**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 :**

***Étude de l'influence de la structure du silicium poreux sur ses propriétés optoélectroniques***


**Présenté par :**

- **BENAISSA Meriem**
- **SLIMANI Yasmine**


Devant le jury composé de :

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

**Année universitaire : 2020/2021**

## الملخص :

يعرض هذا العمل دراسة مقارنة باستعمال نظرية المبدأ الأول للخصائص الهيكلية, الإلكترونية, البصرية للسليكون و السليكون المسامي من أجل فهم تأثير المسامية على هذه الخصائص الفزيائية.

تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج CASTEP في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية الدورية اعتمادا على تقريب شبه الكمونات و الموجات المستوية.

تأثير التبادل والارتباط تم معالجته باستخدام تقريب التدرج المعمم لـ -Perdew بورك إرنزرهوف .(GGA-PBE) وتم إنتاج هيكل السيليكون المسامي وفقًا للنموذج الهندسي للخلية الفائقة.

أشار التحسين الهندسي الخاص بنا إلى أن السيليكون المسامي لديه توسع في الخلايا الفائقة مقارنة بتلك الموجودة في السليكون بسبب التفاعل الهيدروجين - الهيدروجين.

إضافة إلى ذلك، وضح تحليلنا لهيكل النطاقات الإلكترونية أن المساميات الأربعة التي تمت دراستها لها فاصل مباشر. قيم الفاصل المباشر للمسامية 3.12، 15.62، 28.12، 40.62٪ هي على التوالي 0.735، 1.196، 1.792، 2.090 eV على عكس السيليكون الصلب الذي يحتوي على فاصل طاقوي غير مباشر بقيمة 0.622 eV . نلاحظ أيضًا اتساعًا في الفاصل المحظور والذي يتغير وفقًا للمسامية. يرجع هذا الاتساع إلى الزيادة في الحصر الكمي في الهيكل الناتج، والزيادة في السطح المحدد الذي يتعلق بالمسامية ,بالتالي تزايد في عرض الفاصل.

أظهرت لنا مقارنة الخواص البصرية أن أطياف ثابت العزل الحقيقي والخيالي للسيليكون المسامي PSi يختلف عن أطياف السيليكون بسبب تغير مورفولوجيا PSi ، فهي تنخفض بزيادة المسامية. يتم تفسير هذه التغييرات في ثوابت العزل بدلالة المسامية بالانتقالات الإلكترونية بين نطاق التوصيل والتكافؤ بالإضافة إلى الحبس الكمي.

نلاحظ أيضًا تحولًا في عتبة الامتصاص نحو الطاقات العالية مع زيادة المسامية، والتي يمكن ربطها بزيادة قيمة الفاصل، وكذلك تحول قمم الامتصاص نحو طاقات أعلى بتزايد المسامية (تحول باتجاه الأزرق). هذه النتيجة تتفق مع طيف التلألؤ الضوئي. علاوة على ذلك، فإن معامل الانكسار للسيليكون المسامي قابل للتعديل ويختلف على مدى واسع بين السيليكون الصلب (n=3.5) وتلك الخاصة بالهواء (n=1).



**الكلمات المفتاحية:** سيليكون مسامي – المسامية - معامل الانكسار – GGA-PBE .

## Résumé :

Ce projet présente une étude des propriétés structurales, électroniques (structure de bandes et densité de charges) et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité) du silicium massif et poreux représenté par quatre porosités (P = 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62%) selon le modèle géométrique supercellule.

Les calculs sont réalisés par le code CASTEP 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). La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée en utilisant l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

Nous avons étudié l'influence de la porosité sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du silicium poreux toute en comparant à ceux du massif afin de comprendre les changements de ces propriétés lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques.

L'optimisation géométrique indique une dilatation des supercellules, décrite par une augmentation des paramètres de maille en fonction de la porosité.

En outre, une analyse de la structure des bandes électroniques montre que les quatre porosités étudiées possèdent une bande interdite directe. Les valeurs du gap des porosités 3.12, 15.62, 28.12, 40.62% sont respectivement de 0.735, 1.196, 1.792, 2,090 eV contrairement au silicium massif qui présente un gap indirect de valeur 0.622 eV. On note un élargissement dans la bande interdite qui varie en fonction de la porosité. Cet élargissement est dû à l'augmentation du confinement quantique dans la structure résultante et l'augmentation de la surface spécifique en fonction de la porosité.

La comparaison des propriétés optiques nous a permis de constater que les spectres de la constante diélectrique réelle et imaginaire du silicium poreux PSi se distinguent de ceux du silicium massif grâce au changement de la morphologie du PSi et l'amplitude de ces derniers diminue lorsque la porosité augmente.

Nous observons également un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies avec l'augmentation de la porosité, ainsi qu'un déplacement des pics d'absorption vers des énergies plus élevées lorsque la porosité augmente (bleu-shift). Par ailleurs, l'indice de réfraction du silicium poreux est modulable et il varie sur un large intervalle entre le silicium massif (n=3.5) et celui de l'air (n=1).



**Mots clé :** Silicium Poreux – Porosité – Indice de réfraction – GGA-PBE.

## Abstract:

This project presents a study of the structural, electronic (band structure and charge density) and optical properties (dielectric function, absorption coefficient, refractive index and reflectivity) of massive and porous silicon represented by four porosities (P = 3.12, 15.62, 28.12 and 40.62%) according to the geometrical supercell model.

The calculations are carried out by the CASTEP code within the framework of the density functional theory of electron (DFT) based on approximations of pseudo-potentials (PP) and plane waves (PW). The exchange and correlation functional is treated using the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE).

We have studied the influence of porosity on the structural, electronic and optical properties of porous silicon while comparing to those of the solid in order to understand the changes in these properties when it is reduced to nanometric sizes.

The geometric optimization indicates expansion of the supercells, described by an increase in lattice parameters as a function of porosity.

In addition, an analysis of the structure of the electronic bands shows that the four studied porosities have a direct band gap. The values of the gap of porosities 3.12, 15.62, 28.12, 40.62% are respectively 0.735, 1.196, 1.792, 2.090 eV unlike solid silicon which has an indirect gap of 0.622 eV. There is a widening in the forbidden band which varies as a function of the porosity. This broadening is due to the increase in quantum confinement in the resulting structure and the increase in specific surface area as a function of porosity.

The comparison of the optical properties allowed us to see that the spectra of the real and imaginary dielectric constant of porous silicon PSi are distinguished from those of solid silicon thanks to the change in the morphology of PSi and the amplitude of the latter decreases when the porosity increases.

We also observe a shift in the absorption threshold towards high energies with the increase in porosity, which can be linked to the increase in the value of the gap, as well as a shift of absorption peaks towards higher energies. High when the porosity increases (blue-shift). Furthermore, the refractive index of porous silicon is adjustable and it varies over a wide range between solid silicon (n = 3.5) and that of air (n=1).

**Key words**: Porous silicon – Refraction index – Porosity – GGA-PBE

# Remerciement

On remercie Dieu le tout-puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimés notre sincère gratitude à notre encadreur Dr. **LACHENANI Hanane** pour le bon accueil qu'il nous a réservé, pour son grand soutien qu'il nous prodiguer durant notre travail.

Nos vifs remerciements au président du jury **Dr. SEBBAR Djamel** et aux deux examinateurs : Dr. **DEHBAOUI Mourad** et Dr. **BOUKAOUD Abdelali** d'avoir accepté de juger et d'examiner notre modeste mémoire de fin d'études.

Nos remerciements s'adressent en particulière à tous les enseignants et les enseignantes de département de physique de l'université de Médèa et à tous ceux qui nous ont aidé et encouragé de près ou de loin dans notre parcours scientifique.

# Dédicaces



Je dédie ce travail accompagné d'un grand amour

À mes chers parents, pour tous leur amour, leurs sacrifices, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études

À mes chères sœurs et mon frère **Nassima**, **Manel, Sarah** et **Abderrahim** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

À tous mes amis, ma meilleure amis **Yasmin** et toute personne qui occupe une place dans mon cœur

À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fuit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

**BENAISSA.M**



# Dédicaces



Je dédie ce travail accompagné d'un grand amour

À mes chers parents **SLIMANI. A** et **KHALADI. F**, pour tous leur amour, leurs sacrifices, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études

À ma chère sœur **Zahira** et mes chers frères **Ziad** et **Abderrahman** pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

À tous mes amis, notamment ma binôme **BENAISSA .M**, **BENKHALFALLAH. H** et **BENRAHHAL .M**

À toute ma famille spécialement ma grande mère **KOUACH .M**, mes puces d'or Dr. **KHALADI. R** et **SLIMANI. F** et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fuit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

**SLIMANI.Y**



# Symboles et abréviations

**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)

**PBE :** Perdew-Burke-Ernzerhof

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

**PW :** Onde plane (Plane Wave)

**ZB :** Zone de Brillouin (Brillouin zone)

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

**SCF**: Champ Self Consistent

**CASTEP**: CAmbridge Serial Total Energy Package

**PSi** : Silicium Poreux

**HF** : Acide Fluorhydrique

$\mathbf{E_{cutoff}}$ : Energie de coupure

**BC** : Bande de Conduction

**BV** : Bande de valence

## Les indications le plus couramment utilisées :

**H** : L'Hamiltonien

**Ψ** : La fonction d'onde du système

**E** : L'énergie totale

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

$\mathbf{T_e}$ : L'énergie cinétique des électrons

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

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

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

Φ: Fonction d'onde nucléaire

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

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

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

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

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

$\mathbf{V_H}$ : Potentielle de Hartree

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

$\mathbf{E_{xc}}$ : 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

$\boldsymbol{\phi_i(\vec{r})}$ : Onde plane de Kohn-Sham

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

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

**P** : Porosité

$\mathbf{E_g}$ : L'énergie de gap

$\mathbf{E_F}$ : L'énergie de Fermi

$\mathbf{E_f}$ : Energie de formation

$\mathbf{E_{PSi}}$ : L'énergie totale de PSi

$\mathbf{n_i}$ : Le nombre d'atome

$\boldsymbol{\mu_i}$ : Le potentielle chimique de chaque espace i

$\boldsymbol{\varepsilon(\omega)}$ : Fonction diélectrique complexe

$\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ : Partie réelle de la fonction diélectrique

