A=B=2C). ..38
Figure 3-7 : Modèle supercellule. A représente une supercellule de 32 atomes (bulk), et B,C,d et E représentes le Silicium poreux pour les porosités 3,12% ,15,62% , 28,12 % et 40,62 % respectivement .les sphères de couleur gris et blanc désignent respectivement les atomes Si et H 39
Figure 3-8 **:** Variation des paramètres de maille (a, b et c) et du volume en fonction de la porosité....41
Figure 3-9 : Variation de l'énergie de formation en fonction de la porosité. 42
Figure 3-10 **:** Structures de bandes pour les quatre structures poreuses.....43
Figure 3-11 : Représentation de la largeur des pores d et de la distance de confinement L pour la porosité 40.62%. 46
Figure 3-12 : Variation des constantes élastiques Cij en fonction de la porosité. 49
Figure 3-13 : Variation du module de Young E calculés en fonction de la porosité. 51
Figure 3-13 : Variation du module de compressibilité B et le module de cisaillement G en fonction de la porosité. 52

Tableau 1 : Le nombre de constantes élastiques en fonction de la structure cristalline.....17
Tableau 3-1 : Propriétés du silicium massif. 33
Tableau 3-2 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} en GPa pour le silicium massif. 36
Tableau 3-3 : Module de Young, Coefficient de poison, module de compossibilité, module de cisaillement et le rapport B/G. 37
Tableau 3-4 : Variation du gap, largueur du pore et distance du confinement en fonction de la porosité 45
Tableau 3-5 : Variations des constantes élastiques C_{ij} (en GPa) pour le PSi pour différentes porosités. 47
Tableau 3-6 : Module de compressibilité B, module de cisaillement *G*, rapport *B*/*G*, module d'Young E et coefficient de Poisson ν calculés pour le silicium poreux. 50

Introduction Générale

Introduction générale

Le silicium est le semi-conducteur le plus répandu dans la microélectronique en raison de son abondance sur terre, son faible coût et sa compatibilité dans divers domaines. Ce dernier présente de nouvelles propriétés physiques (électriques, élastiques, optiques…) lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques tel que le silicium poreux.

En 1994 Ben-chorin et al. [1] ont remarqués une variation des propriétés électriques de la surface du silicium poreux exposé à quelques gaz. Depuis les recherches se sont multipliées afin d'intégrer le silicium poreux (PSi) [2,3] dans le domaine de la détection des gaz.

L'utilisation du silicium poreux dans le domaine de la détection est justifiée par ces propriétés exceptionnelles, notamment sa grande surface spécifique, sa haute sensibilité à la présence des divers gaz, sa diversité morphologique et structurale ainsi que sa nano-structuration en profondeur [4,5,6].

D'autre part les énergies d'origine éolienne, solaire ou encore hydraulique constituent des sources d'énergie renouvelable. La disponibilité aléatoire de ces énergies exige un accompagnement de ce type d'énergies par des infrastructures de stockage d'énergie. Une des solutions envisageables est de convertir ces énergies en hydrogène vert qui est à la fois l'énergie et le vecteur le plus propre existant pour stocker de grande quantité d'énergie d'une manière, exportable et décarbonée.

Bien que l'hydrogène possède de nombreux avantages, il présente quelques inconvénients qu'il faudra prendre en considération lors de son exploitation. C'est un gaz, inodore, incolore et possédant une grande plage d'inflammabilité, ce qui nécessite des prises de mesures de sécurité afin de protéger les utilisateurs des technologies à base de cette source d'énergie. Ces mesures passent par la mise au point de capteurs capable de déceler la présence de l'hydrogène gazeux. On note que les performances d'un capteur de gaz notamment la sensibilité, la rapidité, la stabilité, la sélectivité et la reproductibilité sont étroitement dépendantes du matériau utilisé et tout particulièrement de : sa composition, sa morphologie à l'échelle nanométrique et son état de surface.

Afin de comprendre les mécanismes qui se produisent à la surface de la couche sensible des capteurs de gaz à base de silicium poreux, des études théoriques à l'échelle atomique sont menées et ont comme objectif d'approfondir les connaissances sur le fonctionnement et l'utilisation du capteur par une modélisation du comportement ou des mécanismes réactionnels de la surface du capteur.

L'objectif essentiel de ce travail est de comprendre à l'échelle atomique les mécanismes qui se produisent à la surface du silicium poreux résultant de l'interaction entre l'hydrogène et le silicium poreux,

Ces interactions peuvent être prédites 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 la modèle géométrique supercellule.

Le calcul *ab-initio* utilisé dans ce travail, nous permet de décrire l'effet de la porosité sur les changements des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux et les comparer par rapport aux ceux de silicium massif.

Nous allons présenter notre travail comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les approximations utilisées pour l'énergie d'échange et de corrélation, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudopotentiels. La deuxième partie de ce chapitre est consacré pour rappeler l'essentielles de 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 décrivons les mécanismes qui gèrent les phénomènes de formation des pores et les différentes propriétés des couches poreuses.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus en utilisant la DFT concernant les propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium massif et poreux (PSi). Une comparaison de nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement ou par d'autres méthodes de calcul sera également présentée.

Enfin, nous terminons par une conclusion qui englobe l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE1

1 CHAPITRE 1 : Partie théorique

1.1 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

1.1.1 Introduction :

Actuellement, l'évolution technologique et industrielle s'oriente vers le développement de nouveaux matériaux présentant des propriétés électroniques et mécaniques ciblées et spécifiques résultant de leurs nanostructures. Un tel objectif peut être concrétisé par la maîtrise de nouveaux procédés d'élaboration et d'analyse. Les calculs de structure électronique déterminée par les physiciens de solide ont d'abord constitué un outil très effectif de compréhension et l'exploitation des relations existant entre structure cristallographique et propriétés physico-chimiques.

Il existe trois grandes familles de méthodes basées sur des modèles théoriques en modélisation moléculaire : les méthodes semi empiriques, les méthodes de la mécanique moléculaire et les méthodes *ab-initio,* utilisées dans notre travail.

Les méthodes *ab-initio* sont devenues aujourd'hui un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, elles sont aussi un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes et elles peuvent parfois remplacer les expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Nous allons décrire dans ce chapitre les fondements de la méthode *ab-initio* et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en raison de sa relation avec notre travail. Ainsi, dans ce qui suit, nous présentons d'abord brièvement l'équation de Schrödinger et les différentes approximations proposées avant l'apparition de la DFT.

1.1.2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger mise au point en 1925 par Erwin Schrödinger [7]. Elle se base sur la physique théorique des solides, elle permit de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées au régime stationnaire d'un système [8], s'écrite par l'équation suivant :

$$H\Psi = E\Psi \qquad (1.1)$$

E : L'énergie totale du système

Ψ : La fonction d'onde du système

H : L'Hamiltonien

H étant l'Hamiltonien total de système quantique étudié, dans le cas non relativiste, il s'écrit sous la forme [7]

Avec :

$$\mathrm{H} = T_n + T_e + V_{n_e} + V_{e_e} + V_{n-n} \tag{1.2}$$

T_n l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2M} \tag{1.3}$$

T_e l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \tag{1.4}$$

$V_{e\text{-}e}$ Potentiel d'interaction électron – électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|} \tag{1.5}$$

$V_{n\text{-}n}$ Potentiel d'interaction noyaux –noyaux.

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R_{i\acute{e}}} - \vec{R_j}\right|} \tag{1.6}$$

$V_{n\text{-}e}$ Potentiel d'interaction électron- noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R_{i\acute{e}}} - \vec{R_j}\right|} \tag{1.7}$$

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour le cas d'un système mono-électronique (un système simple comme les hydrogénoïde. Dans le cas d'un système poly-électronique). La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par d'autre approximation pour résoudre le problème de plusieurs corps [9].

1.1.3 L'approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation proposée par Born Oppenheimer en 1926 est la première approximation adiabatique [10] dans l'objective est de simplifier l'équation de Schrödinger. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques en s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau. De ce fait pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule se déplacent dans le champ de noyaux fixe c'est à dire le terme d'énergie cinétique des noyaux peut être négligé (T_n=0), de ce fait la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes séparées, une pour les noyaux (terme nucléaire $\Psi_n(\vec{R})$) et l'autre pour les électrons (terme électronique $\Psi_e(\vec{r})$ [11] :

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \tag{1.8}$$

$\vec{r}$: Vecteurs position des électrons.

$\vec{R}$: Vecteurs position des noyaux.

L'interaction électrostatique entre les noyaux devient constante ($V_{n\text{-}n}$ =cts). De plus, le terme décrivant le potentiel d'interaction électron-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e\text{-}n}$=V_{ext}).

Donc on peut écrire l'Hamiltonien électronique qui d'écrit les mouvements des N électrons dans le champ électrostatique criée par les noyaux fixes [12] par :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{1.9}$$

Malgré cette simplification conséquente, la résolution de cette équation est toujours difficilement réalisable à cause de la complexité des mouvements électroniques et des interactions qui la régissent.

Afin de contourner cette difficulté, nous sommes alors amenées à effectuer une série d'approximation, on passe au deuxième niveau d'approximation. En général, ces approximations ont lieu soit sur les fonctions d'onde (méthode de Hartree – Foock) soit sur l'Hamiltonien (DFT). La méthode Hartree-Foock fonctionne bien pour les atomes et les

molécules, mais elle est moins précise pour le cas du solide. Nous nous limitons à la présentation des fondements de la DFT [13].

1.1.4 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [14] à la fin des années 1920 qui stipule que toutes les propriétés électroniques d'un système peuvent être calculées à partir de sa densité électronique.

Par la suite, ce modèle a été développé par les contributions de Hohenberg et Kohn d'une part et Kohn et Sham [15] d'autre part qui permette d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de 3N variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables.

On rappelle que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans un système électronique est le nombre d'électrons par unité de volume dans un état donné (ou bien la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire [16]), elle est définie par :

$$\rho(r) = \rho(r_1) = N\int .....\int \left|\Psi(x_1, x_2, ...x_N)\right|^2 dx_1, dx_2 ....dx_N \tag{1.10}$$

Cette densité égale zéro lorsque r tend vers l'infinie et égale au nombre total d'électrons N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [17].

$$\rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \tag{1.11}$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{1.12}$$

1.1.5 Théorème de Hohenberg-Kohn :

Mise au point en 1964, les travaux de Hohenberg et Kohn représentent un grand pas dans la résolution de l'équation de Schrödinger [18]. Ils proposent deux théorèmes qui sont considérés la base de la DFT :

1.1.5.1 Le premier théorème :

Pour un système de particule en interaction dans un potentiel externe, Hohenberg et Kohn ont montrés que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ ce qui peut s'écrire comme suite [19] :

$$E[\rho, V_{ext}] \oint V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1.13)$$

Avec $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de HK qui regroupe les termes universels de l'énergie cinétique des électrons $T(\rho)$ et l'énergie potentielle due à l'interaction électrons–électron $V_{e\text{-}e}$.

$$F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right] = T\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{e-e}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1.14)$$

1.1.5.2 Deuxième théorème :

Dans ce théorème la fonctionnelle de la densité électronique $E\rho(\vec{r})$ qui permit d'accéder à l'énergie de l'état fondamentale est minimale lorsque la densité électronique est exactement celle de l'état fondamental [20].

$$E = \min E\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1.15)$$

Les théorèmes de HK ne donnent pas une expression analytique de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$. C'est en 1965 que Kohn et Sham ont proposé un formalisme qui permit de contourner la difficulté dans la détermination exacte de F_{HK}.

1.1.6 Théorème de Kohn-Sham

Lu Jeu Sham et Walter Kohn ont résolues en 1964 [21] le problème laissé par le théorème de Hohenberg-Kohn. Ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel de *n* électrons en interaction, par un système fictif, composé de *n* électrons indépendants, interagissant avec un potentiel extérieur. Les deux systèmes réels et fictifs doivent avoir la même densité $\rho(\vec{r})$.

K-S ont reformulé la fonctionnelle d'énergie du système réel en se basant sur le système fictif :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = T_0\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{e-e}^{classique}\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1.16)$$

Dans lequel le terme $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des particules non-interagissantes, le terme $V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})]$ représente la contribution colombienne d'un système classique dite l'énergie de Hartree et le terme E_{xc} est la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

$$E_{XC} = [T[\rho] - T_0[\rho]] + V_{e-e}[\rho] - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r} d\vec{r'} \quad (1.17)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est calculé à partir de la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation E_{xc}.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_X[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.18)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger se transforme en N équations mono-électronique de Schrödinger communément appelées équation de Kohn et Sham :

$$(H_{KS}(\vec{r}) - \varepsilon_i)\phi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.19)$$

Dans laquelle H_{KS} est l'Hamiltonien de Kohn- Sham défini par :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_{ri}^2 + \sum_{i=1}^{N} V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Avec le potentiel effectif :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.21)$$

La densité électronique est déterminée à partir des N fonctions monoélectroniques $\phi_i(\vec{r})$:

$$\rho[\vec{r}] = \sum_{i=1}^{n} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.22)$$

1.1.7 Terme d'échange et corrélation :

Dans l'expression de l'Hamiltonien de Kohn et Sham, le seul inconnu est le potentiel d'échange corrélation $V_{xc}[\rho]$. Plusieurs approximations ont été proposées afin de déterminer ce dernier.

1.1.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham [8], elle est basée sur le modèle de gaz homogène d'électron [22].

La fonctionnelle d'échange corrélation s'écrit suivant la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (1.23)$$

Où : ε_{xc} : représente la densité d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons et qui peut être décomposée comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{x}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_{c}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] \quad (1.24)$$

$\varepsilon_x(\vec{r})$ et $\varepsilon_c(\vec{r})$ désigne respectivement l'échange et la corrélation d'un gaz homogène d'électron.