$\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega)}$ : Partie imaginaire de la fonction diélectrique

$\mathbf{N(\omega)}$ : Indice de réfraction complexe

$\mathbf{n(\omega)}$ : Indice de réfraction

$\mathbf{k(\omega)}$ : Coefficient d'extinction

$\mathbf{a(\omega)}$ : Coefficient d'absorption

$\mathbf{I}$ : Intensité transmise

$\mathbf{I_0}$ : Intensité incidente

$\mathbf{R}$ : réflectivité

# Liste des figures

Figure 1-1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham ..... 10

Figure 1-2:Exemple de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. Les courbes coïncident parfaitement au-delà du rayon de coupure ($r_c$ = 3,**2 u.a).** ..... 16

Figure 2-1:Schéma de principe d'un appareil de gravure électrochimique anodique, et l'échantillon résultant composé de silicium massif et d'une couche de PSi ..... 22

Figure 2-2 : Mécanisme de formation des pores avec des densités de courant croissantes ..... 23

Figure 2-3: Illustration schématique de la structure du silicium poreux ..... 23

Figure 2-4 : Le Mécanisme proposé de la dissolution des électrodes de silicium dans l'acide fluorhydrique (HF) associé à la formation du silicium poreux ..... 24

Figure 2-5: Échelle des tailles des réalisations par gravure électrochimique du silicium. ..... 25

Figure 2-6: Représentation de la structure du silicium nanoporeux ..... 26

Figure 2-7: Représentation de la structure du silicium macroporeux ..... 26

Figure 2-8:Représentation de la structure du silicium mesoporeux ..... 26

Figure 2-9:Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en HF sur un substrat $p^+$ ..... 27

Figure 2-10: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type p+ ..... 28

Figure 2-11: Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité ..... 29

Figure 2-12: Premiers spectres de luminescence du silicium poreux ..... 30

Figure 3-1:Variations de l'énergie totale $E_{tot}$ du Si massif en fonction l'énergie de coupure $E_{cutoff}$ et en fonction du nombre de points-k ..... 34

Figure 3-2: Représentation de la structure cristalline du silicium (Si). ..... 35

Figure 3-3 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du silicium massif avec les principaux points de haute symétrie et les directions particulières de la zone de Brillouin (g1, g2, g3) ..... 36

Figure 3-4 : Structure des bandes d'énergie du Si massif calculée par GGA-PBE et celle trouvée expérimentalement dans la référence. ..... 37

Figure 3-5 : Cartographique de la densité de charge électronique selon le plan (110). ..... 38

Figure 3-6: La partie réelle $\varepsilon_1$ de la fonction diélectrique du silicium massif comparée avec les résultats expérimentaux ..... 39

Figure 3-7 : La partie imaginaire $\varepsilon_2$ de la fonction diélectrique du silicium massif comparée avec les résultats expérimentaux ..... 39

Figure 3-8 : L'indice de réfraction et d'extinction du Si en fonction de la longueur d'onde du photon incident obtenus par CASTEP. ..... 40

Figure 3-9 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$du silicium. ..... 41

Figure 3-10: Spectre de réflectivité du Si massif calculé par GGA-PBE comparé avec la littérature ..... 41

Figure 3-11 : Modèle géométrique de supercellule (2x2x1) du Si massif composé de 32 atomes. ..... 42

Figure 3-12 : Structures supercellulaires (A) du silicium en bulk et (B, C, D, E) du silicium poreux. ..... 43

Figure 3-13 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du PSi avec les principaux points de haute symétrie et les directions de haute symétrie. ..... 46

Figure 3-14 : Structures des bandes électroniques du silicium poreux suivant les directions de haute symétrie ..... 47

Figure 3-15 : Représentation d'une supercellule où (d) est la largeur du pore et (L) est la distance du confinement. ..... 48

Figure 3-16 : Cartographique de la densité électronique sur le plan (110) du silicium poreux ..... 49

Figure 3-17 : Comparaison entre les constantes diélectriques réelle et imaginaire du silicium massif et poreux avec les différentes porosités. ..... 51

Figure 3-18 : Variations du coefficient d'absorption pour le silicium poreux et massif. ..... 52

Figure 3-19 : Indice de réfraction $n(\omega)$ (à gauche) et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ (à droite) du PSi et du Si massif. ..... 53

Figure 3-20 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité. A) Calculée par GGA-PBE (nos calcul) et trouvée dans la littérature. ..... 53

Figure 3-21 : La réflectivité du silicium massif et poreux. ..... 54

# Liste des tableaux

Tableau 3-1 : Les critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique dans le code CASTEP. 33

Tableau 3-2:Quelques propriétés physiques du Silicium massif ..... 35

Tableau 3-3: Paramètre de maille (a) et distances interatomique (D). ..... 36

Tableau 3-4 : Transitions électroniques du Si massif. ..... 37

Tableau 3-5 : Nombre d'atomes du silicium enlevé, restant, d'hydrogène ajouté et la porosité dans chaque supercellules produite de PSi. ..... 43

Tableau 3-6:Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité. ..... 44

Tableau 3-7: L'évolution de l'énergie du gap en fonction de la porosité, de la larguer du pore (d) et la distance de confinement (L). ..... 48

Tableau 3-8:Transitions d'énergie électroniques en eV du PSi pour les différentes porosités ..... 51

# Table des matières

**Liste des tableaux** ..... 12

**Introduction générale** ..... 1

**1 Chapitre 01 : La théorie de la fonctionnelle de la densité** ..... 2

1.1 Introduction : ..... 2

1.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin : ..... 2

1.3 Approximation de Born Oppenheimer : ..... 4

1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité périodique (DFT): ..... 6

1.5 L'approximation de Hohenberg et Kohn (HK) : ..... 6

1.5.1 Théorème 1 (HK1) : ..... 7

1.5.2 Théorème 2 (HK2) : ..... 7

1.6 L'approximation de Kohn et Sham : ..... 8

1.7 Le cycle d'auto-cohérence (SCF) : ..... 9

1.8 Approximations de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation : ..... 10

1.8.1 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) : ..... 10

1.8.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : ..... 11

1.8.2.1 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) : ..... 12

1.8.3 Méthode hybride : ..... 13

1.9 Théorème de Bloch et base d'onde plane (PW) : ..... 13

1.10 Approximation des pseudo-potentiels (PP) : ..... 15

1.10.1 Pseudo-potentiel Ultra-doux : ..... 16

1.11 Le code CASTEP : ..... 17

1.12 Propriétés optiques : ..... 17

1.12.1 La fonction diélectrique complexe : ..... 18

1.12.2 L'indice de réfraction : ..... 18

1.12.3 L'absorption : ..... 19

1.12.4 La réflectivité : ..... 19

**2 Chapitre 2 : Silicium poreux** ..... 21

2.1 Introduction : 21
2.2 L'historique : 21
2.3 Mécanisme de formation du silicium poreux : 21
2.4 L'anodisation électrochimique : 22
2.5 Les caractéristiques des couches du silicium poreuses : 25
2.5.1 Morphologie du silicium poreux : 25
2.5.1.1 Le silicium nanoporeux : 25
2.5.1.2 Le silicium macroporeux : 26
2.5.1.3 Le silicium mésoporeux : 26
2.5.2 La porosité : 27
2.5.3 L'épaisseur : 27
2.5.4 La surface spécifique : 28
2.6 Le confinement quantique : 29
2.7 La photoluminescence : 29
2.8 Les applications du silicium poreux : 30
**3 Chapitre 3 : Résultats et discussions** 32
3.1 Introduction : 32
3.2 Détails de calcul : 33
3.2.1 Conditions du calcul 33
3.2.2 Energie de coupure $E_{cutoff}$ et échantillonnage en points K : 33
3.3 Le Silicium massif : 34
3.3.1 Propriétés structurales : 35
3.3.2 Propriétés électroniques : 36
3.3.2.1 Analyse de la densité de charge : 38
3.3.3 Propriétés optiques : 38
3.3.3.1 La fonction diélectrique : 38
3.3.3.2 L'indice de réfraction : 40
3.3.3.3 L'absorption : 40
3.3.3.4 La réflectivité : 41

3.4 Silicium poreux : ..... 42
3.4.1 Conditions du calcul : ..... 44
3.4.2 Propriétés structurales : ..... 44
3.4.3 Energie de formation : ..... 45
3.4.4 Propriétés électroniques : ..... 46
3.4.4.1 Structure des bandes : ..... 46
3.4.4.2 Densité de charge électronique de valence : ..... 49
3.4.5 Propriétés optiques : ..... 50
3.4.5.1 Fonction diélectrique : ..... 50
3.4.5.2 L'absorption optique : ..... 51
3.4.5.3 Indice de réfraction : ..... 52
3.4.5.4 Réflectivité : ..... 54
**Conclusion générale** ..... 56
**Références bibliographiques** ..... 59

# Introduction générale

# Introduction générale

La physique des matériaux repose sur le lien entre les propriétés et la morphologie des matériaux qui nous entourent dans la nature tels que les : métaux, polymères, et semiconducteurs…

Dans ce domaine les semiconducteurs sont au cœur de beaucoup d'applications, ils sont faciles à étudier en particulier par la voie de simulation numérique grâce aux avancées technologiques de l'informatique ; l'un de ceux-ci est le silicium.

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. En revanche, le silicium dans sa forme massif ne présente aucun intérêt d'utilisation dans le domaine optoélectronique et plus précisément dans les cellules photovoltaïques à cause de la nature indirecte des transitions et la largeur de sa bande interdite. Pour ces raisons, le rendement optique du silicium est très faible ($10^4$ fois plus faible que celui des matériaux à gap direct) et n'émet pas de la lumière dans le visible ($E_g$=1.1eV correspond à des transitions radiatives se situant dans l'infrarouge).