En 1930 Dirac propose la première approximation de ε_x :

$$\varepsilon_x(\vec{r}) = C_x \rho^{\frac{1}{3}} \quad (1.25)$$

Avec :

$$C_x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.26)$$

Et pour le terme de l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder en 1980. Et ensuite paramétrée en différente forme [23].

LDA a fait ses preuves notamment dans le traitement des systèmes homogènes, cependant les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique varie dans l'espace d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations qui prennent en compte cette variation [23].

1.1.7.2 L'approximation de gradient générale GGA :

Cette approximation est développée par Perdew et al. [24] pour améliorer les résultats trouvés par LDA et de tenir compte du caractère inhomogène de la densité de charge

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité et de son gradient selon l'équation suivante : [23]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (1.27)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$Z_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (1.28)$$

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle donne des résultats relativement bons pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité, mais elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille et de la largeur de la bande interdite de certains matériaux contenant des éléments lourds [25].

1.1.8 La résolution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par des méthodes itératives (Figure 1-1) et auto-cohérente (SCF self consistant field) dans le but de déterminer l'état fondamental d'un système. La méthode SCF est illustrée par le schéma suivant :

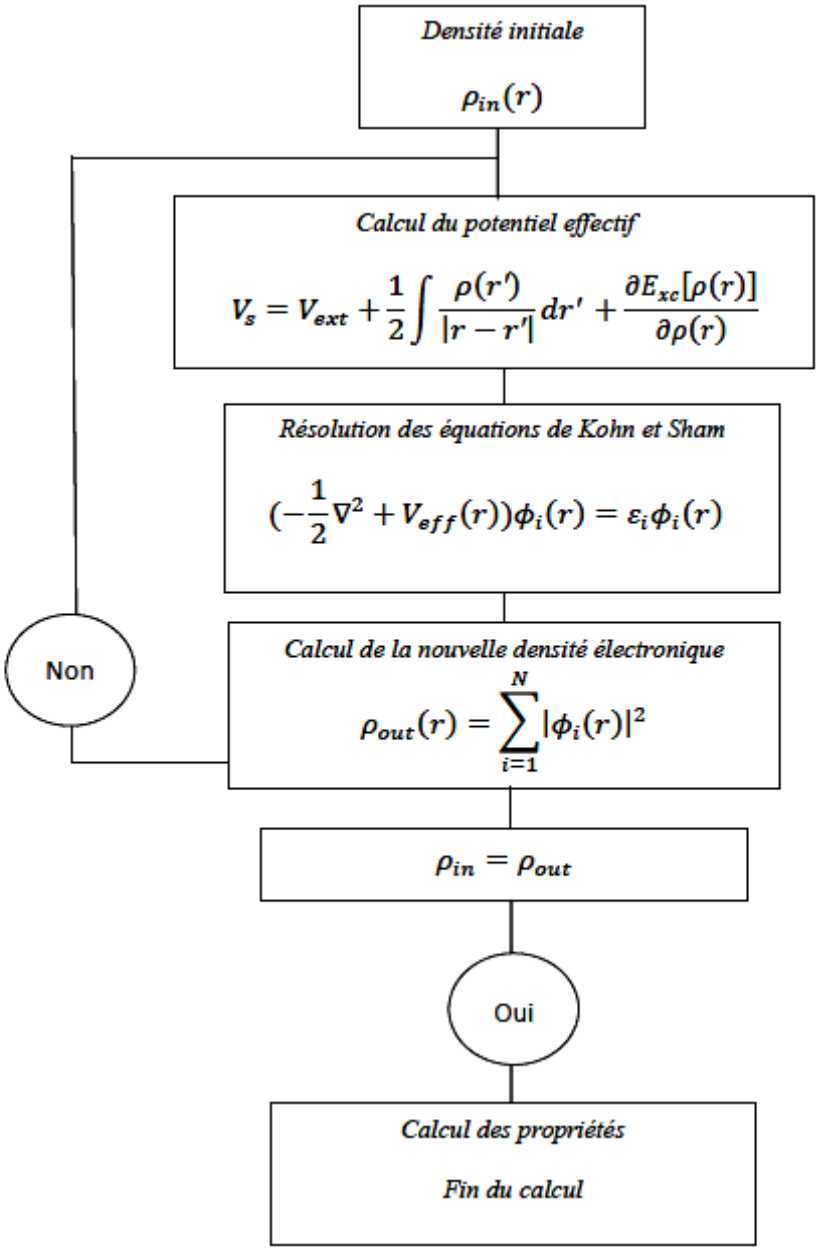


Figure 1-1: Cycle autocohérent pour la résolution des équations de K.S.

1.2 Les méthodes d'onde plane (PW) et pseudo-potentiels (PP) :

1.2.1 Ondes plane (PW) :

En 1929, Bloch [26] exprime la fonction d'onde monoélectronique dans un cristal, où le potentiel est périodique, sous forme de produit d'ondes planes par une fonction $f_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}.\vec{r})\, f_i(\vec{r}) \tag{1.29}$$

Avec

$$f_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r} + \vec{R}) \tag{1.30}$$

$\vec{k}$ est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (1ZB) et $\vec{R}$ est le vecteur de translation du réseau directe.

La fonction périodique $f_i(\vec{r})$ peut être décomposée en série de fourrier sur une base d'ondes planes :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} \exp(i\vec{G}.\vec{r}) \tag{1.31}$$

$\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque de la structure cristalline.

En remplaçant $f_i(\vec{r})$ par son expression (1.31), les fonctions d'onde peuvent être écrites sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}) \tag{1.32}$$

Théoriquement, la base d'ondes planes est infinie, mais pour des raisons de calcul on limite l'ordre de développement de la fonction d'onde a un nombre fini. Cependant, seules les fonctions d'onde possédant de faibles énergies cinétiques ont une importance. Sachant que l'énergie cinétique étant définie par :

$$E_{cin}(k+G) = (k+G)^2 \tag{1.33}$$

Ainsi toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie cinétique dite de coupure (E_{cutoff}) sont prises en compte [27].

$$\left|k+G\right|^2 \leq E_{cutoff} \tag{1.34}$$

L'utilisation d'ondes plane dans les équations de K.S conduit à résoudre, pour chacun des vecteurs $\vec{k}$, un système d'équations de la forme suivante :

$$\sum_{G'}\left[\left|\vec{k}+\vec{G}\right|\delta_{GG'} + v_{ext}(\vec{G}-\vec{G}') + \frac{\delta U}{\delta\rho}(\vec{G}-\vec{G}') + v_{xc}(\vec{G}-\vec{G}')\right]C_{i,k+G'} = \varepsilon_{i,k}C_{i,k+G'} \tag{1.35}$$

La résolution des équations se fait par intégration dans la zone de Brillouin irréductible ZBI (ZB réduite) sur un nombre fini de points $\vec{k}$. De nombreuses techniques existent pour générer les points $\vec{k}$ et échantillonner la zone de Brillouin telles que celles de Chadi et Cohen [28] et de Monkhorst et Pack [29]. Cette dernière, adoptée par le CASTEP, utilise une grille uniforme de points-**k** dans la ZBI, déterminée par :

$$\vec{k}_{n_1,n_2,n_3} = \sum_{j=1}^{3} \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} \vec{G}_j \qquad (1.36)$$

Avec : $n_j = 1,2,....,N_j$ et $\vec{G}_j$ est un vecteur primitif du réseau réciproque.

La taille de la grille où le nombre de points spéciaux dans la ZBI dépend de la symétrie dans le réseau réciproque et la taille de la structure.

La structure de bandes électroniques est obtenue en calculant les orbitales de Kohn-Sham sur un échantillonnage de point $\vec{k}$ de haute symétrie dans la zone de Brillouin et le long de direction de haute symétrie.

1.2.2 La méthode des Pseudos potentiels (PP) :

Historiquement, l'approximation des pseudo-potentiels a été développée depuis la fin des années 1950 par les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [30,31]. Elle consiste à séparer les électrons de valence aux électrons de cœur et de regrouper ces derniers avec le noyau valence pour constituer des ions rigides [32]. Il est donc possible de ne traiter explicitement que les électrons de valence et de remplacer les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel.

L'idée de base de cette méthode est de construire une sphère, de rayon de coupure r_c , à son extérieur le pseudo-potentiel construit et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identique au potentiel réel et au fonctions d'ondes réelle.

À l'intérieur de cette sphère, le potentiel et les fonctions d'ondes sont adoucis de manière à supprimer les nœuds et les oscillations.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels et ceux utilisés dans nos calculs sont Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [33] fournis par la bibliothèque du code CASTEP.

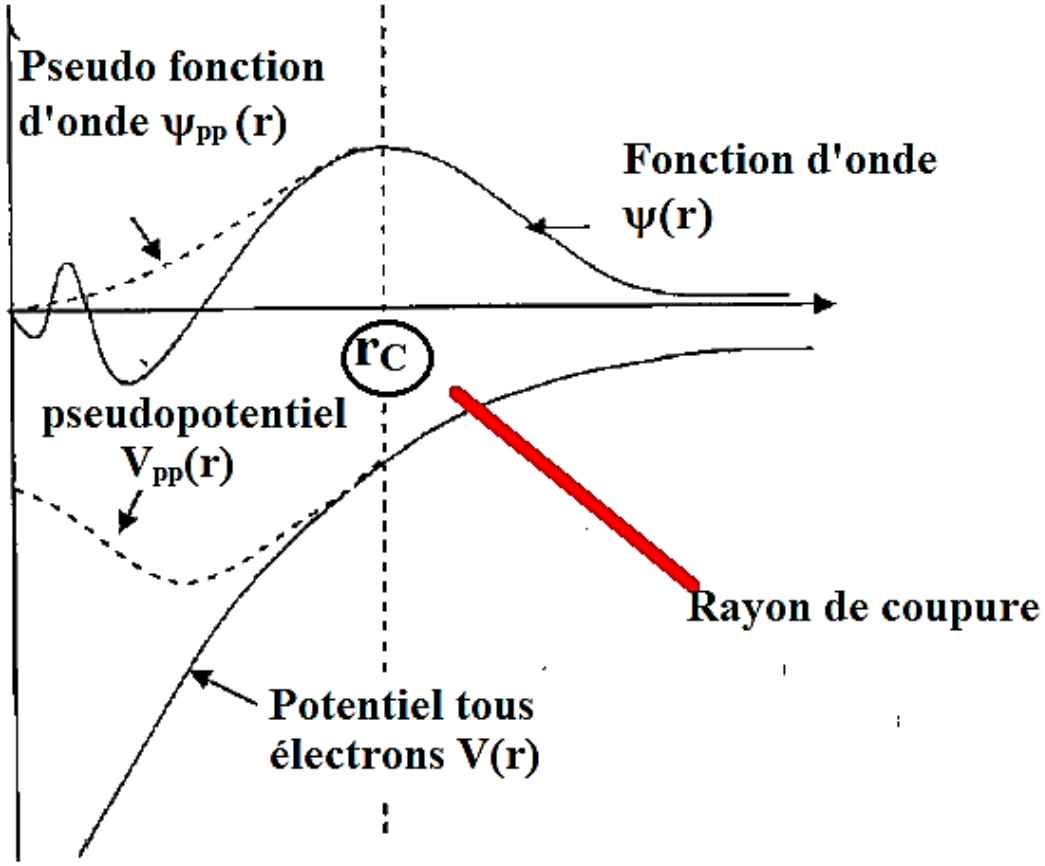


Figure 1-2 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel.

1.3 Propriété élastique :

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. Cette déformation est plus ou moins grande dépendamment de la grandeur des forces et des matériaux qui sont en cause [34].

1.3.1 Elasticité linéaire :

Concerne les petites déformations proportionnelles à la contrainte. Dans cette gamme l'allongement est proportionnel à la force et le comportement élastique linéaire est décrit par la loi de Hoock [35]. Cette loi est valable dans la limite des faibles déformations, c'est-à-dire , le corps retrouve sa forme quand la contrainte est supprimée.

En (1789-1857), la loi de Hoock a été généralisée par Cauchy qui propose d'exprimer chaque composante du tenseur des contraintes (σ_{ij}) comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de déformation (ε_{ij}).

La loi de Hoock est souvent écrite sous la forme : $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\ \varepsilon_{ij}$

Où C_{ijkl} est le tenseur d'élasticité (ou tenseur des rigidités)

Il est possible d'inverser la loi de Hoock afin d'exprimer les déformations en fonction des contraintes : $\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\ \sigma_{ij}$

les constantes de flexibilité S_{ijkl} forment un tenseur de rang 4.

A. Tenseur de contrainte :

Le tenseur des contraintes est un tenseur d'ordre deux utilisé pour caractériser l'état de contrainte, c'est à dire les efforts intérieurs mis en jeu entre les portions déformées d'un milieu. Le terme a été introduit pat Cauchy en 1822 comme suivant :

$$\sigma = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \qquad (1.37)$$

Avec l'indice i indique la direction de force et l'indice j réfère la normale du plan sur lequel s'applique la force.

B. Tenseur de déformation :

C'est un tenseur symétrique d'ordre deux servants à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes.

$$\varepsilon = \varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

Pour des considérations de symétries des tenseurs de contraintes et de déformations $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ et $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Le nombre de leur composante indépendantes se réduit à 6, trois composantes normales σ_{11}, σ_{22} et σ_{33} et trois composantes de cisaillement ($\sigma_{12=}\ \sigma_{21}$, $\sigma_{13=}\ \sigma_{31}$ et $\sigma_{13} = \sigma_{11}$).

C. 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.

A cause de la symétrie des tenseurs de contrainte et de déformation ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ et $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$), le tenseur de rigidité est réduit à 36 composantes (matrice de 6×6 composantes) de sorte que $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$ (ainsi, $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$).

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

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

La notation de Voigt précédentes permet de transformer les tenseurs de contraintes et de déformations en vecteurs à 6 composantes et de transformer la loi de Hooke sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix} . \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \quad (1.39)$$

Pour des considerations thermodynamiques $C_{mn} = C_{nm}$ 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	Le nombre de constantes
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétragonal	6 ou 7
Hexagonale	5
Cubique	3

Tableau 1 : Le nombre de constantes élastiques en fonction de la structure cristalline

Dans ce travail en se limite 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, les nombres 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 [36].

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \quad (1.40)$$

❖ **Cristal à symétrie tétragonal :**

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

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \quad (1.41)$$

1.3.2 Propriétés des matériaux :

La théorie de l'élasticité étudie la relation entre les déformations subies par un tel système et les contraintes appliquées, cette relation est une constante d'élasticité qui varie d'un système à l'autre. Pour les systèmes polycristallins (matériaux isotropes), plusieurs équivalents de ces constantes sont possibles, on utilise souvent les modules [37] :

1.3.2.1 Le module de Young:

Défini comme la constante qui relie la contrainte uniaxiale longitudinale de traction (compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope.

$$E = (F / S) / (\Delta l / l) \qquad (N/m^2 \text{ ou GPa}). \quad (1.42)$$

1.3.2.2 Le module de poisson ν :

Caractérise la variation de la largeur perpendiculaire à la direction d'une tension appliquée par rapport à celle de la longueur,

$$\eta = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{L/\Delta L_0} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} - \quad (1.43)$$

1.3.2.3 Le module de compressibilité B :

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

$$B = -V\frac{dP}{dV} \quad (1.44)$$

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

1.3.2.4 Le module de cisaillement G :

Le module de cisaillement est le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation G = σ/θ

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

$$E = \frac{9B.G}{3B + G} \quad (1.45)$$

$$\eta = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (1.46)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\eta)} \quad (1.47)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \eta)} \quad (1.48)$$

CHAPITRE2

2 CHAPITRE 2 : Silicium poreux

2.1 Introduction :

Ce chapitre a pour objectif de présenter les propriétés du silicium poreux ainsi que son mécanisme de formation.

Le silicium poreux (Figure 2-1) a été découvert accidentellement en 1956 par A.Uhlir [38]. Au cours d'une coïncidence, il a remarqué que le polissage du silicium a une certaine concentration d'acide fluorhydrique [HF], et en appliquant une certaine densité de courant, mène à une surface entièrement recouverte d'un film coloré. En 1958, des observations similaires ont été reportées par D.R.Turner [39].

Pendant les années suivantes, quelques auteurs réalisent des études sur la couche poreuse, mais depuis la découverte de la photoluminescence du silicium poreux en 1990 par Canhan [40], Lechman et Gosele [41], le silicium poreux devient un matériau prometteur pour des applications optoélectroniques.

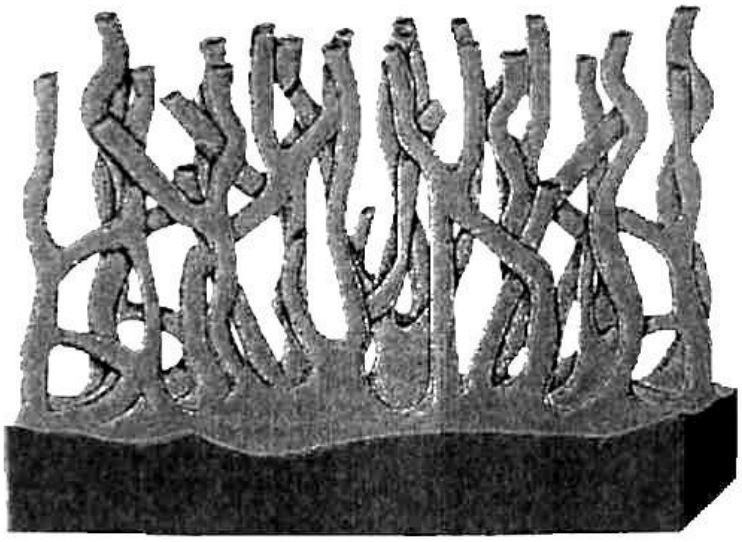


Figure 2-1 : Coupe schématique d'une couche de Silicium poreux sur un substrat de Si monocristalline [42].

Contrairement au silicium massif inutilisé dans le domaine visible de l'optoélectronique à cause de sa structure de bande indirecte étroite (1.17 eV qui correspond à la longueur d'onde 1,1 μm dans la zone infrarouge), le confinement quantique des porteurs dans le silicium poreux a conduit à une augmentation significative de l'intensité de luminescence dans le domaine visible et le proche ultraviolet [43] à la température ambiante.
Le silicium poreux (SiP) est un matériau polyvalent qui peut être utilisé dans l'électronique, l'énergie photovoltaïque optoélectronique et la détection chimique. En raison de sa surface spécifique importante, ses propriétés optiques, sa photoluminescence et ses propriétés de détection.

2.2 Fabrication du silicium poreux :

La fabrication du silicium poreux peut se faire par trois grandes méthodes : la gravure par voie gazeuse [44], la dissolution chimique ou « stain etching » [45] et l'anodisation électrochimique.

Généralement la porosification du silicium est obtenue par anodisation électrochimique qui contrairement aux deux premières méthodes permet d'obtenir des couches épaisses du silicium poreux qui dépassent 10 μm, et de réaliser une grande variété de silicium poreux, en épaisseur, en morphologie ou encore de porosité.

Le principe de l'anodisation électrochimique consiste à appliquer un champ électrique entre une cathode en or ou platine et le substrat de silicium constituant l'anode dans un milieu électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF).
Dans des conditions particulières de concentration de HF dans l'électrolyte et de densité de courant appliquée, des interstices sont gravés dans le volume du substrat de silicium sous-jacent la surface du matériau en contact avec la solution du HF. Ces interstices sont appelés "pores" et se propagent dans le substrat sur une profondeur proportionnelle à la durée de l'opération d'anodisation.

Les mécanismes de dissolution du silicium dans un électrolyte aqueux ont été modélisés par Lehmann et Gosele [46] et ils sont à l'heure actuelle largement admis et utilisés (Figure 2-2).
Nous résumons les étapes essentielles de la dissolution :

La dissolution est assurée par polarisation qui induit l'arrivée d'une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F [47].

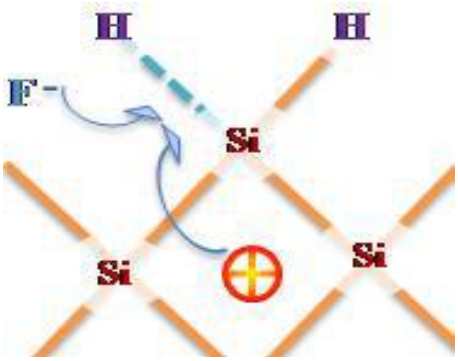


Figure 2-2 : Attaque de la liaison Si-H par des ions F^- [48].

Une seconde attaquer par les ions F^- conduit à la libération d'hydrogène (Figure 2-3) et une injection d'électron dans le substrat [49].

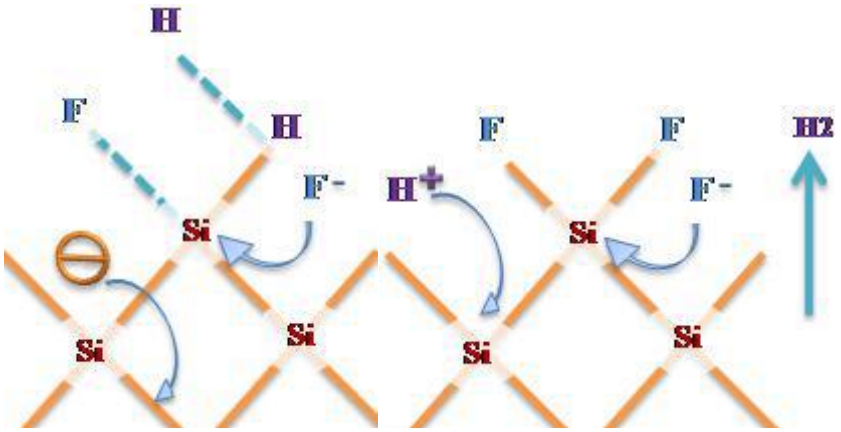


Figure 2-3 : Libération de l'hydrogène suite à une deuxième attaque par les ions F^- [50].

Les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par les ions de la solution de H. Ces attaques arrachent un atome de Si qui est liée avec quatre ions F^- pour former la molécule SiF_6 et la liaison Si-F sont plus fortement polarisée la surface et donc alternativement recouverte d'atome Hydrogène et Fluor et passivée par liaison Si-H [51] (Figure 2-4).

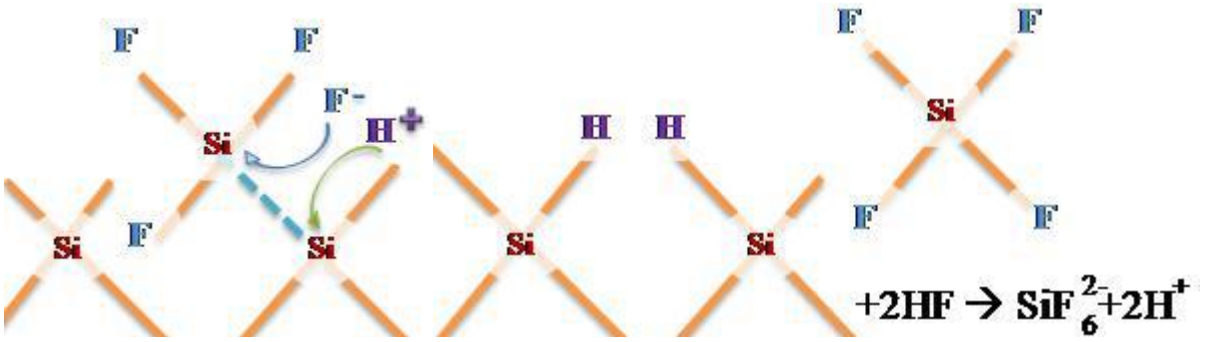


Figure 2-4 : L'attaque des liaisons Si-Si par les ions de la solution et la formation de la molécule de H_2SiF_6 [52].

La particule de SiF_6 qui produit par ce mécanisme crée un espace de taille d'atome de Si de surface. La distribution de champ électrique local est influencée par la nouvelle topographie de la surface.

2.3 Propriétés morphologiques du silicium poreux :

La morphologie du silicium poreux peut être caractérisée par ces propriétés microscopiques (forme et la taille des pores) et macroscopiques (porosité et épaisseur).

2.3.1 La porosité

La couche de Silicium poreux se caractérise par sa porosité P qui représente le pourcentage du volume de vide créé sur le volume de silicium de départ. C'est une grandeur macroscopique généralement exprimée en %. [53]

$$P=\frac{V_{air}}{V_{couche\ Si}}$$

Expérimentalement la porosité est obtenue par la méthode gravimétrique. Cette méthode destructive consiste à peser le substrat du silicium avant la porosification (masse m_1), après la porosification (masse m_2) et après dissolution de la couche poreuse dans une solution aqueuse de potasse (KOH) (masse m_3).

La porosité s'obtient ainsi par la formule : $P(\%)=\frac{m_1-m_2}{m_1-m_3}\times 100$

La porosité du matériau est contrôlée par les paramètres d'anodisation et des valeurs de porosité allant jusqu'à 95 % ont pu être mesurées [54].

2.3.2 Epaisseur de la couche poreuse :

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. Ce dernier dépend des conditions expérimentales. Les épaisseurs des couches poreuses du silicium poreux peuvent varier, allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'environs. L'épaisseur peut être déterminée après clivage de l'échantillon à l'aide d'un microscope électronique, ou avec un profilomètre, après la dissolution de la couche poreuse d'une partie du substrat [55].

2.3.3 La surface spécifique :

Une couche de silicium poreux est aussi caractérisée par sa surface spécifique. Ce paramètre correspond à la surface développée par les parois des pores de l'échantillon par unité de volume occupé par la couche poreuse (en m^2/cm^3). La détermination de ce paramètre est essentiellement assurée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) d'adsorption de gaz [56]. Par cette technique, des surfaces spécifiques allant de 50 à 900 m^2/cm^3 ont été mesurées sur des échantillons de silicium poreux. On note que la surface spécifique diminue quand la porosité augmente [4] comme l'indique la Figure 2-5.

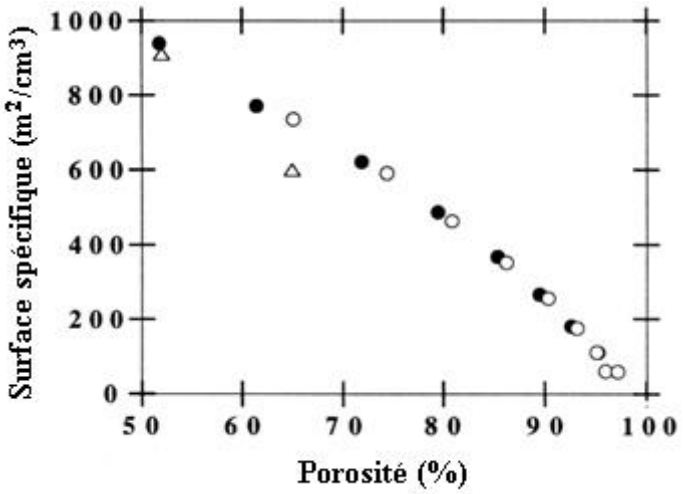


Figure 2-5 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité [57].

2.3.4 Morphologie du Silicium poreuse :

La taille moyenne des pores permet de classer le silicium poreux, en nanoporeux (diamètre < 5 nm), mésoporeux (diamètre entre 5 et 50 nm) et macroporeux (diamètre > 50 nm). Chacune de ces morphologies est régie par des conditions et des mécanismes de formation différents [58].

2.3.4.1 Le Silicium nanoporeux :

Le Si poreux est obtenu à partir d'un substrat de type p moyennement dopé, il peut également être obtenu à partir à partir d'un substrat de type n faiblement dopé et éclairé. La taille des pores obtenue devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 5nm [59] (Figure 2-6).