Historiquement, depuis les années 1960 différents matériaux sont utilisés pour convertir l'énergie lumineuse émise par le soleil en énergie électrique. Cette source d'énergie est extrêmement active puisqu'elle est renouvelable et non polluante par rapport aux autres sources non renouvelables comme le charbon, pétrole, l'uranium.

Dans le but de développer cette source d'énergie, la recherche de nouveau matériaux -capables d'augmenter le rendement des cellules photovoltaïques, de réduire les couts de production et d'élargir le spectre d'absorption des longueurs d'ondes émises par le soleil est un sujet d'actualité. Ainsi, des cellule dites « tandem » ou les multi jonctions ont été imaginées par Conibeer [1] comprenant plusieurs cellules individuelles ayant des gaps différents afin d'absorber plusieurs bandes du spectre solaire.

Ce n'est qu'au 1991 et avec la découverte de la photoluminescence visible du silicium poreux relativement intense avec un rendement quantique d'environ 1000 fois plus que le silicium massif que les recherches se sont multipliées afin d'intégrer le silicium poreux (PSi) dans le domaine de l'optoélectronique [2] [3].

Vu ses propriétés de photoluminescence, le silicium poreux a été utilisé dans plusieurs domaines tels que l'optique intégrée [4], les biocapteurs [4] et les cellules photovoltaïques [5]. Il a été également utilisé comme un substrat pour de nombreuses applications de détections.

L’utilisation du silicium poreux est justifiée par ces propriétés exceptionnelles, notamment sa grande surface spécifique, sa photoluminescence, sa diversité morphologique et structurale ainsi que sa nano-structuration en profondeur [2] [3] [6].

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

L’objectif principale de ce mémoire réalisé est de mettre en relation les propriétés électroniques et optiques du silicium massif et du silicium poreux afin de comprendre les raisons qui font du silicium poreux fortement luminescent.

La variation des propriétés en fonction de la porosité peut être prédite par un calcul ab-initio basé sur la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CASTEP, en utilisant le modèle géométrique de supercellule.

Le présent travail comprend trois chapitres. Dans le premier, nous présentons le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude ; en premier lieu nous expliquons l’effet de l’approximation de Born Oppenheimer (BO) sur l’équation de Schrödinger multi-corps. Ensuite, nous exprimons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l’approche des ondes planes pour l’expansion des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham, l’approche des pseudo-potentiels et les approximations utilisées pour traiter l’énergie d’échange et de corrélation. La deuxième partie de ce chapitre est consacré pour rappeler l’essentielles des propriétés optiques.

Dans le second chapitre, nous décrivons le Silicium poreux, le mécanisme de sa formation et les principales caractéristiques des couches poreuses telles que la morphologie, la porosité, l’épaisseur et la surface spécifique ainsi que leurs différentes applications notamment dans le domaine optoélectronique.

Le troisième chapitre concerne à l’interprétation des résultats obtenus en utilisant la DFT et le code du calcul CASTEP. Il s’agit en deux parties. La première partie est consacrée à la présentation des résultats des propriétés structurales, électroniques et optiques du silicium à l’aide du modèle géométrique bulk, cependant la deuxième partie est présentée les résultats obtenus pour le silicium poreux à l’aide du modèle géométrique supercellule. 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 regroupe les principaux résultats obtenus.

# Chapitre 01

# La théorie de la fonctionnelle de la densité

# 1 Chapitre 01 : La théorie de la fonctionnelle de la densité

## 1.1 Introduction :

Prédire les propriétés physico-chimiques de la matière dans ses formes atomique, liquide et solide d'un système donné à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique est un problème central de la théorie moderne des structures électroniques. Dans ce contexte, nous pouvons généralement adopter trois méthodes principales : La première méthode purement empirique consiste à effectuer des observations et des mesures expérimentales pour obtenir des paramètres qui peuvent décrire les propriétés du système. La seconde est semi-empirique qui nécessite des données ajustées expérimentalement pour une modélisation théorique. Finalement, la méthode ab-initio [7], ou les méthodes du premier principe (first principle), qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger sans utiliser de variables ajustables sur des données expérimentales. Ces méthodes, utilisées dans notre travail, 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 optiques des systèmes les plus complexes et elles peuvent parfois remplacer les expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Dans ce chapitre nous allons décrire brièvement l'équation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer (BO)**,** par la suite nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn (HK) et le système auxiliaire de Kohn-Sham (KS) qui simplifie les calculs de structure électronique en concentrant sur la densité du système électronique au lieu de sa fonction d'onde.

## 1.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

C'est l'équation de base de la mécanique quantique. En 1927 Erwin Schrödinger a construit une équation unifiée valide pour décrire les univers microscopiques appelés mécanique des ondes qui incorporaient la notion physique de quantification. En premier, elle est avancée par Planck et la nature ondulatoire de la matière supposée par Louis de Broglie ensuite elle a été généralisée par Paul Dirac [8].

Cette équation peut décrire l'évolution d'un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ d'un système quantique dans l'espace. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$H|\Psi> = E|\Psi> \qquad (1\text{-}1)$$

E : l'énergie totale du système.

$\Psi = \Psi\left(\vec{r},t\right)$ : la fonction d'onde, où $\vec{r} = x, y, z.$

$\hat{H}$ : l'opérateur d'hamiltonien du système correspond à l'énergie E.

En principe, le traitement des systèmes électroniques dans les solides cristallins peut être déterminé par l'équation de Schrödinger où l'évolution de Ψ du système présente une seule phase qui est négligeable dans les calculs des paramètres physiques, ce qui ramène à considérer que l'équation de Schrödinger est indépendante du temps :

$$H\Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right) = E\ \Psi\left(\vec{r},\vec{R}\right) \tag{1-2}$$

Où, $\vec{r}$ et $\vec{R}$ désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement, H est l'Hamiltonien du système. Elle est exprimée sous sa forme exacte suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \tag{1-3}$$

Où :

$$T_e = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2 \nabla_i^{\ 2}}{2m_e}$$

$$T_N = -\sum_{A=1}^{N} \frac{\hbar^2 \nabla_A^{\ 2}}{2M_A}$$

$$V_{e-e} = -\sum_{i>1}^{n}\sum_{j>1}^{n} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$$

$$V_{N-N} = \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N} \frac{Z_A Z_B}{\left|\vec{R}_B - \vec{R}_A\right|}$$

$$V_{e-N} = -\sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|}$$

Avec :

$T_e$ : l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$ : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$ : l'énergie d'interaction entre les électrons.

$V_{N-N}$ : l'énergie d'interaction entre les noyaux.

$V_{e-N}$ : l'énergie d'interaction entre noyau-électron

Et :

$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ : le laplacien en coordonnée cartésienne.

$\hbar$ : constant de Planck (h/ 2π).

M : la masse du noyau.

m : la masse de l'électron.

i, j : désignent les électrons.

A, B : désignent les noyaux.

Malgré l'importance de la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, il y aura des difficultés pour la résoudre. La difficulté principale de calcul provient de la nature de la fonction d'onde qui dépend de toute les cordonnées spatiaux et de spin de toutes les particules, ceci exige des approximations sur l'hamiltonien et sur la fonction d'onde électronique afin de réduire au maximum le nombre de degrés de liberté.

## 1.3 Approximation de Born Oppenheimer :

D'après la formule de l'Hamiltonien (1-3) les termes des interactions colombiennes entre les électrons, les noyaux et noyaux-électrons et le nombre élevé de degrés de liberté rendent la résolution de l'équation de Schrödinger très difficile, sauf pour le cas d'un système mono-électronique (les hydrogénoïdes).

M. Born et R. Oppenheimer sont les premiers qui ont travaillé afin de simplifier la complexité de l'équation de Schrödinger [9]. Cet effort a été fait en 1927 et conduit à proposer une approche connue sous le nom d'approximation adiabatique de Born- Oppenheimer (BO), qui est alors devenu ensuite la base de la plupart des calculs en physique des matériaux jusqu'à ce jour.

Dans cette hypothèse les noyaux sont supposés plus lourds que les électrons, par la suite les noyaux bougent lentement contrairement aux électrons ce qui permet de séparer le mouvement des électrons au mouvement des noyaux et de supposer que l'énergie cinétique des noyaux est égale à zéro et son énergie potentielle est constante. De plus, le terme décrivant le potentiel d'interaction électron-noyaux peut être assimilé à un potentiel extérieur externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e\text{-}N}=V_{ext}$).

L'expression de la fonction d'onde à multi-corps du système devient donc sous forme d'un produit de fonction d'onde électronique et de fonction d'onde nucléaire, comme suivant :

$$\Psi\left(\vec{R}_A \ldots \vec{R}_N, \vec{r}_i \ldots \vec{r}_n\right) = \Phi(\vec{R}_A \ldots \vec{R}_N)\varphi(\vec{r}_i \ldots \vec{r}_n) \qquad (1\text{-}4)$$

Où, $\varphi\left(\vec{r}_i \ldots \vec{r}_n\right)$ dépend explicitement des coordonnées électroniques de n électrons (3n coordonnées spatiaux plus n coordonnées de spin pour décrire les électrons). Et $\Phi\left(\vec{R}_A \ldots \vec{R}_N\right)$ dépend explicitement aux coordonnées nucléaires (3N coordonnées spatiales) pour décrire les noyaux. Par conséquent, l'Hamiltonien est séparé en une contribution électronique $H_e$ et une contribution nucléaire $H_n$:

$$H_e\varphi\left(\vec{r}_i \ldots \vec{r}_n\right) = E_e\varphi\left(\vec{r}_i \ldots \vec{r}_n\right) \qquad (1\text{-}5)$$

Et :

$$H_{nucl}\Phi(\vec{R}_A \ldots \vec{R}_N) = E_{nucl}\Phi(\vec{R}_A \ldots \vec{R}_N) \qquad (1\text{-}6)$$

Où :

$$H_e = -\sum \frac{\hbar\vec{\nabla}_i}{2m} + \sum_{i=1}\sum_{j>i} \frac{-e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N} \frac{-ez_A}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_A\right|} \qquad (1\text{-}7)$$

Et :

$$H_{nucl} = -\sum \frac{\hbar\vec{\nabla}_A}{2M} + \sum_{A}\sum_{B>A} \frac{-z_A z_B}{\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|} \qquad (1\text{-}8)$$

Par ailleurs l'équation (1-5) est l'équation de Schrödinger électronique qui décrit les mouvements des électrons dans le champ électrostatique criés par les noyaux fixes. La résolution de cette équation est toujours difficile malgré cette simplification à cause de la complexité des mouvements électroniques et des interactions qui la régissent.

Malgré que l'approximation de BO puisse donner une forme simple à l'équation de Schrödinger, mais elle n'est valable que dans le cas où le mouvement des électrons est indépendant au mouvement des noyaux, donc il nécessite de faire d'autre approximation afin de prendre en considération les couplages non adiabatiques du hamiltonien des systèmes pour résoudre l'équation de Schrödinger : ceci le point de départ de la DFT.

## 1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité périodique (DFT):

Au cours des dernières décennies, la théorie fonctionnelle de la densité a été la plus réussie et la plus utilisée en physique de la matière condensée et en chimie quantique pour décrire les propriétés des systèmes solides, quels que soient des bulk (massif) ou des matériaux complexes tels que les interfaces et nanoparticules. L'idée principale de la DFT est de décrire un système de plusieurs corps interactifs en mettant sa densité électronique comme une quantité de base pour les calculs au lieu de sa fonction d'onde multiélectronique, son importance est de réduire les 4n degrés de liberté du système de n corps à seulement trois coordonnées spatiaux.

Historiquement, la théorie de la fonctionnelle de la densité réside dans le développement fait en 1920 de la théorie de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [10] des gaz d'électrons libres. Elle a connu des améliorations au milieu de 1960 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham qui ont fondé le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

L'idée de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique (qui dépend de 3n variables) par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (qui dépend de trois variables x, y et z) en tant que quantité de base pour les calculs.

$$\rho(\vec{r}) = N\int.....\int\left|\Psi(x_1, x_2, ....x_N)\right|^2 dx_1, dx_2....dx_N \qquad (1\text{-}9)$$

Où, la densité électronique $\rho\left(\vec{r}\right)$ est la probabilité de trouver l'un des n électrons dans un élément de volume. Elle est mesurable expérimentalement, et elle satisfait à la condition de normalisation et de finitude :

$$\begin{cases}\rho\left(\vec{r}\to\infty\right)=0\\ \int\rho\left(\vec{r}\right)d\vec{r}=n\end{cases} \qquad (1\text{-}10)$$

Avec n est le nombre des électrons.

## 1.5 L'approximation de Hohenberg et Kohn (HK) :

Pierre Hohenberg et Walter Kohn (HK) sont avérés en 1964 que la DFT est une théorie exacte des systèmes à plusieurs corps. Ils proposent d'utiliser la densité électronique pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système suivant deux théorèmes qui sont considérés comme la base de la DFT [11].

### 1.5.1 Théorème 1 (HK1) :

L'énonce du premier Théorème est comme suivant : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho_0(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}$ donné ».

Hohenberg et Kohn confirment la preuve de cet aperçu. Ils ont trouvé qu'il n'y a pas deux potentiels externes peuvent donner la même densité d'état $\rho_0(\vec{r})$, c'est-à-dire que la densité d'état fondamental détermine le potentiel externe ceci implique qu'il y a une bijection entre $V_{ext}(\vec{r})$ et $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\rho_0(\vec{r}) \longleftrightarrow V_{ext}(\vec{r}) \qquad (1\text{-}11)$$

Par conséquent, toutes les propriétés du système de particules en interaction sont déterminées par la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental et l'énergie totale de l'état fondamental, E est une fonctionnelle unique de la densité exprimée par [11]:

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} + V_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\,d\vec{r} \qquad (1\text{-}12)$$

Cette fonctionnelle est indépendante du potentiel externe et elle prend en compte tous les effets interélectroniques, par la suite la connaissance de $F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right]$ permet d'étudier tous les systèmes à plusieurs particules ; mais malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle n'est pas déterminée exactement et reste inconnue, car les expressions de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation ne sont pas déterminées exactement.

### 1.5.2 Théorème 2 (HK2) :

Théorème 2 : « La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0$ ».

Dans ce second théorème, l'énergie $E\left[\rho(\vec{r})\right]$ est déterminée par un principe variationnel ou l'énergie de l'état fondamental d'un système est minimale et la densité est celle de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ :

$$\left[\frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi}\right]_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \qquad (1\text{-}13)$$

$$E\left[\rho_0\left(\vec{r}\right)\right] = Min\left\{E\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]\right\} \quad (1\text{-}14)$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn confirment l'existence d'une fonctionnelle $F_{HK}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$, mais ils n'ont pas trouvé une formule analytique exprimant cette fonctionnelle.

## 1.6 L'approximation de Kohn et Sham :

En 1964 Lu Jeu Sham et Walter Kohn [12] ont proposé une résolution de la fonctionnelle $F_{HK}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$, en remplaçant le système réel composé de n particules interagissant entre eux, par un problème à n particules fictives indépendantes et en interaction avec un potentiel extérieur $V_{ext}$. La densité électronique est la même dans les deux systèmes réel et fictif [7].

L'énergie totale du système réel de Kohn-Sham est exprimée en fonction de la densité électronique en se basant sur les expressions connues du système fictif comme suit :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = T_0\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{e-e}^{classique}\left[\rho(\vec{r})\right] + V_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1\text{-}15)$$

On note que :

- $T_0\left[\rho(\vec{r})\right]$ : désigne l'énergie cinétique des particules non-interagissant.
- $V_{e-e}^{classique}\left[\rho(\vec{r})\right]$ : désigne la contribution colombienne d'un système classique dite l'énergie de Hartree.
- $E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]$ : désigne la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle contient les contributions de la partie non classique de l'énergie cinétique et de l'interaction électron-électron.

.

$$E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] = \left[T\left[\rho(\vec{r})\right] - T_0\left[\rho(\vec{r})\right]\right] + \left[V_{e-e}\left[\rho(\vec{r})\right] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} d\vec{r}d\vec{r}'\right] \quad (1\text{-}16)$$

Chaque électron est représenté par une fonction d'onde mono-particules $\Psi_i\left(\vec{r}\right)$ possède une énergie $\varepsilon_i$ et baigne dans un potentiel externe effectif noté $V_{eff}$, tout ça est résumé dans l'expression au-dessous :

$$(H_{KS}\left(\vec{r}\right) - \varepsilon_i)\Psi_i\left(\vec{r}\right) = 0 \quad (1\text{-}17)$$

Où $H_{KS}$ représente l'Hamiltonien de Kohn et Sham déterminé par :

$$H_{KS}\left(\vec{r}\right) = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\left(\vec{r}\right) \quad (1\text{-}18)$$

Dans laquelle le potentiel effectif $V_{eff}$ comprend à la fois le potentiel de Hartree $V_H$ qui exprime l'interaction électrostatique classique entre les électrons, le potentiel externe $V_{ext}$ présente le champ coulombien crée par les noyaux sur les électrons et le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}$ qui inclut tous les effets non classiques à plusieurs corps.

$$V_{eff}\left(\vec{r}\right)=V_{ext}[\ \rho\left(\vec{r}\right)\ ]+V_{e-e}^{classique}[\ \rho\left(\vec{r}\right)\ ]+V_{xc}[\ \rho\left(\vec{r}\right)\ ] \qquad (1\text{-}19)$$

Où :

$$V_{ext}=\rho\left(\vec{r}\right)V\left(\vec{r}\right)d\vec{r} \quad 1\text{-}20)$$

$$V_{XC}\left(\vec{r}\right)=\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho\left(\vec{r}\right)} \qquad (1\text{-}21)$$

Sans oublier que toutes les interactions de n électrons étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique de tous les électrons du système, cette dernière est donnée comme suit :

$$\rho\left(\vec{r}\right)=\sum_{i=1}^{N}\left|\Psi_i\left(\vec{r}\right)\right|^2 \qquad (1\text{-}22)$$

Une fois que les formules des équations de Kohn et Sham mise en prît, la description de l'état du système se fait en résolvant ces équations ; mais pas de toute cette facilité apparente, car le calcul analytique est plus compliqué lorsque les termes d'échange et corrélation restent encore inconnus.

## 1.7 Le cycle d'auto-cohérence (SCF) :

Vu le besoin de maitre l'équation de Kohn et Sham en marche, il nécessite de trouver les solutions de l'ensemble des équations mono-électroniques de Kohn-Sham, Ces solutions s'obtiendront numériquement suivant un processus itératif en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (Self-consistent field)[12], illustré par un organigramme au-dessous (Figure 1-1).

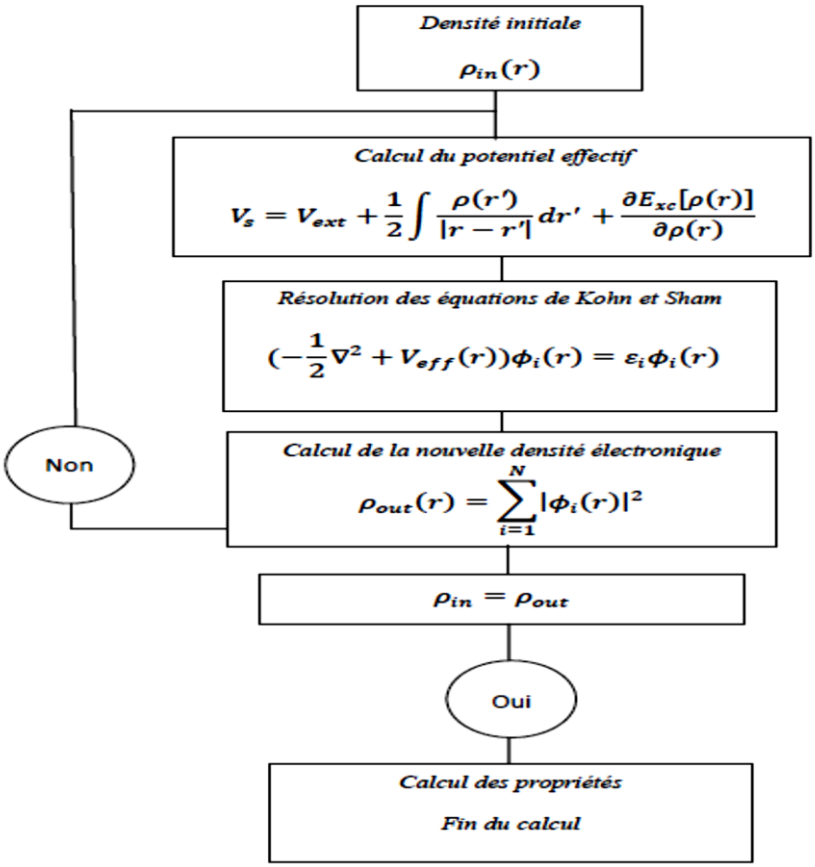



Figure 1-1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham [12].