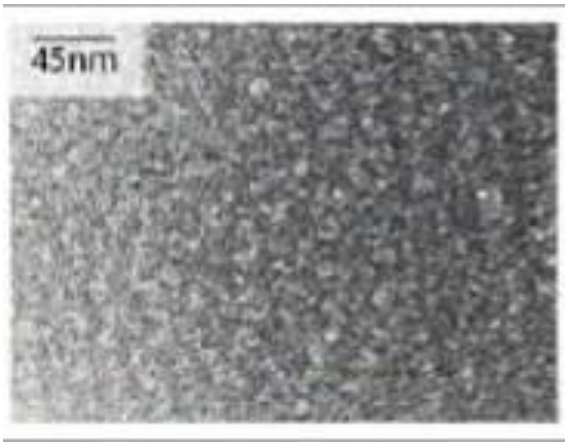


Figure 2-6 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de Silicium nanoporeux [60].

2.3.4.2 Le Silicium mésoporeux :

Il obtenu à partir du Silicium de type p^+ ou n^- fortement dopé. La gravure s'effectue sans problème de fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. Ces pores ont un diamètre compris entre 10 et 100 nm [61].

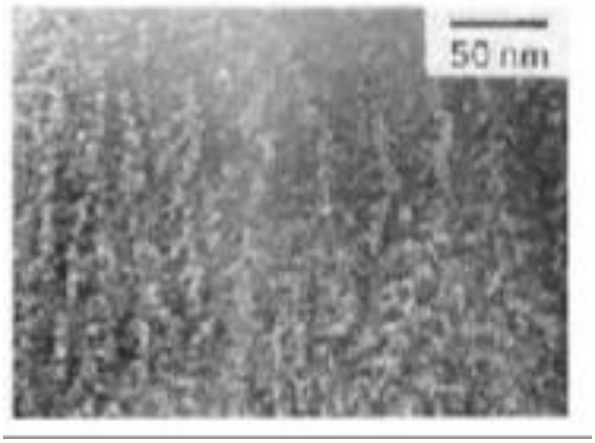


Figure 2-7 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de silicium mésoporeux [62].

2.3.4.3 Le Silicium macroporeux :

Ce type de pores est obtenu à partir d'un substrat de type n ou p faiblement dopé, tel que le type n nécessite l'obscurité et le type p nécessité un électrolyte non aqueux contenant d'HF. Pour ces deux types l'attaque est anisotropique les macrospores se propagent dans deux orientations privilégiées [63]. La taille des pores est comprise entre 0,1 et 1 µm, la structure finale est de type colonnaire associé à des branches.

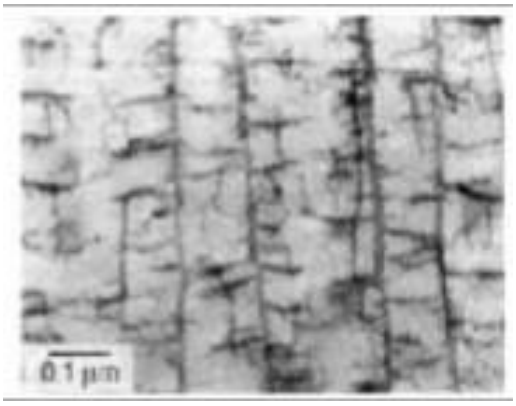


Figure 2-8 : Clichés de microscopie électronique en transmission de morphologie de Silicium macroporeux [64].

2.4 Confinement quantique :

Le modèle de confinement quantique dans des cristallites de Si est le premier modèle proposé pour expliquer la technique optique de photoluminescence intense du Si poreux [65]. Le modèle repose sur l'hypothèse suivante :

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux dans lesquels une ou plusieurs dimensions de la microstructure sont de l'ordre du nanomètre. Cela signifie que leurs caractéristiques locales (densité atomique, composition chimique, etc.) varient à l'échelle nanométrique. Dans le cas du silicium poreux, on parle d'un confinement dans deux directions (2D) avec un mouvement des porteurs libre dans une seule direction.

Il est donc possible de contrôler et d'augmenter le gap en diminuant les dimensions des cristallites dans le silicium poreux.
Bien que dans le silicium massif le gap est indirect et la transition radiative est donc peu probable, dans le silicium poreux la largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille des particules diminue, permettant de contrôler la longueur d'onde des photons émis lors de la recombinaison

CHAPITRE3

3 CAPITRE 3 : Résultats et discussions

3.1 Introduction :

Les performances d'un capteur de gaz notamment la sensibilité, la rapidité, la stabilité, la sélectivité et la reproductibilité sont étroitement dépendantes du matériau utilisé et tout particulièrement de : sa composition, sa morphologie à l'échelle nanométrique et son état de surface.

Cependant, suite à la découverte des propriétés intéressante du silicium poreux, notamment sa grande surface spécifique, sa haute sensibilité à la présence des divers gaz, sa diversité morphologique et structurale, sa disponibilité ainsi que sa nanostructuration en profondeur [66], depuis le silicium poreux a attiré l'attention du monde scientifique pour son application dans divers domaines, entre autres le domaine de capteur des gaz en particulier celui de l'hydrogène.

Pour comprendre les mécanismes qui se produisent à la surface du silicium poreux, qui est la couche sensible du capteur de gaz, résultant de l'interaction entre l'hydrogène et le silicium poreux, nous nous plaçons à l'échelle atomique par une étude *ab-initio,* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique. Nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium, et cela pour différentes porosités.

Dans une première partie de ce travail, nous avons commencé par une étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium massif toute en sélectionnons les meilleures conditions de calcul.

Nous sommes intéressés dans la deuxième partie au silicium poreux. Le calcul *ab-initio* utilisé nous permet de décrire l'effet de la porosité sur les changements des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux en présence de l'hydrogène, et les comparer par rapport aux propriétés du silicium massif.

Notons que l'étude des propriétés du SiP nécessite l'emploi de modèles de supercellules plus larges et présentant une symétrie moindre en raison de la création de pores vides dans celles-ci. Ce qui est synonyme de temps de calcul long pour atteindre les structures géométriques d'équilibre de chaque porosité.

L'impact de la porosité sur les propriétés du silicium poreux en présence de l'hydrogène est évalué à partir des valeurs de paramètres de maille, de bandes interdites, de la densité d'état et des constantes élastiques.

3.2 Détails de calcul :

Dans nos calculs nous avons utilisé la base d'onde plane en association avec un pseudopotentiel pour décrire les fonctions d'onde. L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour décrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Le modèle géométrique utilisé est le modèle de supercellule.

3.2.1 Condition de calcul :

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CASTEP [67].

Les fonctions d'onde sont décrites par la base d'onde plane en association avec la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). La fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est traitée avec l'approximation gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du champ self consistent (SCF).

La méthode pseudo potentiel utilisé pour traiter l'interaction (é-ion) contient un pseudo potentiel ultra doux atomique de Vanderbilt extrait de la bibliothèque de Matériel studio (Accelerys).

Les états de valence des différents atomes considérés dans notre calcul sont : Si : $3s^2 3p^2$ et H : $1s^1$.

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du champ self consistent (SCF), avec un critère de convergence de l'énergie totale de 2.10^{-6} eV /atome.

L'optimisation géométrique est réalisée de manière auto-cohérente grâce à des critères de convergence fixes exécutés selon l'algorithme BFGS (Broyden,Flecher , Goldfarb et Shannom). Les critères de convergence utilisés dans cet algorithme sont : convergence d'énergie totale est de l'ordre 2.10^{-6} eV/atome ; convergence de déplacement atomique

maximum est 2.10^{-3} Å ; tolérance de convergence de force maximale agissant sur les atomes est 0.05eV/Å ; tolérance de convergence du stress maximal est de 0.1 GPa.

3.2.2 Energie de coupure E_{cutoff} :

Le choix du nombre d'ondes planes entrant dans la décomposition de la fonction d'onde est capital pour la qualité de nos résultats. La taille de la base d'onde plane est déterminée par l'énergie de coupure E_{cutoff} qui doit satisfaire un arrangement compromis entre le temps et la précision du calcul. Plus précis seront les résultats et plus longs seront les temps de calcul.

Les tests de convergences de l'énergie de coupure que nous avons effectuées sur le Si massif, nous ont conduits à choisir une valeur de E_{cutoff} =500 eV (Figure 3-1) pour l'optimisation du Si massif.

Par contre les optimisations que nous avons effectuées pour le silicium poreux ont abouti à une valeur de E_{cutoff} =900 eV. Cette valeur est utilisée pour toutes les porosités étudiées et cela, car les différentes porosités adoptent la même structure cristalline tétragonale.

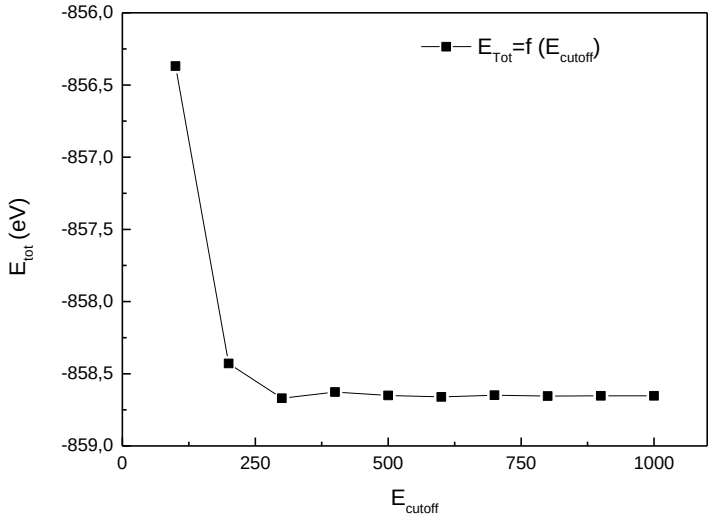


Figure 3-1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutoff}) pour le Si massif.

3.2.3 Échantillonnage en points K :

Outre les pseudo-potentiel, le nombre limité de points K qu'il faut soigneusement sélectionner dans la zone de Brillouin est un autre point qui contribue à augmenter la précision des calculs. Pour choisir ce dernier, le maillage du Monkhorst-Pack a était adopté et il consiste à choisir un nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin irréductible tout en respectant la symétrie dans le réseau réciproque et la taille de la structure [68]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin du Si massif a été réalisé en utilisant 21 points K qui correspondait à une grille 5*5*5 points k du réseau de Monkhorst-Pack (Figure 3-2).

Dans le cas du SiP, nous avons utilisé une grille de 1 × 1 × 3 points-k du réseau Monkhorst-Pack car l'augmentation de la dimension dans l'espace réel (supercellule) correspond à une diminution de l'espace réciproque.

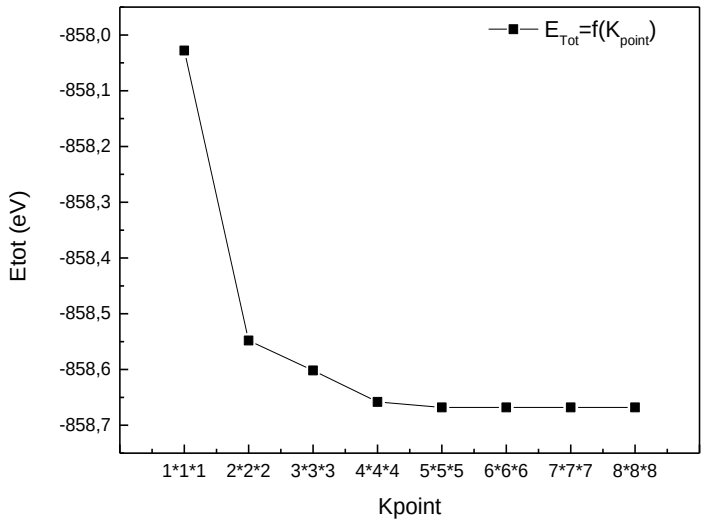


Figure 3-2 : La convergence de l'énergie totale en fonction de points k.

3.3 Silicium massif (bulk) :

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes de la colonne IV du tableau de la classification périodique, de nombre atomique 14. Il possède une structure cristalline de type diamant constituée de la superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quatre de la diagonale principale (Figure 3-2). La maille

conventionnelle 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). Le paramètre de maille expérimentale est égal à 5.43 Å et le groupe de symétrie d'espace est Fd3m (N 216).

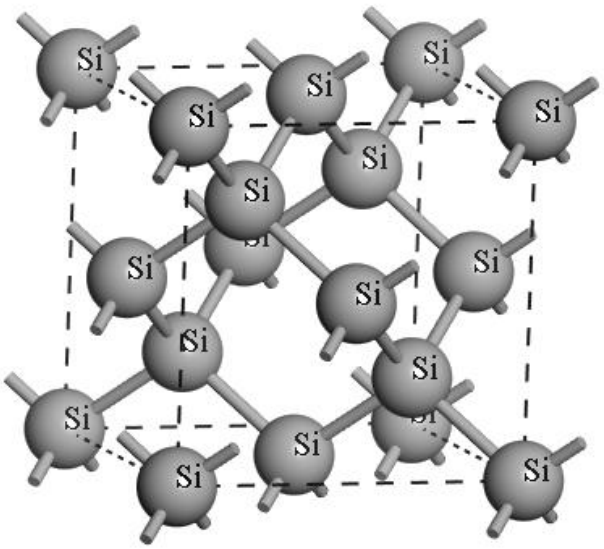


Figure 3-3 : maille conventionnelle du silicium. Les boules grises sont des atomes de Silicium, tandis que les lignes grises symbolisent les liaisons.