Le schéma de Kohn et Sham pose un défaut majeur dans le cas où la fonctionnelle d'échange et de corrélation est inconnue, il est donc nécessaire d'utiliser des approximations pour traiter les différents thermes intervenants dans le potentiel de Kohn Sham. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogène c-à-d la densité varie lentement en fonction de position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité, mais aussi de ses dérivées, puis les fonctionnelles hybrides.

## 1.8 Approximations de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation :

### 1.8.1 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

La LDA est la première approximation pour exprimer l'énergie échange-corrélation, proposé par Kohn et Sham, dans laquelle ils ont considéré le système électronique non homogène comme étant

localement homogène, Cela rend la densité $\rho(\vec{r})$ qui varie assez lentement localement homogène [14] [15].

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peuvent être exprimée comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{homo}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \qquad (1\text{-}23)$$

$$= \int \rho(\vec{r})\left[\varepsilon_X^{homo}\left[\rho(\vec{r})\right] + \varepsilon_C^{homo}\left[\rho(\vec{r})\right]\right]d\vec{r}$$

$$= E_X^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_C^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]$$

Où :

$\varepsilon_{XC}^{homo}\left[\rho(\vec{r})\right]$ : la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante.

$\varepsilon_X^{homo}\left[\rho(\vec{r})\right]$ : la fonctionnelle d'énergie d'échange, elle peut déterminer analytiquement par la formule de Dirac :

$$\varepsilon_X^{homo}\left[\rho(\vec{r})\right] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(\vec{r})^{1/3} \qquad (1\text{-}24)$$

$\varepsilon_C^{homo}\left[\rho(\vec{r})\right]$ : la fonctionnelle d'énergie de corrélation, elle n'est pas définie analytiquement qu'à travers des méthodes numériques de simulation de type Monte Carlo. Des valeurs précises sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder en 1980. Et ensuite paramétrée en différente forme.

La LDA est mieux accordée aux systèmes homogènes, mais souvent elle est insuffisante pour les systèmes dont la densité varie dans l'espace d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations qui prennent en compte cette variation [16].

### 1.8.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le premier essai au-delà de la LDA était la suggestion d'exploiter non seulement les résultats de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en un point donné $\vec{r}$ , mais également maitre en compte les informations sur son gradient $\vec{\nabla}_\rho$ afin de tenir en considération la non-homogénéité de la densité. Cette proposition est dite approximation du gradient généralisé : GGA. En fait, elle est née en raison d'apporter des améliorations au terme d'échange et de corrélation de la LDA.

De façon générale, la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation de GGA s'exprime :

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})\right]d\vec{r} \qquad (1\text{-}25)$$

La fonctionnelle (1-25)a subi plusieurs corrections résultant de plusieurs recherches, les plus connus sont celle de Becke (notées B86) et Perdew (P86) [17], la PBE96 de Perdew-Burke-Ernzerhof [15] , et Perdew avec Wang (PW86 et PW91)[18]. Pratiquement, les termes d'échange et de corrélation sont traités séparément comme étant dans la LDA :

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho,\vec{\nabla}\rho\right]=E_{X}^{GGA}\left[\rho,\vec{\nabla}\rho\right]+E_{C}^{GGA}\left[\rho,\vec{\nabla}\rho\right] \qquad (1\text{-}26)$$

Où, le premier terme est le terme d'échange de la GGA est celui qui a connu plus d'attentions, contrairement à la LDA, il est possible de calculer cette valeur analytiquement de même méthode que la LDA en ajoutant un facteur d'amélioration lié explicitement au gradient, et le deuxième terme est le terme de corrélation, il est aussi possible de déterminer.

### 1.8.2.1 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) :

Dans la présente mémoire, l'expression utilisée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation de GGA est la version PBE96, qui est développée en 1996 par Perdew et al, alors les termes sont déduits comme suivant :

Le terme d'échange :

$$E_{X}^{PBE}=\int\rho(\vec{r})\varepsilon_{X}^{PBE}\left[\rho(\vec{r})\right]F_{X}(s)d\vec{r} \qquad (1\text{-}27)$$

Avec, le facteur d'amélioration :

$$F_{X}(s)=1+\kappa-\frac{\kappa}{1+bs^{2}/\kappa} \qquad (1\text{-}28)$$

Où :

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

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

Le terme de corrélation :

$$E_{C}^{PBE}=\int\rho(\vec{r})\left[\varepsilon_{C}^{LDA}+H(\vec{r}_{s},t)\right]d\vec{r} \qquad (1\text{-}29)$$

Où, le facteur de correction est :

$$H\left(\vec{r}_s,t\right)=\gamma\log\left(1+\frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right) \qquad (1\text{-}30)$$

Avec :

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

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

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

Généralement la GGA a amélioré les résultats de la LDA. Elle donne de bons résultats dans la prédiction de la longueur des liaisons et des énergies de cohésion des systèmes cristallins, etc., 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 [15].

Ces inconvénients ont conduit à proposer d'autres approximations que la LDA et la GGA ; telle que les fonctionnelles hybrides.

### 1.8.3 Méthode hybride :

Les méthodes hybrides basées sur une combinaison linéaire des différentes fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hartree-Fock, de la LDA et de la GGA, ce qui conduit à l'expression suivant de l'échange-corrélation [17]:

$$E_{xc}^{hyb}=E_{xc}^{DFT}+a_0\left(E_x^{exact}-E_x^{DFT}\right) \qquad (1\text{-}31)$$

Il existe plusieurs fonctionnelles hybrides, les plus populaires sont : B3LYP, PBE0 et HSE.

## 1.9 Théorème de Bloch et base d'onde plane (PW) :

Dans un solide cristallin parfait et à 0K, les atomes sont disposés de manière régulière selon une structure ordonnée périodique et infinie, répétés dans toutes les directions de l'espace. De ce fait le potentiel extérieur $V(\vec{r})$ agissant sur les électrons sera également périodique avec la fonction d'onde ayant la même périodicité [19]. Le potentiel est exprimé par :

$$V(\vec{r}+\vec{R})=V(\vec{r}) \qquad (1\text{-}32)$$

Avec :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_2\vec{a}_2 \qquad \forall n_i \in \mathbb{Z}, i \in \{1,2,3\}. \qquad (1\text{-}33)$$

Où : $\vec{R}$ est le vecteur de translation direct de réseau de Bravais, $\vec{a}_i$ sont les trois vecteurs primitifs i ∈ {1,2,3}.[19]

Tenant compte la périodicité du système,1928, Bloch [20] a établi que le système périodique et invariant par symétrie de translation. La fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham est alors transformée en un produit d'une onde plane $\phi_i$ et d'une fonction périodique $\varphi_i$ ayant la même périodicité que le réseau cristallin [21] :

$$\phi_i\left(\vec{r}\right) = \varphi_i\left(\vec{r}\right)e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (1\text{-}34)$$

Avec $$\varphi_i\left(\vec{r}\right) = \varphi_i\left(\vec{r}+\vec{R}\right) \qquad (1\text{-}35)$$

À l'aide de la transformation de Fourier, la fonction périodique devient :

$$\varphi_i\left(\vec{r}\right) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i\vec{G}\vec{r}} \qquad (1\text{-}36)$$

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

La fonction d'onde, s'écrit donc sous forme d'ondes planes :

$$\phi_i\left(\vec{r}\right) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}}\, e^{i\left(\vec{k}+\vec{G}\right).\vec{r}} \qquad (1\text{-}37)$$

L'utilisation de l'expression (1-37) dans l'équation de Kohn-Sham conduit à résoudre, pour chacun des vecteurs $\vec{k}$ , un système d'équations de la forme suivante :

$$\sum_{G'}\left[\frac{\hbar^2}{2.m}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{G\cdot G'} + v_{ext}(\vec{G}-\vec{G}') + v_H(\vec{G}-\vec{G}') + v_{xc}(\vec{G}-\vec{G}')\right]C_{i,k+G'} = \varepsilon_i C_{i,k+G'}. \qquad (1\text{-}38)$$

$\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'espace réciproque propre à la première zone de Brillouin, les potentiels $V_{ext}(G — G')$, $V_H(G — G')$ et $V_{xc}(G — G')$ décrit respectivement les transformées de Fourier des potentiels externe, de Hartree, et d'échange et de corrélation [22].

En pratique, La résolution des équations de Kohn et Sham dans le système périodique nécessite deux considérations : la première considération stipule de choisir un ensemble discret de point-k spéciaux obtenus par différentes méthodes d'échantillonnage tels que les méthodes de Chadi et Cohen [23] ou d'Evarestov et Smirnov [16] ou celle de Monkhorst et Pack [24], C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans nos calculs est qui permet d'obtenir une grille uniforme de points-k et de

dimension choisie prenant en considération la symétrie du système. Plus la grille choisie est grande, plus le nombre de points k est élevé.