Le tableau suivant résume les propriétés chimiques, physiques et structurelles du Silicium**.**

Nom, Symbole, Numéro	**Silicium, Si, 14**
Groupe, Période, Bloc	14, 3, p
Masse volumique	2330 kg/m3
Propriétés atomiques	
Masse atomiques	28,0855 uma
Rayon atomique	110 pm
Configuration électronique	[Ne] 3s2 3p2
Propriétés physiques	
Conductivité électrique	2,52 10^{-4} S/m
Module d'Young (GPa)	≤190

Tableau 3-1 : Propriétés du silicium massif.

Le silicium, dont les propriétés physiques sont présentées dans le

Tableau 3-1, est un semi-conducteur qui possède une bande interdite indirecte de 1.12 eV à 0 K [69]. La distance Si-Si mesurée est de $d_{Si-Si} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 = 2.35$ Å [70].

Le but de cette partie, et d'une part de valider le choix de méthode de calcul utilisée par une comparaison des résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et élastique du silicium cristallin (massif ou bulk), aux résultats expérimentaux et aux autres calculs théoriques. Et d'autre part pour comprendre l'évolution de ces propriétés en passant au silicium poreux [71].

3.3.1 Propriétés structurales :

Dans un premier temps, nous avons calculé le paramètre de maille du Si massif par une optimisation géométrique à 0 GPa et 0 K. Le paramètre de maille obtenue est de 5,465Å par la méthode GGA-PBE.

Cette valeur est en parfait accord avec la valeur expérimentale (a=5,43 Å) [72,73,74] trouvée dans la littérature.

La distance entre les atomes les plus proches voisins d_{Si-Si} calculée est de 2,38 Å, très proche de la valeur mesurée pour le Si massif (2,35 Å).

3.3.2 Propriétés électroniques :

Dans le but d'étudier la structure électronique du silicium massif, nous avons calculé, à pression nulle, la structure de bande électronique suivant les directions de haute symétrie (Figure 3-4) et en utilisant 21 points spéciaux de la zone de Brouillon irréductible.

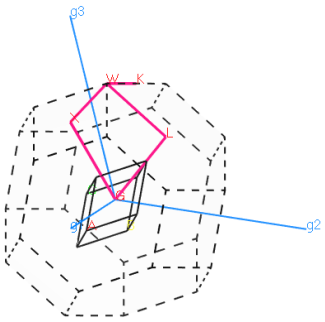
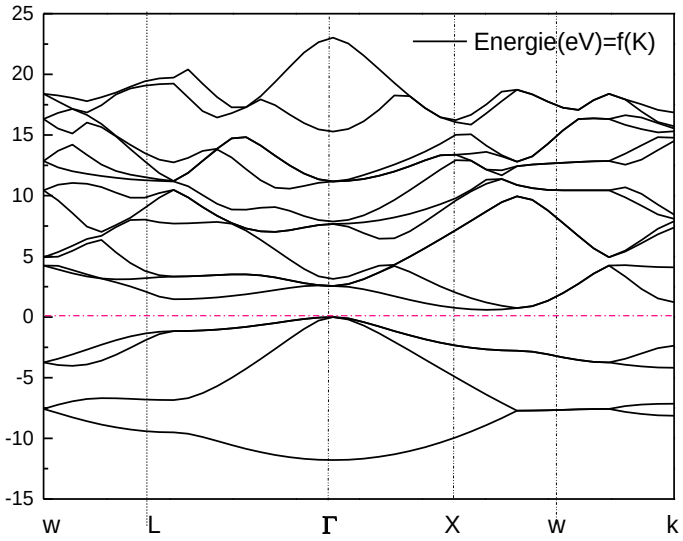


Figure 3-4 : Première zone de Brillouin pour le Si (les traits discontinus) et les directions de haute symétrie (les traits roses) dans la zone de Brillouin irréductible. (g1, g2, g3 sont les vecteurs de base de réseau réciproque).

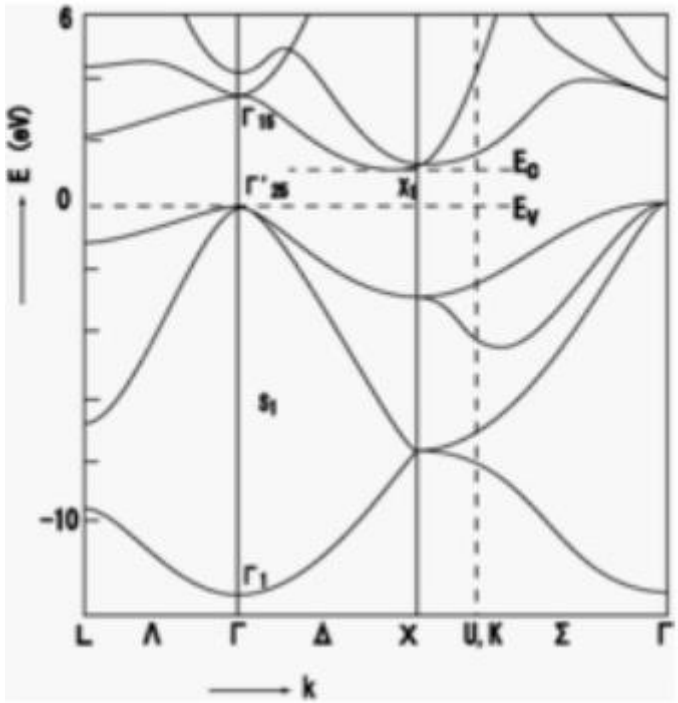
Comme indique la structure de bande d'énergie calculée (Figure 3-3a) le Si est un semi-conducteur de gap indirect (E_g=0.6 eV), ce que signifier le maximum de bande valence (BV) et le minimum de la bande de conduction(BC) ne coïncident pas dans l'espace du vecteur d'onde K.

L'allure générale des bandes d'énergie expérimentale **(Figure 3-4 b)** est similaire à ceux calculées **(Figure 3-5 a)** mais avec une valeur de gap d'énergie (0.6 eV) sous-estimée

par rapport à la valeur expérimentale (1.12 eV) [75]. Cette différence est due au fait que GGA réduite systématiquement la largeur de la bande interdite.



a)



b)

Figure 3-5 : Structure de bande de Si massif : a) calculé par GGA BPE et b) trouvée dans le littérateur [76].

3.3.3 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Elles décrivent le comportement mécanique des matériaux et leur étude est importante dans plusieurs domaines. Les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurelle.

Tout d'abord, nous allons discuter les propriétés élastiques du silicium massif (qui possède une structure cubique) décrites complètement par trois constantes de rigidité indépendantes : C_{11}, C_{12} et C_{44}

Ce calcul supplémentaire du tenseur de rigidité est effectué pour le silicium bulk afin de comprendre le changement des propriétés mécaniques lors des créations des pores.

La constante élastique C_{11} représente la rigidité du matériau lorsqu'une contrainte est appliquée sur le plan parallèle à x suivant la direction de x. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan parallèle à x suivant la direction de y.

Le tenseur de rigidité est calculé pour une structure optimisée, à 0GPa, à partir d'un calcul DFT-GGA est mentionné sur le Tableau 3-2.

C_{ij} (GPa) Structure		C_{11}	C_{12}	C_{44}
Si massif	Nos calculs	155,9238	57,5271	79,4815
	Littérateur	165,6 [77]	63,9 [75]	79,5 [75]

Tableau 3-2 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} en GPa pour le silicium massif.

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. Et les résultats des constantes sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement.

Afin l'explorer le comportement élastique de Si en état polycristallin, nous calculons les modules d'élasticité isotropes : module de Young E, le coefficient de poisonν, module de compressibilité B, module de cisaillement G et le rapport B/G, selon les approximations de Voigt-Reuss-Hill à 0 GPa.

Constantes élastiques	Nos calculs	Autres résultats
E (GPa)	124.91	131.4 [78]
ν	0.2695	0.28 [76]
G(GPa)	64.88	79.5 [75]
B (GPa)	87.86	
B/G	1.35	

Tableau 3-3 : Module de Young, Coefficient de poison, module de compossibilité, module de cisaillement et le rapport B/G.

Finalement les résultats du Si massif sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement ce qui indique que les critères de calcul choisis sont convenables pour l'étude du silicium poreux.

3.4 Silicium poreux :

Les propriétés du silicium poreux telles que la porosité, le diamètre des pores sont fortement dépendantes de sa morphologie (nano, méso ou macroporeux). Afin d'étudier des structures poreuses de différentes porosités dont les pores sont de l'ordre du nano, il est nécessaire d'employer un modèle géométrique convenable.

Ainsi nous avons choisi le modèle de supercellules périodique [79,80] contenant plusieurs atomes et nous avons simulé des pores en créant des sites vides dans la supercellule.

La supercellule de silicium est obtenue par dédoublement de la maille conventionnelle du silicium, qui contient 8 atomes de silicium (Figure 3-6), dans les 2 directions x et y ce qui forme 4 mailles du silicium de 32 atomes.

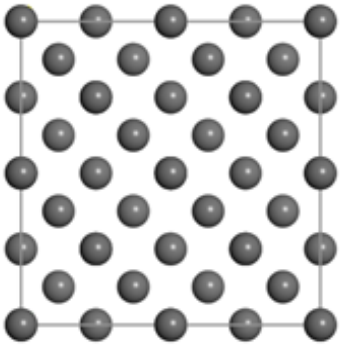


Figure 3-6 : Modèle de supercellule (2*2*1) de Si massif dessiné par le code CASTEP (A=B=2C).

Le paramètre de maille est fixé initialement à la valeur expérimentale du bulk de 2*5,43 Å soit 10,32Å pour la supercellule dans la direction de x et y. Ce choix des valeurs fixes proches de l'expérimental est justifié par le nombre élevé de paramètres à optimiser ce qui va augmenter la complexité et le temps du calcul *ab-initio* [81]. La supercellule créée (2*2*1) représentée en **Figure 3-6** permet de modéliser des structures poreuses à partir de la supercellule.

Pour obtenir différentes porosités, nous enlevons un nombre d'atomes de silicium donné suivant la direction (001) au centre de la supercellule. Du moment qu'il y a plusieurs porosités à réaliser dans cette supercellule, nous avons retenu uniquement les porosités de même groupe de symétrie d'espace pour réduire les paramètres à optimiser. Ainsi nous avons enlevé un nombre d'atomes de silicium de 1, 5, 9 et 13 du centre des supercellule pour produire quatre porosités de 3.12, 15.62, 28.12, et 40.62 %, respectivement (**Figure 3-7**). Pour comprendre les mécanismes qui se produisent à la surface du silicium poreux résultant de l'interaction entre l'hydrogène et le silicium poreux, nous avons saturé les liaisons pendantes de la surface des pores par des atomes d'hydrogène. La périodicité infinie du cristal est assurée par les conditions de périodicité de Block.

On note que cette modélisation géométrique a été cité dans l'article de notre directrice de projet [70].

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 :

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

.

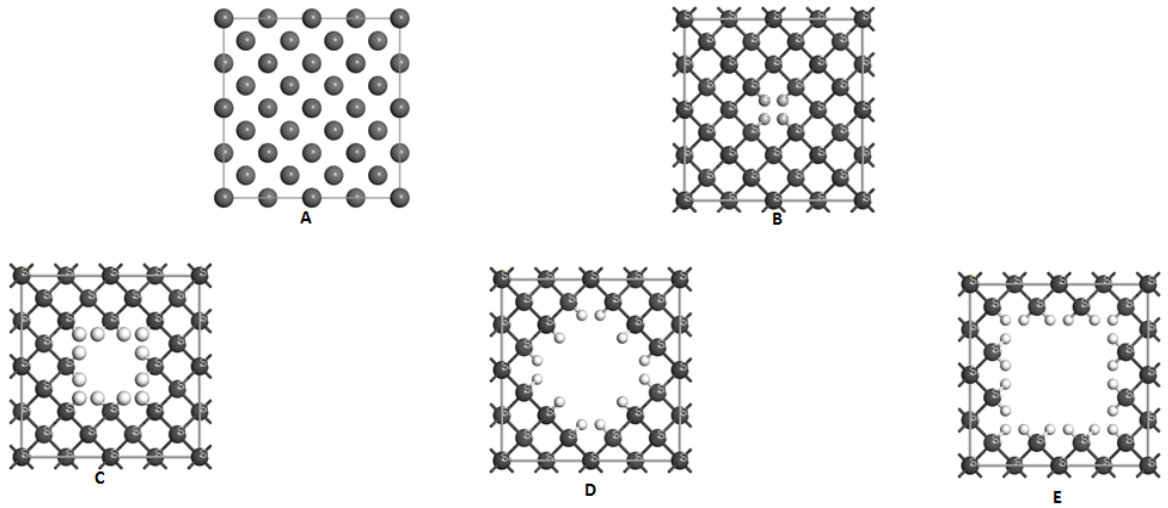


Figure 3-7 : Modèle supercellule. A représente une supercellule de 32 atomes (bulk), et B,C,d et E représentes le Silicium poreux pour les porosités 3,12% ,15,62% , 28,12 % et 40,62 % respectivement .les sphères de couleur gris et blanc désignent respectivement les atomes Si et H [70] .

A titre d'exemple, la porosité 40.62% a été formé (modélisé) à partir de la supercellule de 32 atomes de Si, nous enlevons au centre de cette dernière 13 atomes de Si de façon à ce que le pore ainsi formé ressemble le plus possible a une forme d'un pore carré ensuite nous rajoutons 20 atomes d'hydrogène pour saturer les liaisons pendantes.

Cette procédure est résumée dans le tableau suivant :

	n_{Si} Enlevé.	n_{Si} Restant.	n_H Ajouté.	Porosité (P%).
Si bulk	0	32	0	0
PSi	1	31	4	3,12 %
	5	27	12	15,62 %
	9	23	15	28,12 %
	13	19	20	40,62 %

Tableau 3-2 : Nombre d'atomes de Silicium enlevés ; restantes, d'hydrogène rajoute pour chaque porosité produite.

Avec les 4 modèles des porosités ainsi construits, nous allons pouvoir étudier l'influence de la taille des pores sur les propriétés du silicium poreux.