La deuxième considération consiste à limiter le nombre d'onde plane infinie en un nombre fini, ce nombre est dit l'énergie de coupure notée $E_{cutoff}$, donnée par :

$$E_{cutoff} = \frac{\hbar^2 . \left|\vec{G} + \vec{k}\right|^2}{2.m_e} \qquad (1\text{-}39)$$

Les ondes planes sont basés sur un ensemble complet de fonction d'onde en chaque point k. Suit de théorème de Bloch, pour bien représenter la fonction d'onde, seuls les vecteurs d'onde $\vec{G} + \vec{k}$ ayant une énergie cinétique inférieure à une énergie de coupure particulière $E_{cutoff}$ sont plus important que ceux des ondes plane avec une grande énergie [22]. Dont les vecteurs d'onde vérifiée :

$$\frac{\hbar^2}{2.m_e} \left|\vec{k} + \vec{G}\right|^2 \leq E_{cutoff} \qquad (1\text{-}40)$$

La taille des ondes planes est déterminée par le choix de l'énergie de coupure [22]. La limitation de la base d'onde plane apportera des erreurs dans le calculés de l'énergie total du système et qui peut être réduit par l'augmentation de l'énergie de coupure $E_{cutoff}$ jusqu'à une précision donnée. En pratique, $E_{cutoff}$ doit être optimisée et converger d'une manière auto-cohérente jusqu'à la convergence de l'énergie totale. Par conséquent, le nombre d'ondes planes ne constituera pas une erreur importante dans l'évolution de l'énergie totale.

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

## 1.10 Approximation des pseudo-potentiels (PP) :

L'approximation des pseudo-potentiels basé sur l'hypothèse que la majorité des propriétés physique est chimique des systèmes électroniques dépend essentiellement des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur. Les liaisons chimiques des atomes est dû principalement aux électrons de valence cependant que les électrons de cœurs ne participent pas en liaisons et peuvent être ignorées dans la plupart des cas. Le calcul de structure électronique consiste à remplacer les électrons de cœurs et le fort potentiel colombien crée par les électrons-noyau fortement liés, par un

potentiel effectif plus doux qui agit sur les électrons de valence et supprime les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde, c'est l'approximation du cœur gelé.
En pratique, les fonctions d'onde de valence sont également remplacées par des fonctions pseudo-onde à l'intérieure de la région du cœur $(0 < r < r_c)$ définissant une sphère de rayon de coupure $r_c$, comme montre la Figure 1-2. Au-delà du rayon de coupure $r \geq r_c$ ,les pseudo-potentiel sont également construits, de telle sorte que le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doit être égale au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence.

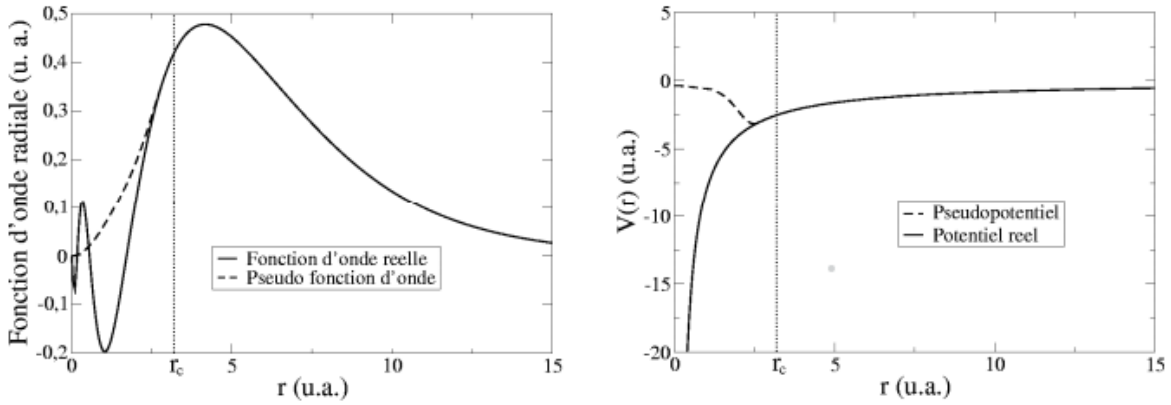



Figure 1-2:Exemple de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel. Les courbes coïncident parfaitement au-delà du rayon de coupure ($r_c$ = 3,**2 u.a)** [25]**.**

L'approximation des pseudo-potentiels permet donc de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans le calcul, ce qui décroît significativement la taille de la base d'onde plane nécessaire à la description des ondes plane du solide, et donc le temps d'exécutions plus court. Pour développer les pseudo-fonctions, les méthodes de construction des pseudo-potentiels peuvent diviser en deux catégories selon la base utilisée : les méthodes à norme conservée établie par Hamman et al [26] et les méthodes ultra doux proposées par Vanderbilt [27]. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme du pseudo-potentiels ultra doux fourni par le code CASTEP qui sera le sujet de la section suivante, dans cette approche les pseudo-fonctions d'onde sont plus doux dans la région du cœur avec un rayon de coupure réduit et donc une énergie de coupure inférieure par rapport à ceux à norme conservée, ce qui lui confère un avantage pour l'étude des éléments avec des orbitales localisées.

### 1.10.1 Pseudo-potentiel Ultra-doux :

En 1990, une nouvelle classe des pseudo-potentiels a été construite par Vanderbilt [27], dans lesquels les pseudo-fonctions d'onde sont beaucoup plus douces dans la région du cœur à celle du pseudo-potentiel à norme conservé. L'approche pseudo-potentiel Ultra-doux consiste à réduire

fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en utilisant un rayon de coupure plus grand.

Le grand avantage des pseudo-potentiels Ultra-doux est leurs convergences extrêmement rapides en fonction de l'énergie de coupure, et donc un temps de calcul extrêmement réduit.

## 1.11 Le code CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [28], c'est un programme de simulation quantique, développé en1998 par Payne, ce code sert à calculer les propriétés des matériaux à partir du premier principe dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour une large gamme de matériaux (isolans, métaux, semi-conducteurs). Dans ce programme les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes et pseudo- potentiel [29] (PW-PP), qui sont définies à l'aide des conditions aux limites périodiques et le théorème de Bloch. Le potentiel électrons-noyaux est évalué à partie de pseudo-potentiels ab-initio à norme conservée et ultradoux. Les intégrales portant sur les états occupés de chaque point de la zone de Brillouin sont effectuées avec une grille de points k de taille finie par la méthode de Monkhorst et Pack.

La fonctionnelle d'échange et corrélation dans les interactions électron-électrons sont traité soit dans l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans le code CASTEP pour simuler les fonctions d'onde de l'état fondamental et la densité, deux algorithmes SCF (Self-consistent) sont également implémentés: Density Mixing (DM) et All bands EDFT [30].

CASTEP présente des avantages dans : la facilité de calcul des forces et du stress, le bon contrôle de la convergence en respectant tous les paramètres de calcul utilisés, la possibilité de gagner et d'économiser le temps de calcul en traitant que les électrons de valence.

## 1.12 Propriétés optiques :

Dans les solides, les propriétés optiques offrent une opportunité unique pour l'étude des structures électronique et elles donnent également des informations sur la structure des bandes, ces propriétés, produites par l'effet de l'interaction des rayonnements électromagnétique avec les électrons de la matière par différentes manières : l'absorption, la réflexion, la transmission, l'émission et la diffusion. Les propriétés optiques peuvent être décrites par diverses fonctions optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la réflectivité, la fonction de perte optique et la conductivité.

### 1.12.1 La fonction diélectrique complexe :

La fonction diélectrique complexe c'est l'une des fonctions optiques principales qui permet de décrire les excitations et les transitions électroniques des semi-conducteurs interagissent avec des photons. Il peut être exprimé par [31] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{1-41}$$

Où $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique, elle comprend toutes les transitions interbandes des états occupés (bande de valence) vers les états inoccupés (bande de conduction) :

$$\varepsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2}\sum_{n,n'}\int \langle n|p_\alpha|n'\rangle\langle n'|p_\beta|n\rangle W_n\left(1-W_{n'}\right)\delta\left(E_{n'}-E_n-\hbar\omega\right)d^3k \tag{1-42}$$

Dont $W_n$ et $W_{n'}$ sont les fonctions de distribution de Fermi centrée en En et en $E_{n'}$ respectivement, $\langle n|p_\alpha|n'\rangle\langle n'|p_\beta|n\rangle$ sont les éléments de la matrice dipolaire entre les états d'énergie $E_n$ et $E_{n'}$.

$\varepsilon_1(\omega)$ de l'équation (1-41 présente la partie réelle de la fonction diélectrique, peut être calculé par intégration de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisons la transformation de Kramers-Kronig [31]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'-\omega^2}d\omega' \tag{1-43}$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale.

### 1.12.2 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction N, est un paramètre essentiel en physique des semi-conducteur, l'indice de réfraction d'un matériau est la mesure de la transparence aux ondes électromagnétiques incidence [32]. L'indice de réfraction représente une partie réelle correspond à l'indice de réfraction $n(\omega)$ et une partie imaginaire dite coefficient d'extinction $k(\omega)$ :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \tag{1-44}$$

L'indice de réfraction peut lier à la fonction diélectrique par :

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} \tag{1-45}$$

Les deux parties $n(\omega)$ et $k(\omega)$ peuvent être exprimé par :

$$n(\omega)=\left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2}+\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (1\text{-}46)$$

$$k(\omega)=\left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2}(\omega)}{2}-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (1\text{-}47)$$

### 1.12.3 L'absorption :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ d'un matériau décrit l'énergie de l'onde dispersée par unité de volume lors de la propagation [33][34], le coefficient d'absorption est exprimé en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega)=\frac{2k\omega}{c} \quad (1\text{-}48)$$

En particulier, le coefficient d'absorption dépend de l'intensité transmise $I$ et de l'intensité incidente $I_0$ :

$$I=I_0e^{(-2\pi\alpha x)} \quad (1\text{-}49)$$

### 1.12.4 La réflectivité :

La réflectivité $R$ désigne la lumière réfléchie sur la surface d'un matériau, celui-ci explique les couleurs des métaux, la réflectivité obéit aux lois de Snell-Descartes par :

$$R=\left|\frac{1-N}{1+N}\right|=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n-1)+k^2} \quad (1\text{-}50)$$

# Chapitre 02

# Silicium poreux

# 2 Chapitre 2 : Silicium poreux

## 2.1 Introduction :

Depuis la découverte accidentelle du silicium poreux (PSi), le PSi a suscité beaucoup d'intérêt en raison de sa large gamme d'applications tel que la microélectronique, l'optoélectronique [35], les capteurs voltampérométriques [36], les batteries [37][38], les cellules solaires [39], la détection thermique [40] et les dispositifs biomédicaux [41]. Ce matériau a une structure de surface différente que le silicium massif, il présente des pores à sa surface à l'échelle nanométrique [42], par conséquent il a des propriétés physiques différentes telles que la photoluminescence. Dans ce chapitre nous allons faire quelques rappels sur le silicium poreux et nous allons passer en revue les résultats disponibles dans la littérature concernant la formation du silicium poreux et leurs caractéristiques.

## 2.2 L'historique :

Le silicium poreux a été découvert pour la première fois au milieu des années 1950 par Arthur Jr avec Inge-borg Uhlir [43] et Turner [44] quand ces deux chercheurs ont discuté initialement les propriétés des barrières électrolyte-semiconducteur pour localiser la gravure électrolytique du germanium et du silicium en utilisant de nouvelles techniques de polissage des surfaces [9][10], ils ont accidentellement fabriqué le premier film de silicium poreux. Malheureusement, leur découverte a été négligée à la fin des années 1980 [45], mais en 1990 Canham a recommencé l'étude du silicium poreux [46], lorsqu'il a été démontré que le PSi présente des caractéristiques optiques excellentes comme l'effet de photoluminescence et de confinement quantique et qu'il fournit une bande interdite directe large et également une grande surface [47].

## 2.3 Mécanisme de formation du silicium poreux :

Le procédé de fabrication du silicium poreux se fait par plusieurs méthodes déférentes qui ont été développées au cours des ans comme la gravure ionique réactive [48], le traitement laser [49], Prosses FFC-Cambridge [50], Oxydo-réduction chimique [51], la gravure électrochimique HF [52], la gravure par taches [53], la gravure chimique assistée par métal [54]. De nos jours la gravure électrochimique autrement dit l'anodisation électrochimique décrite par Uhlir [43] et Turner [44] est la plus courante pour créer des pores sur la surface du silicium, car à l'époque ce processus de fabrication mécanique des pores était le premier qui avait créé un défaut dans le substrat semi-conducteur en silicium, par la suite sa performance électrique était réduite directement [43]–[45].

## 2.4 L'anodisation électrochimique :

Nous allons citer un exemple du procédé électrochimique qui a été décrit pour la première fois par Uhlir [43] et Turner [44] c'est l'électropolissage, car cette technique est moins coûteuse et facile à mettre en œuvre [55]. Cette technique est réalisée dans une cellule d'anodisation usinée en téflon et la dissolution peut être effectuée soit à courant constant (mode galvanostatique), soit à tension constante (mode potentiostatique).

Dans une cellule le substrat Si est utilisé comme anode et une électrode en platine positionnée en face du substrat de silicium joue le rôle de la cathode. Tous les deux sont immergés dans une solution d'électrolyte en acide fluorhydrique (HF) hautement corrosive alimentée par du courant fixe [43] [44] [55] comme il est représenté dans la Figure 2-1.

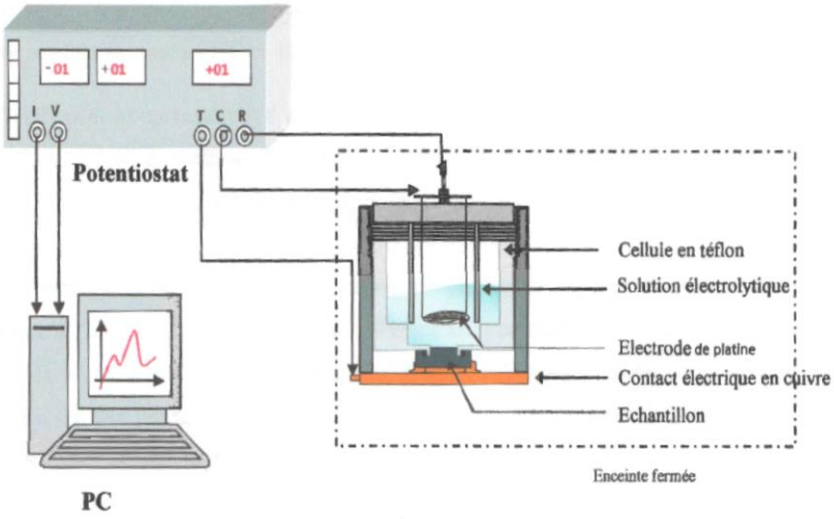



Figure 2-1:Schéma de principe d'un appareil de gravure électrochimique anodique, et l'échantillon résultant composé de silicium massif et d'une couche de PSi[56].

Cette opération peut être affectée par des multiples facteurs tels que le type de silicium : n ou p, la concentration de dopage, la densité du courant, le temps de gravure, l'intensité d'éclairage au cas du silicium de type n, la concentration de HF [56].

D'après les études de Uhlir et Turner le régime d'électropolissage se produit pour des densités élevées et conduit à la formation du film de Si différent du silicium massif obtenu après l'effet de polissage et cela quel que soit le dopage du substrat [45] (Figure 2-2). Par contre la formation du PSI se fait avec des courants plus faibles.

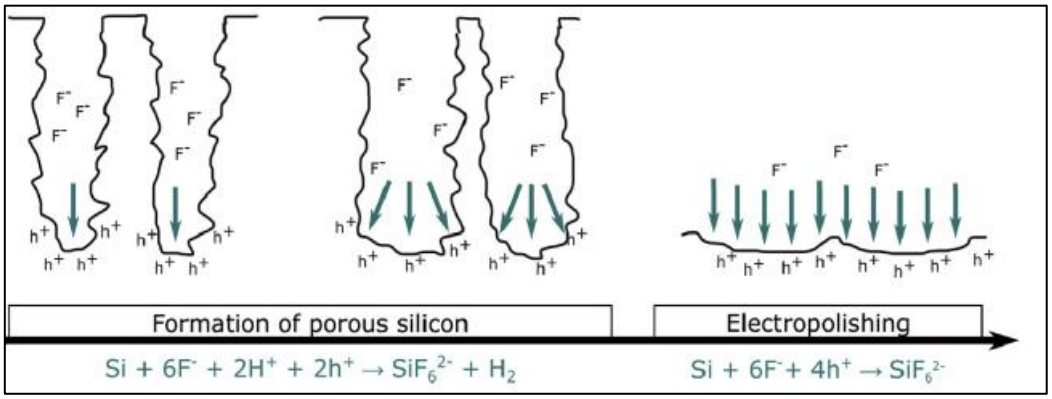



Figure 2-2 : Mécanisme de formation des pores avec des densités de courant croissantes [45].

Ce film ayant une surface de nature poreuse, car il s'agit d'une dissolution localisée et non d'une redéposition en surface, comme il est illustré dans la

Figure 2-3 [57]; cette démonstration est confirmée par de nombreuses études de Memming, Schwandt [52]et enfin par Meek avec Theunissen [58].

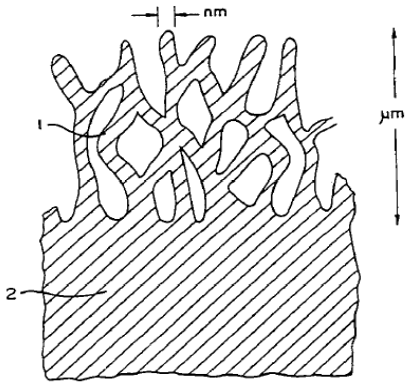



Figure 2-3: Illustration schématique de la structure du silicium poreux (1) : couche poreuse du Si, (2) cristal du Si massif [57]

En ajoutant d'autres conditions électrochimiques qui sont montrées selon les résultats trouvés par Turner puis Memming et Schwandt, ils sont affirmés que la formation du PSi découlé de la compétition entre deux réactions chimiques [44] [52]. Un des modèles supposés pour comprendre le mécanisme de dissolution électrochimique du silicium cristallin dans l'acide fluorhydrique c'est celui proposé par Lehmann et Gösele [59] (Figure 2-4).

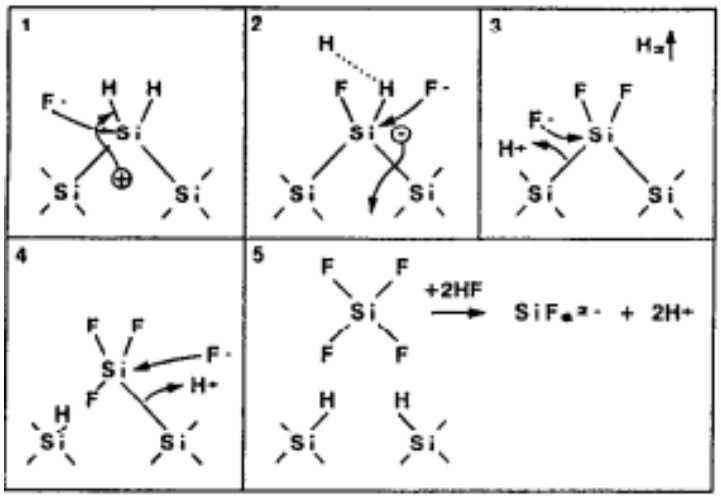



Figure 2-4 : le Mécanisme proposé de la dissolution des électrodes de silicium dans l'acide fluorhydrique (HF) associé à la formation du silicium poreux : (1) - (5) indiquent les étapes de réaction en impliquant F, H, Si [59]

Sachant que la formation de PSi sera réalisée lorsque la réaction est limitée par l'apport de charge de l'électrode et non par la diffusion ionique dans l'électrolyte [57], ainsi que cette formation nécessite d'une surface de silicium recouverte et saturée d'hydrogène soit être pratiquement inerte contre l'attaque de l'acide fluorhydrique par ce qu'il n'y avait pas des trous électroniques ($h^+$) au niveau de l'électrode de silicium, ceci à cause de l'approche de l'électronégativité de H et de Si et que la polarisation induite est faible [57]. Alors que, si un trou ($h^+$) atteint la surface, une attaque nucléophile sur les liaisons Si-H par des ions fluorure peut se produire, il y a alors une possibilité de créer une liaison Si-F suivant l'équation [42] [45] [55]–[60] :

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

À l'effet de la polarisation du F lié, un autre ion $F^-$ peut attaquer et coller pour générer une molécule de $H_2$ et injecter avec un électron dans l'électrode, c'est la deuxième étape [58] [59].