3.4.1 Propriétés structurales

Avant d'étudier les propriétés électroniques, il est nécessaire de déterminer les structures les plus stables par une optimisation géométrique. Cela consiste à trouver la structure géométrique qui correspond à l'énergie totale minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille.

L'optimisation géométrique est réalisée en utilisant le code CASTEP et la méthode GGA-BPE. Les résultats de l'optimisation géométrique montrent la transformation de la maille du système cubique (A=B=C avec α=β=γ) à une maille du système tétragonal (A=B≠C avec

α=β=γ) pour les structures poreuses. La création de pores a réduit également 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.

Les résultats de la variation des paramètres structuraux (les paramètres de maille A, B et C ainsi que le volume) à pression et température nulle sont représentés sur la **Figure 3-8**. Nos calculs montrent une dilatation des supercellules décrite par l'augmentation de chaque paramètre de maille (A, B, C) en fonction de la porosité par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de départ.

Cette dilatation de la structure est due probablement à l'interaction hydrogène-hydrogène, cette dernière remarque s'accorde avec les résultats trouvés par Cisneros et al [82] en utilisant la méthode LDA et GGA et avec d'autres résultats expérimentaux [82].

D'autre part, on peut constater aussi une faible augmentation de la distance interatomique d_{Si-Si} (longueur de la liaison) pour les différentes porosités (de l'ordre de 2.38, 2.40, 2.387, 2.41 Å pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62 %), par rapport à la valeur du Si massif (d_{Si-Si} = 2.35 Å). Ce résultat indique que la passivation de la surface avec l'hydrogène n'a pas modifié le mode de la surface (reconstruction) et n'a pas affecté le caractère covalent de la liaison.

D'autre part, on note que la distance Si-H est de l'ordre de 1.486 Å en accord avec d'autres résultats publiés [83].

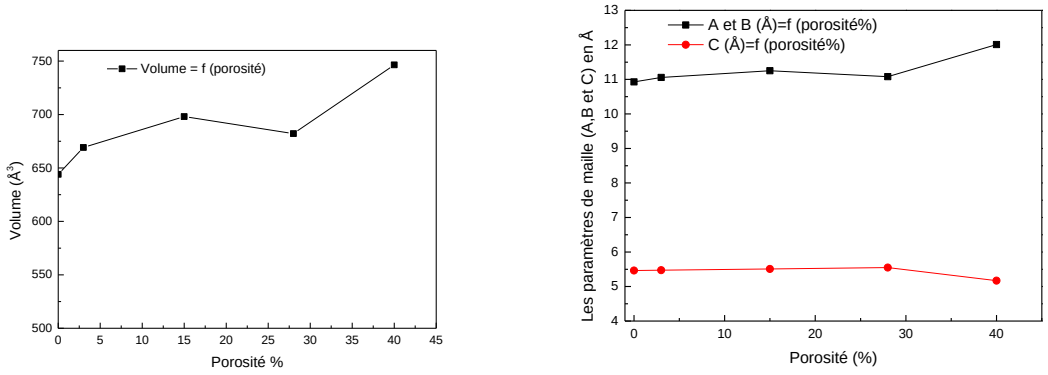


Figure 3-8 : Variation des paramètres de maille (a, b et c) et du volume en fonction de la porosité.

3.4.2 Energie de formation :

Avant l'étude des propriétés du Si poreux, l'énergie de formation doit être évaluée afin d'étudier l'effet de la porosité sur la stabilité de la structure poreuse. Exprimé selon [84] :

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

Avec E_{PSi} est l'énergie totale de Si poreux, n_i le nombre d'atomes du Si et de H dans la supercellule et μ_i exprimer le potentiel chimique de chaque espace i.

Les potentiels chimiques sont calculés à partir : du bulk pour le Si poreux, et de la moitié de l'énergie de la molécule H_2 pour l'hydrogène.

Les énergies de formation calculées pour les structures optimisées (**Figure 3-9**) sont négatives ce qui indique que les quatre structures sont favorables.

La comparaison des énergies de formation des différentes porosités nous permet de conclure que la porosité 40.62% est la plus favorable [70].

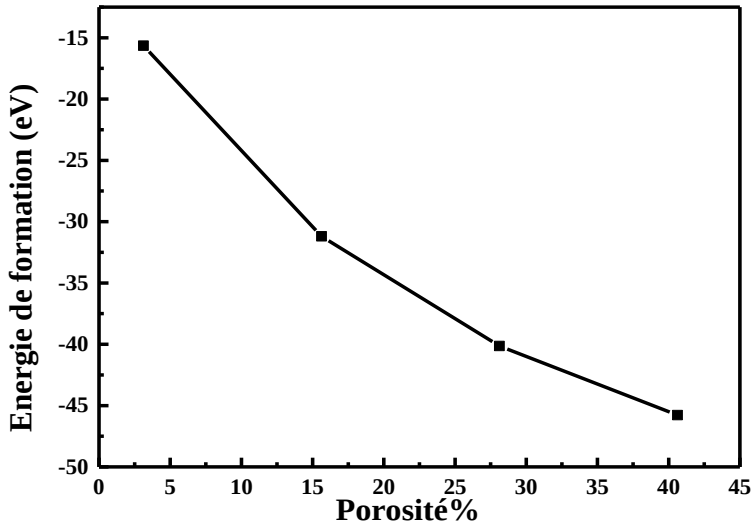


Figure 3-9 : Variation de l'énergie de formation en fonction de la porosité.

3.5 Propriétés électroniques :

Depuis la découverte du silicium poreux, ses propriétés électroniques exceptionnelles ont fait l'objet d'un nombre important d'études expérimentales et théoriques.

Dans le but d'explorer la structure électronique du SiP et sa relation avec la porosité, nous avons calculé, les structures de bandes électroniques, les densités d'états électroniques, ainsi que les distributions de charges électroniques pour chaque porosité et cela à pression et température nulle.

3.5.1 Structure de bandes électroniques :

La Figure 3-10, représentent les structures de bandes électroniques des quatre structures géométriques d'équilibre les plus stables du PSi suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin. 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) → X(0, 0.5, 0) → G(0, 0, 0).

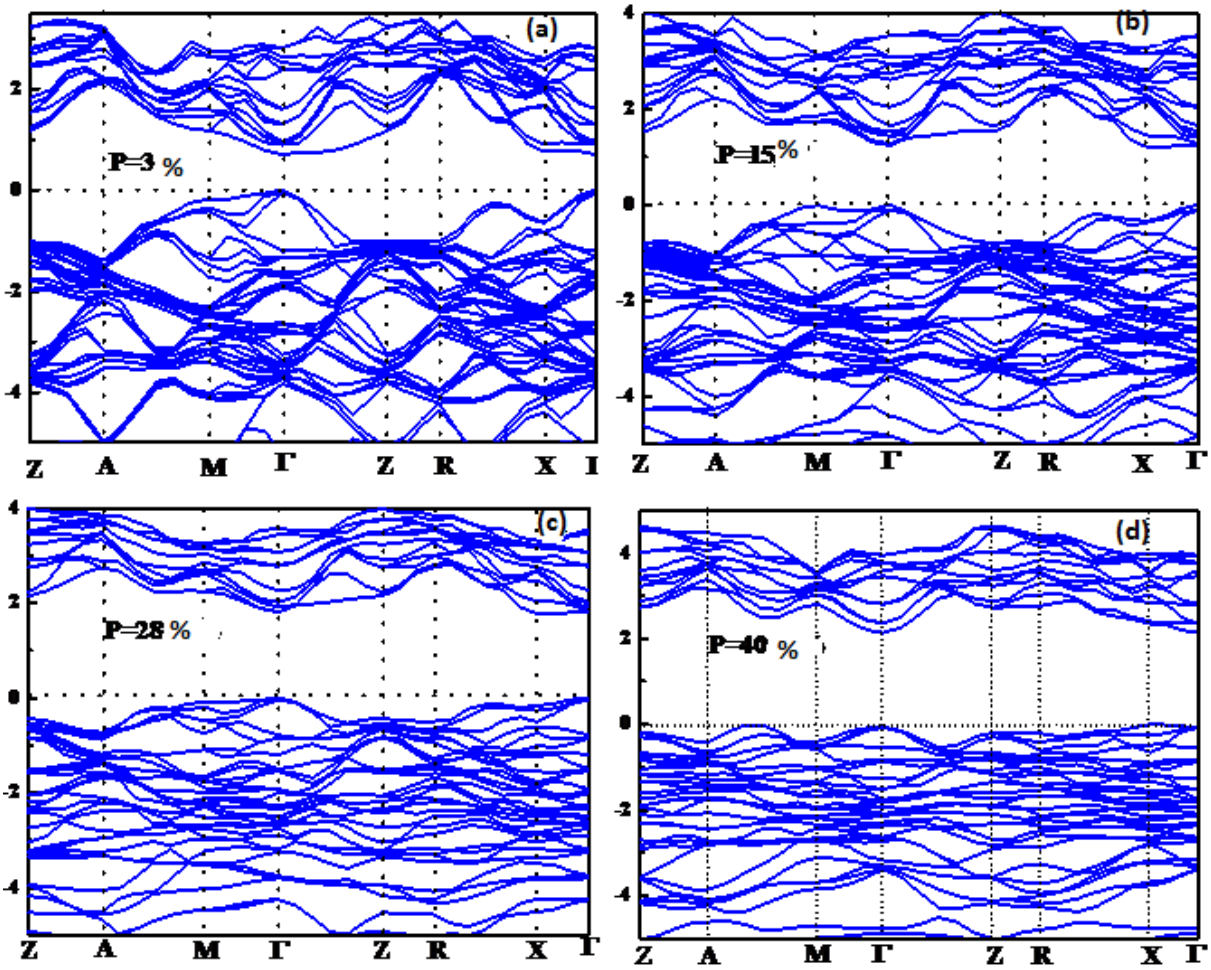


Figure 3-10 : Structures de bandes pour les quatre structures poreuses [70].

On peut constater que les quatre structures étudiées possèdent un gap direct (**Figure 3-10**)(maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se coïncident au même point (Γ)(0, 0, 0)), contrairement à la structure de bande du Si massif (**Figure 3-5**) qui possède une structure de gap indirect. Cela peut être expliqué par un recouvrement dans la zone de brouillon qui devient réduite à la suite de la création des pores dans une grande maille qui est la supercellule dans notre cas. Ce recouvrement provoque le déplacement du point le plus bas de la bande de conduction c-Si vers le centre de la zone de Brillouin, ce qui entraîne le passage d'un gap indirect à un gap direct.

Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Cisneros *et al*[82] , Trejo et al [80] ainsi que d'autres travaux expérimentaux [85] ce qui confirme qu'un gap direct est observé dans les matériaux poreux semi-conducteurs nanostructurés. D'autres études comme celle menée par Canham [86] ont tenté d'expliquer ce phénomène par des effets quantiques en particulier le confinement quantique qui se produit dans des structures dont les dimensions sont inférieures à quelques nanomètres.

Les spectres des structures de bandes obtenues pour les différentes porosités (**Figure 3-10** a-d) possèdent la même topologie, mais avec une augmentation de la valeur de la bande interdite. Le haut de la bande de valence entre [-5.0] eV et le niveau de Fermi E_F présente des bandes qui deviennent moins dispersées et plates en augmentant la porosité. La même remarque est valable pour les bandes du bas de la bande de conduction, au-dessus de la bande interdite.

A l'inverse, la structure de bande du Silicium massif montre une bande de conduction et de valence fortement dispersées.

Les résultats résumés sur le **Tableau** 3-4 nous permettront de visualiser clairement l'augmentation du gap en fonction de la porosité. Des valeurs de 0.739, 1.205, 1.787 et 2.133 eV ont été obtenues pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62%. Cela est dû, à un important confinement quantique produit pour les grandes porosités accompagnées d'une grande énergie de formation pour créer ces derniers.

Tableau 3-4 : Variation du gap, largeur du pore et distance du confinement en fonction de la porosité.

	Porosité (P%).	*Gap* (eV)	Largeur du pore (Å)	Distance de confinement (Å)
Si bulk	0	0,6		
PSi	3,12 %	0,735	1,488	13,872
	15,62 %	1,19	3,079	11,006
	28,12 %	1,792	5,34	10,032
	40.62 %	2,14	6,235	8,19

Pour mieux comprendre ce phénomène de confinement, nous avons calculé pour chaque porosité la largeur des pores d ainsi que la distance L qui les sépare (Figure 3-11 : Représentation de la largeur des pores d et de la distance de confinement L pour la porosité 40.62%.Figure 3-11), dite la distance de confinement.

Ces deux paramètres sont reliés entre eux et toute augmentation de d engendre une diminution de la distance de confinement L comme indiqué sur le **Tableau** 3-4.

Les résultats confirment que la bande interdite augmente avec la porosité, la largeur des pores d et les diminutions de la distance de confinement L. En effet, en raison de la faible valeur de L, les pores se touchent et l'électron peut trouver un chemin entre les pores.

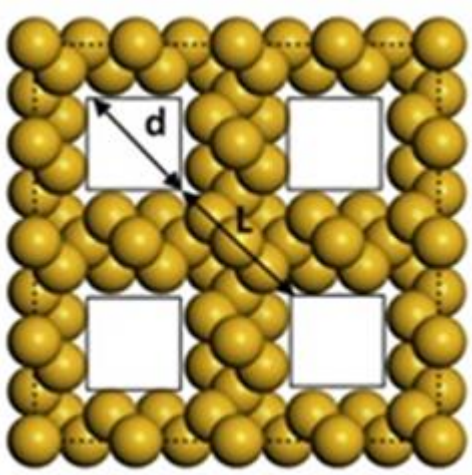


Figure 3-11 : Représentation de la largeur des pores d et de la distance de confinement L pour la porosité 40.62%.

D'autres phénomènes, autres que le confinement quantique, peuvent contribuer à l'élargissement de la bande interdite tel que la surface spécifique, l'état de surface et interface et la formation des hydrures à la surface du PSi.

En effet, l'augmentation de la porosité entraine une augmentation importante de la surface spécifique et par conséquent des interactions du silicium avec son environnement (en particulier avec l'hydrogène) par formation de liaison pendante et en particulier la formation potentielle d'hydrures de silicium ($Si\text{-}H_x$) ce qui peut expliquer l'augmentation du gap avec la porosité

Par ailleurs, il a été prouvé expérimentalement que la formation des hydrures favorise le confinement quantique en augmentant la taille des cristallites et leur densité [87].

Dans la littérature consultée, des gaps de 2.5 et 2.46 eV ont été calculés pour des porosités proches de 40% par Cisneros et al [82] en utilisant la LDA et Cruz et al [83] en utilisant la tight-binding.

3.6 Propriétés élastiques :

Le silicium poreux PSi est un cristal tétragonal caractérisé par 6 constantes de rigidité élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44}, C_{33}, C_{13} et C_{66}. Le tenseur de rigidité du silicium poreux est

déterminé, à 0 GPa, à partir d'un calcul DFT-GGA et mentionné sur le Tableau 3-5 et cela pour les différentes porosités.

C_{ij} (GPa) / Porosité	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
0 (massif)	155.92	57.527			97.4815	
3%	139.34	52.26	48.60	138.16	67.39	70.32
15%	87.63	30.73	38.28	97.79	44.78	37.39
28%	59.43	16.10	25.11	74.98	35.43	23.16
40%	52.79	7.94	24.88	24.88	23.71	3.83

Tableau 3-5 : Variations des constantes élastiques C_{ij} (en GPa) pour le PSi pour différentes porosités.

La condition de stabilité mécanique imposée par Born et Huang [88,89] pour le système tétragonal nécessite que les constantes élastiques indépendantes C_{ij} soient positives et obéissent aux conditions suivantes [90] : $(C11 - C12) > 0$; $(C11 + C33 - 2C13) > 0$; $(2C11 + C33 + 2C12 + 4C13) > 0$; $C11 > 0$; $C33 > 0$, $C44 > 0$, $C66 > 0$.

Les valeurs des constantes élastiques calculées (

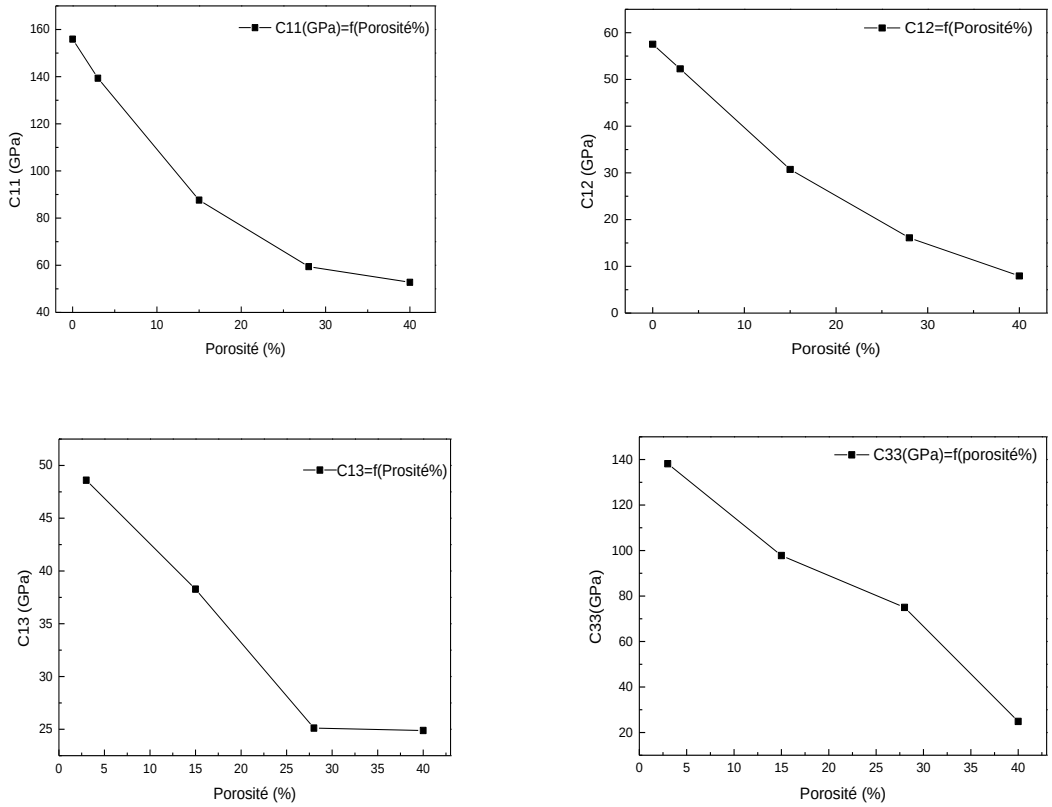
Tableau **3-1**) sont positives et remplissent les critères de Born, ce qui montre la stabilité mécanique de la structure tétragonale du silicium poreux.

A partir des valeurs des constantes de rigidités calculées, on constate aussi :

1) Les coefficients de rigidité du silicium poreux sont beaucoup plus faibles que celle du silicium bulk.
2) La composante C_{33} est plus petite que C_{11} ce qui implique que la force de liaison le long de la direction x et y est plus grande que celle de la liaison le long de la direction z. Par conséquent la structure est plus compressible le long de cette direction z.

3) La constante C_{66} est inférieur à C_{44} indiquant que le cisaillement le long du plan (100) est plus facile par rapport au cisaillement le long du plan (001) et (010).

La Figure 3-12 présente la variation des 6 constantes élastiques indépendantes en fonction de la porosité. Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques affichent généralement un comportement quasi-linéaire. De façon générale, les six constantes élastiques se caractérisent par une décroissance plus ou moins importante en fonction de l'augmentation de la porosité. Il est à remarquer que C_{66} et C_{12} décroissent plus rapidement avec la porosité comparée aux autres constantes.



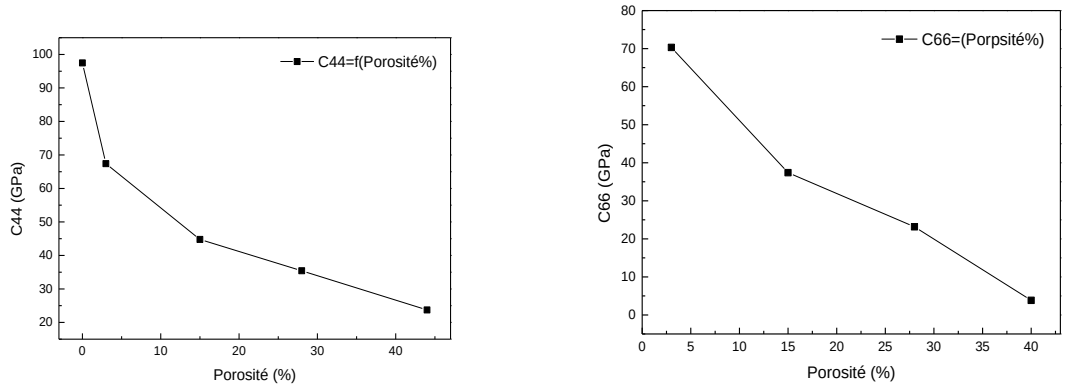


Figure 3-12 : Variation des constantes élastiques Cij en fonction de la porosité.

L'étude des propriétés mécaniques nécessite la connaissance de certains paramètres comme le module de compressibilité *B*, le module de cisaillement *G*, le module de Young *E* et le rapport *B* /*G*. dans ce qui suit ces paramètres sont calculés à partir des constantes élastiques à 0 GPa dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill(H) [91] pour les agrégats polycristallins.

Le module de Young *E* et rapport de poisson η sont reliés à *B* et *G* par les relations : $E=9BG/(3B+G)$ et $\nu=(3B-2G)/[2(3B+G)]$.

Porosité %	E (GPa)	E	ν	B(GPa)	G (GPa)	B/G
0	E_x=E_y=E_z= 124.91	124.91	0.268	88.63	64.92	1.3652
3%	E_x=112.1331 E_y=112.1331 E_z=113.5066	119	0.34	79.52	57.57	1.38
15%	E_x=69.2364 E_y=69.2364 E_z=73.0222	92.33	0.22	53.97	35.56	1.51
28%	E_x=49.8595 E_y=49.8595 E_z=58.2874	63.66	0.3	35.74	26.45	1.37
40%	E_x=50.713 E_y=50.713 E_z=5.6	32.32	0.29	25.91	12.51	2.07

Tableau 3-6 : Module de compressibilité B, module de cisaillement *G*, rapport *B*/*G*, module d'Young E et coefficient de Poisson ν calculés pour le silicium poreux.

Le module de Young décrit la déformation du matériau dans la direction d'application d'une contrainte mécanique uniaxiale. Plus sa valeur est importante pour un matériau donné, plus il est difficile de le déformer.

Le module de Young E décroit en augmentant la porosité indiquant ainsi la diminution de la rigidité des systèmes de porosité élevée (Figure 3-13 **: Variation du module de Young E calculés en fonction de la porosité.**). D'autre part, une comparaison au silicium bulk permet de constater que la porosification du Si réduit son module de Young.

Comme on peut le voir, les valeurs mentionnées au tableau montrent que le comportement mécanique du silicium poreux est différent en fonction des directions d'application de la

contrainte mécanique contrairement au silicium massif. Ainsi, on assiste à une forte anisotropie du module de Young.

Du Tableau 3-6 le module de Young prend une faible valeur selon la direction de z qui correspond à la direction de formation du pore, dans les autres directions x et y le module de Young est plus important, ce qui indique qu'il est plus difficile de le déformer dans ces directions par rapport à z.

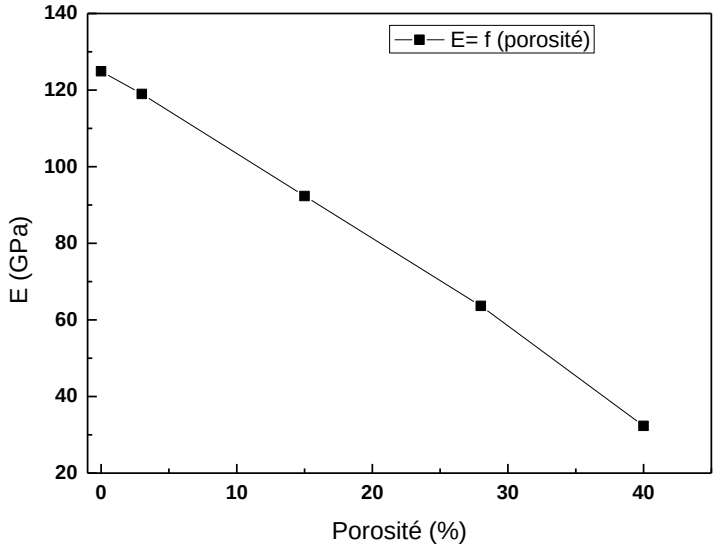


Figure 3-13 : Variation du module de Young E calculés en fonction de la porosité.

Comme indiqué sur la Figure 3-14, la résistance au cisaillement représentée par *G* décroit toujours dans le sens de l'augmentation de la porosité. D'autre part, les valeurs du module de cisaillement G_H sont inférieures à ceux de B_H pour les quatre porosités ainsi le matériau poreux est plus résistif à la compression qu'au cisaillement.

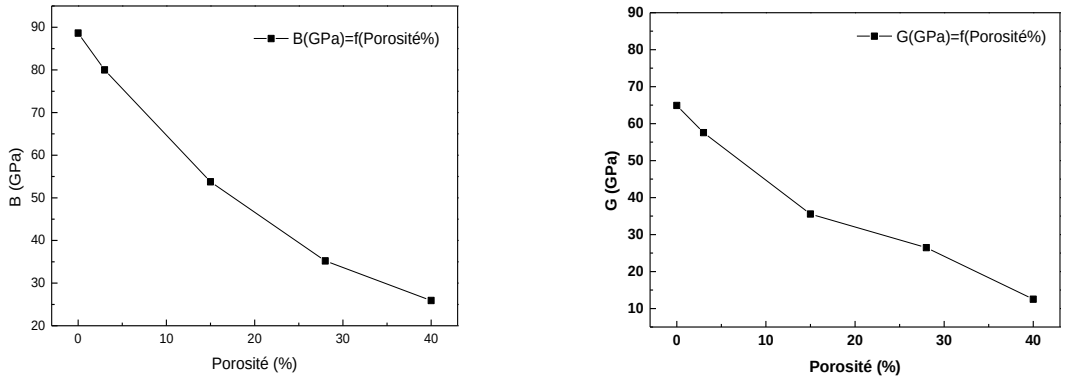


Figure 3-14 : Variation du module de compressibilité B et le module de cisaillement G en fonction de la porosité.

Comme le rapport *B*/*G est* supérieur à la valeur limite *B*/*G* = 1.75 (la valeur limite introduite par Pugh [92] qui sépare les matériaux ductiles et les matériaux fragiles), le silicium poreux de porosité 40.62% est considéré comme un matériau ductile (malléable). Par contre les valeurs du rapport *B*/*G* sont inférieures à 1.75 pour les trois porosités (3.12, 15.62 et 28.12%.) ainsi que le silicium massif (Tableau 3-6). Par conséquent ces systèmes doivent être classés comme matériaux fragiles.

Concernant le coefficient de Poisson ν qui caractérise la déformation de la matière perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée les valeurs calculées (**Tableau 3-6**) sont comprises dans l'intervalle [0.20;0.35] ce qui caractérise le caractère élastique du silicium poreux et massif.

CONCLUSION

4 Conclusion générale :

L'objectif de ce travail a été consacré à la compréhension des mécanismes qui se produisent à la surface du silicium poreux. L'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux, en présence de l'hydrogène, est basée sur 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. Nous avons proposé à l'aide du modèle géométrique de la supercellule quatre porosités : 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62% pour étudier l'évolution des différentes propriétés en fonction de la porosité et de la taille des pores tout en gardant la même symétrie de la structure.

Les calculs ont montré une dilatation des supercellules décrites par l'augmentation des paramètres de maille par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de départ. Cette dilatation de la structure est due probablement à l'interaction hydrogène-hydrogène.

Les calculs ont montré ensuite que les quatre porosités étudiées possèdent un gap direct contrairement au silicium massif. Des valeurs de gap de 0.739, 1.205, 1.787 et 2.133 eV ont été obtenues pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62% respectivement. L'élargissement de la bande interdite en fonction de la porosité est dû à l'augmentation du confinement quantique dans les structures résultantes d'une part, et d'autre part, à l'augmentation de la surface spécifique en fonction de la porosité. Ceci favorise la formation des hydrures et augmente par la suite la taille des cristallites et leur densité.

En étudiant les propriétés élastiques, nous avons constaté que les coefficients de rigidité calculés à 0 GPa du silicium poreux sont beaucoup plus faibles que celle du silicium bulk. Les valeurs obtenues sont positives et vérifient la stabilité mécanique des structures poreuses. Nous constatons aussi que le module de Young E décroit en augmentant la porosité indiquant ainsi la diminution de la rigidité des systèmes de porosité élevée. Concernant le coefficient de Poisson ν, les valeurs calculées pour le silicium poreux et massif sont comprises dans l'intervalle [0.20;0.35] ce qui caractérise leur caractère élastique.

Comme perspectives, nous envisageons l'utilisation des supercellules de plus grande taille et contiennent un nombre d'atomes élevé pour se rapprocher plus de l'observation expérimentale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. M.B. Chorin,A. Kux, "Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon", Applied Physics Letters, V.64, n°4, (1994), 481-483.
2. D. R.,"Turner, "Electro-polishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions", Journal of The Electrochemical Society, V.105, (1958),402-408.
3. A. Uhlir, "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon", Bell System Technical journal, vol.35, (1956) 333–347.

4.R. Cisneros, C. Ramırez, C. Wang, "Ellipsometry and *ab-initio* approaches to the refractive index of porous silicon", Journal of Physics: Condensed Matter V.19, (2007), 395010.

5. M. Cruz-Irisson, C. Wang, "Electronic and Vibration Properties of Porous Silicon", Journal of Nano Research, V. 5, (2009), 153-160.

6. A. Halimaoui, "Porous silicon: material processing, properties and applications", Porous Silicon Science and Technology, Springer, Berlin, (1995),p 33-52

7 . G. E. Engel and R. J. Needs. Phys. Rev. B41 (1990) 1738.

8 . O. Maylis. Etude par DFT des propriétés électronique et magnétique de complexe de fer, aapplication au système de type Catalase et fer, Soufre. [En ligne] disponible sur URL : http://tel Archivertes .fr /tel-00178652(consulte le 11-10-2007.

9. F. Saad. Saoud .Contribution a l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physique de ZnO : Calcul *ab-initio* .Thèse de Doctorat .SETIF.2010.

10 .J. P. Perdew, K-Burke, M. Ernzeerk of physique .Rew .Leh.77(1996)-3865.

11. A. SZABO. Laboratory of chemical physics national institutes of Health Bethesda, Maryland. N. S. OSTLUN D. Hypercube, Inc. Waterloo, Untario. Introduction to addover publication, INC. Mineola, New York.

12. D. M. Ceperly. B. J. Alder. Physique. Condens .Mater 4(1992)7451.

13. P. A. M. Drac.Ph. D. St, Note on exchange phenomena in the Thomaston

14. E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, **6**, 602 (1927).

15 . Kohn and L. J. Sham Phys.140, All 33(1965).

16 . R. M. Driezler and E. K. U. Gross, Density functional.

17. P. HOHHENBERY. W. KOHN. In homogeneous electron gaz. University of California at Sam Diego, La Jolla, California. Recceived 18 June 1964. Volume136. Numbr3B.

18. P. Hohenberg and W. Kohn. ''Inhomogeneous electron gas '',physical review vol .136,no .3B,P.B864,1964

19 . P. Hohenberg and W. Kohn. Physique. Rev .138(1964)864.

20. J. P. Perdew, A. Zunger. Self-interaction to density functional approximations for many electron systems. Volume 23. Nombre10 (15.51981).

21. W. Kohn and L.J.Sham ,’’Self –consiste equations including exchange and correlation effects ‘’,Physical review, Vol .140 ,no,4A ,P.A1133,1965.

22. John. P. Perdw and Yue Wang. Actuate and Simple analytic representation of the electron gar correlation energies.

23. B. Houari. Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composes organométalliques. Université d'Oran et l'université de Strasbourg, 2013.

24 . D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**,566(1980).

25. John. P. Perdew, Kieron Buerke, Math Ernzerk of Generalized Gradient Approximation Mode Simple. Tulane University, Newoleans, Lauisiana 70118(21.5.1996)

26. C. Kittel, "Introduction to solid state physics", Wiley, New York, 1986.

27. D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". Physical Review Letters, 45(7), (1980) 566.

28. D. J. Chadi and M. L. Cohen,"Special Points in the Brillouin Zone". Physical Review B, V.8, (12), (1973), 5747–5753.

29. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, «Special points for Brillion-zone integrations". Physical Review B, V.13, (12), (1976), 5188–5192.

30. J. C. Phillips and L. Kleinman,"New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules ". Physical Review, V.116, (2), (1959). 287–294.

31. E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method". Journal of Physics and Chemistry of Solids, V.10, (4), (1959), 314–320.

32 .C. Herring, Phys.Rev.57,1169(1940)

33. D. Vanderbilt,"Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism" Physical Review B, 41(11), (1990), 7892–7895.

34. E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).

35 . M. F. Ashby, D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications (Dunod, Paris1998).

36. E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement(McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).

37 . M. F. Ashby et D. R. H. Jones, matériaux propriétés et applications (Dunod, Paris1998).

38. A. Uhlir,"Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon", Bell System Technical journal, vol.35, (1956) 333–347.

39. D .R. Turmer ,Journal of Electrochemical Society ,165,402 (1958)

40. V. Lehman and U. Gosel. Porous Silicon formation :a quantum effect , Appl, phys Lett 1991 ,Vol58 .856-858.

41. L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of water. Appl. Phys .Lett .1990, Vol 57,1046-1048 .

42. UHLIRA, ELECTRONIC Shaping of germanium and silicon .Bell .Syst .Tech .J ;1956,pp.333-347

43. L. T. Canham Applied Physics Letters, 57(10),1046 (1990) .

44. R. E. Hummel, and S. Chang,"Novel technique for preparing porous silicon", Applied Physics Letters, V.61, n°16, (1992), 1965–1967.

45. D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov et M. Kamenova ,"Preparation of thin porous silicon layers by stain etching". Thin Solid Films, V.297, n°1-2, (1997), 9–12.

46. Lehmann, V., Gosele, U., "Porous silicon formation : a quantum wire effect", Applied Physics Letters, , V.58, n°25, (1991), 856-858.

47. LEHMANNN .,GOSEL U .Polous Silicon formation :a quantum wire effect .Appl .Phys .lett ,1991 58 pp 856-858.

48. V. Lehman and U. Gosel. Porus Silicon formation :a quantum affect ,Appl, phys. Lett 1991 ,Vol58 .856-858

49. O . Bisi et al .Surface Science Reports ,381-126(200) ;V Torres .Costa ,F ;Agullo –Rueda .R .J.Martin .J ,M ,Martinez –DuartPOROUS Silicon Optical device for sensing application ,optical Materials 27 1084-1087(2005) .

50. V. Lehman and U. Gosel. Porus Silicon formation :a quantum effect, Appl, phys Lett 1991 ,Vol58 .856-858.

51. O . Bisi et al .Surface Science Reports ,381-126(200) ;V Torres .Costa ,F ;Agullo –Rueda .R .J. Martin .J ,M ,Martinez –Duart. Porus Silicon Optical devise for sensing application ,optical Materials 27 1084-1087(2005)

52. V. Lehman and U. Gosel. Porus Silicon formation :a quantum effect , Appl, phys Lett 1991 ,Vol58 .856-858.

53. H. Foll. Appl. Phys. A53 (1991) 8.

54. Gilles Lerondel, Propagation de la lumière dans le PSi .Application à la photonique .thèse .Univ Joseph Fourier G renoble I 6CNRS (UMR 5588) 1997 ,13p.

55. N. Zouadi .Thèse de MAGISTER ,Univ HOUARI BOUMADIANE .2006.

56. L. Canham, "Pore type shape, size, volume and surface area". In L. Canham, editor, Porous silicon in Properties of Porous Silicon, page 84". Institution of Engineering and Technology, London, (1997).

57. A. Halimaoui .Porous silicon material processing proprietés and application ,in porous silicon sciense and technology edited by J, C ,Vial and J .Derrien ,IS BN 3-540-589368 les édiyions de physique Spring ,p33 (1994)

58. W. A. Fehler, M. Laer,.Novel prosess for the preparation of thinck poroux silicon layers .Phys .Stat. Sol.(a),2005 ,202, 8 ,pp 1597-1601.

59. V. Lehman and U. Gosel. Porus Silicon formation :a quantum affect ,Appl, phys Lett 1991 ,Vol58 .856-858.

60. P. Arnaud. Si poreux pour capteur et MEMS résonants intégrés .Thèse .D. Ecole doctorat .Lyon .

61. L .Destefano, I. Rendina ,L.MOORETTI S.Tundo,A ,M,Rossi ,Applied .Optics 43 (2004)167.

62. P. Arnaud. Si poreux pour capteur et MEMS résonants intégrés .Thèse .D.Ecol doctorat .Lyon .

63. L .Destefano, I. Rendina ,L. MOORETTI. S. Tundo,A ,M,Rossi ,Applied .Optics 43 (2004)167.

64. P. Arnaud .Si poreux pour capteur et MEMS résonants intégrés .Thèse .D. Ecole doctorat .Lyon .

65. L. T. Canham Applied Physics Letters ,57(10) ,1046 (1990) .

66. A. Halimaoui,"Porous silicon: material processing, properties and applications", in " Porous Silicon Science and Technology", Springer, Berlin, (1995),p 33-52

67. . N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.

68. H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

69. V. Lehman, Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications". Wiley-VCH, Weinheim. (2002) ISBN 3- 527-29321-3

70. H. Lachenani, A. Larabi, N. Gabouze., "Study of Structural, Electronic and Vibrational Properties of Porous Silicon with Different Porosity ", Silicon (2019).

71. N. P. Blanchard, A. Boucherif, P. Regreny, A. Danescu, Magoariec, H.Penuelas, J. “Engineering Pseudosubstrates with Porous Silicon Technology. Engineering Materials, (2011),47–65.

72. S. M. Sze, “The physics of semiconductor devices” , Wiley, New York (1969), 12-20.

73. A. Chovet, and P. Masson, ‘‘Physique des semi-conducteurs”, Cours de l’école polytechnique universitaire de Marseille, 2004.

74. R. E. Von, A. Grieken,. A. Markowicz. “Hand Book of X Ray spectrometry Methods and techniques”, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, 704p.

75. V Perdew, J. P., and Levy, M. discontinuities”, Physical Review Letters, “Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative. 51, n°20, (1983),*1884*–1887.

76. J. P. Perdew, and M. Levy, “Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities”, Physical Review Letters, V. 51, n°20, (1983), 1884–1887.

77. G. N. Aleiv, B. Goller, and P. A. Snow. Elastic properties of porous Silicon Studied by acoustic transmission spectroscopy G. N. Aleiv, B. Goller, and P. A. Snow.

78. H. J. MCSK imin, J. Appl. Phys. 24, 988 (1953); H. J. MCSK imin and P. Andreactch, Jr, ibid. 35,2161 (1964).

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

80. A. Trejo, M. Calvino, E. Ramos, M. Cruz-Irisson, “Computational simulation of the effects of oxygen on the electronic states of hydrogenated 3C-porous SiC”, Nanoscale Research Letters, V.7, n°1, (2012), 471.

81. S. Baroni. de Gironcoli, S. Dal Corso, A. Giannozzi, P.“Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory” Reviews of Modern Physics V.73,(2),(2001), 515-562.

82. R. Cisneros, C. Ramırez,, C. Wang ,“Ellipsometry and *ab-initio* approaches to the refractive index of porous silicon”, Journal of Physics: Condensed Matter V.19, (2007), 395010.

83. M. Cruz-Irisson, and C. Wang, , “Electronic and Vibrational Properties of Porous Silicon”, Journal of Nano Research, V. 5, (2009), 153-160.

84. S. Lyer, and Xie, Y-H., “Light emission from silicon”, Science, V.260, n°5104, (1993), 40–46.

85. S.Lyer, and Xie, Y-H., “Light emission from silicon”, Science, V.260, n°5104, (1993), 40 – 46.

86. A. G. Cullis and L. T. Canham, Nature 353, 335 (1991).

87. B. G. Pfrommer, , M. Côté, S. G. Louie,., M. L. Cohen, “Relaxation of crystals with the quasi-Newton method”, Journal of Computer Physic,V.131,(1997), 233–240.

88. M. Born et K. Huang, “Dynamical Theory of Crystal Lattices”, édité par Clarendon Press, Oxford (1954).

89. M. Born “ON THE STABILITY OF CRYSTAL LATTICES. I BY MAX BORN”. Cambridge Philosophical Society, V.36, (1940) 160.

90. Z. Yang,. W. Wang, S. Yang. “Density functional theory studies on elastic and electronic properties of tetragonal ZnP2” Solid State Sciences 13 (2011) 1604-1607.

91. R. Hill,. “The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate”. Proceedings of the Physical Society. Section A, V.65(5), (1952), 349–354.

92. S. F. Pugh, S. F. 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, V.45(367), (1954).823–843.