Par ailleurs, en raison de la polarisation induite par les groupes Si-F, la densité électronique est réduite pour les liaisons Si-Si ; en conséquence ces liaisons faibles seront attaquées par HF de sorte que les atomes de surface de silicium restent liés à l'hydrogène et donc la formation de silice, ceci correspond aux étapes 3,4 et 5 suivant [59] :

$$Si + 4H_2O + 4h^+ \rightarrow SiO_2 + 2H_2O + 4H^+$$

Selon les étapes exprimées au-dessus, nous pouvons conclure que les trous sont nécessaires pour le processus de la dissolution électrochimique du Si [61] et la densité du courant appliquée doit être inférieure à une valeur critique dépendant de la concentration de HF, cette dernière condition

implique que les trous peuvent être épuisés à la surface soit par la formation d'une région de charge d'espace ou par augmentation dans la bande interdite en raison du confinement quantique. La première possibilité conduit à des macro- et mésopores, la deuxième possibilité conduit au silicium électroluminescent nanoporeux, tout ça sera décrit en détail ultérieurement [57].

## 2.5 Les caractéristiques des couches du silicium poreuses :

### 2.5.1 Morphologie du silicium poreux :

La morphologie du silicium poreux est définie comme étant la taille et la forme de ses pores [62], ces deux caractéristiques divisent le silicium poreux en trois familles classées suivant le diamètre moyen (d) des trous qui dépend au type et niveau de dopage du substrat (Figure 2-5). Comme il est possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse [61]. Essentiellement, les familles de pores sont :

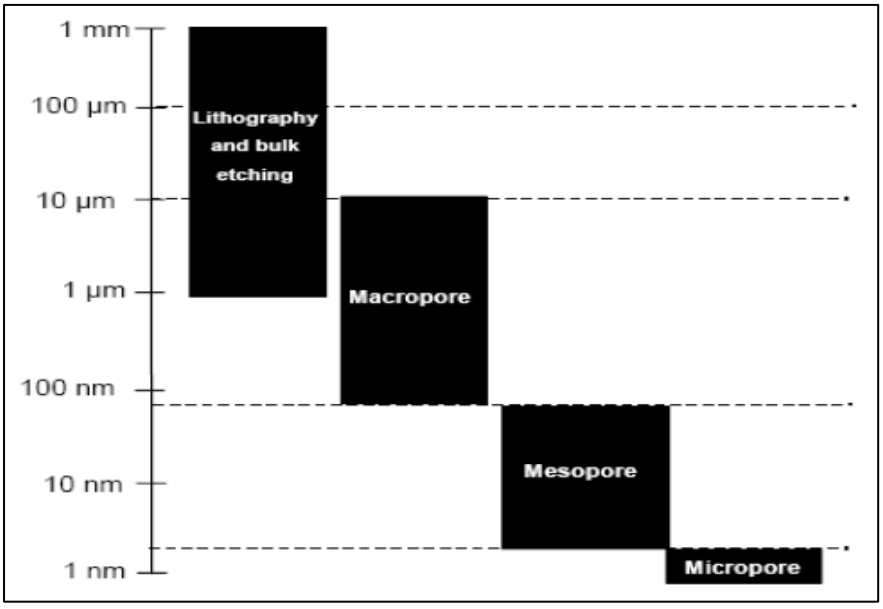



Figure 2-5: Échelle des tailles des réalisations par gravure électrochimique du silicium [59].

#### 2.5.1.1 Le silicium nanoporeux :

Les nanopores ont un diamètre moyen des pores inférieur à 2 nm obtenus à partir des substrats de silicium faiblement dopé P. La structure est homogène et isotrope avec des cavités de forme quasiment sphérique et interconnectée entre elles [45], [61], [62] (Figure 2-6).

.

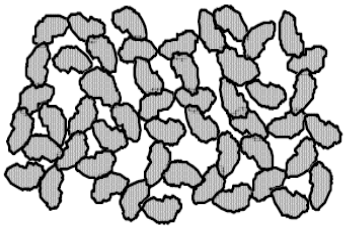


Figure 2-6: Représentation de la structure du silicium nanoporeux [58].

### 2.5.1.2 Le silicium macroporeux :

Nous disons les macropores lorsque le diamètre moyen est supérieur à 50 nm, ils sont fabriqués à partir des substrats dopés négativement n [45], [61] (Figure 2-7).



Figure 2-7: Représentation de la structure du silicium macroporeux [58].

### 2.5.1.3 Le silicium mésoporeux :

Les mésopores sont les structures dont le diamètre moyen des pores est comprise entre 2 et 50 nm. Ils sont construits avec des substrats fortement dopés $p^+$ ou fortement dopés $n^+$ [45], [61] (Figure 2-8).

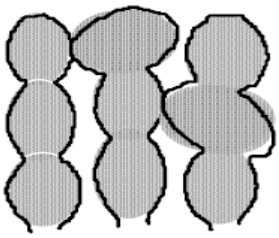


Figure 2-8:Représentation de la structure du silicium mesoporeux [58].

### 2.5.2 La porosité :

Au départ, l'un des paramètres les plus requis est la porosité. Habituellement, la porosité P aide à déterminer les pores par unité de surface et peut-être définir comme le rapport entre le volume vide des pores et le volume total du silicium poreux. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie ou par calcule en connaissant la pesé du substrat de silicium avant (masse m1) et après (masse m2) l'anodisation, une fois la couche poreuse du silicium complètement dissous dans la soude, la masse m3 est devient également connue. L'expression mathématique de la porosité est donnée par [45], [56] :

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \qquad (2\text{-}1)$$

Dans notre travail, la porosité varie de 0 à 40.62%, elle a été calculée à partir du rapport entre le nombre des atomes enlevés et totale de Si en considérant le nombre total des atomes de Si dans la super cellule (2x2x1) est égale à 32 atomes.

Il faut connaitre que le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte HF ont des rôles opposés à la détermination du degré de porosité tel que : pour une concentration d'acide donnée, la porosité augmente quand le courant est grand ; et pour une densité de courant fixe, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte (Figure 2-9).

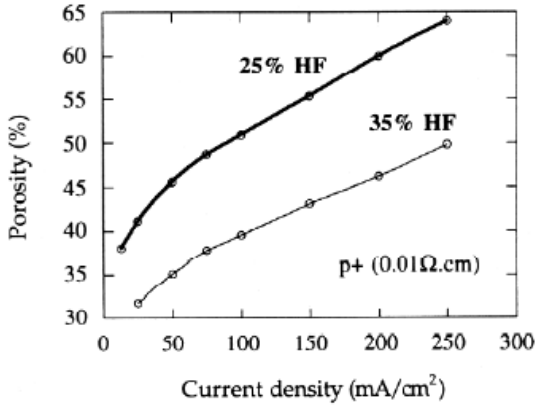



Figure 2-9:Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en HF sur un substrat $p^+$ [63]

### 2.5.3 L'épaisseur :

L'épaisseur de la couche du silicium fabriquée au cours de l'anodisation en courant constant peut être déduite directement à l'aide d'un profilomètre en déterminant avec une pointe, la différence

entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité [62].

Comme nous pouvons le déduire à partir de cette formule :

$$e = \frac{(m1-m3)}{(S\times\rho)} \qquad (2\text{-}2)$$

Où m1 la masse du substrat de silicium avant la formation de la couche poreuse, m3 est la masse du substrat après dissolution dans HF de la couche poreuse. ρ est la masse volumique du Si ($\rho$=2.321g/cm$^3$) et S la surface anodisée du substrat.

Les épaisseurs des couches poreuses du silicium poreux peuvent varier, allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'environs. Elles sont proportionnelles au temps d'anodisation [63] (Figure 2-10).

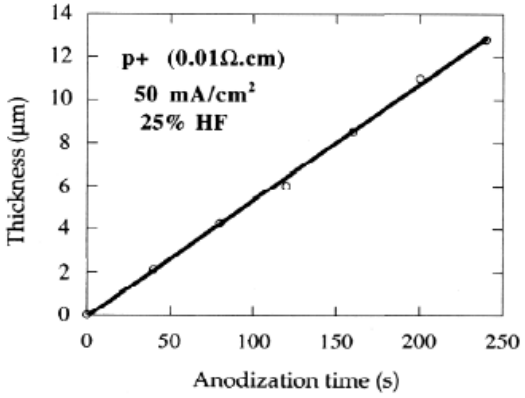



Figure 2-10: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type p+ [63]

### 2.5.4 La surface spécifique :

De fait que la couche est de forme poreuse, une surface interne importante sera apparue. Cette surface est appelée la surface spécifique, elle est exprimée comme un rapport entre la surface développée et le volume de la couche [63].

La Figure 2-11 montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité. Nous rappelons que le silicium poreux présente une surface spécifique très grande [62] qui peut varier de 100 m$^2$/cm$^3$ à 900 m$^2$/cm$^3$.

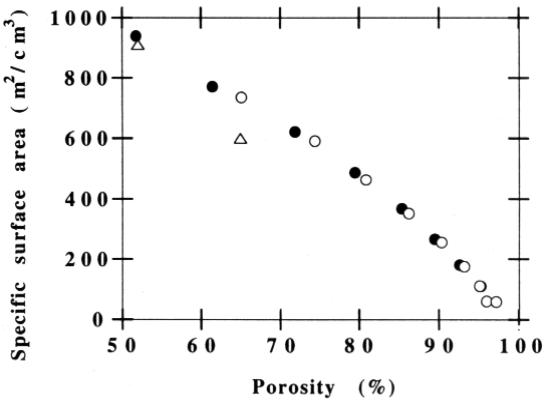



Figure 2-11: Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux Variations de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% (•) et 65% (o) [63].

## 2.6 Le confinement quantique :

Le modèle de confinement quantique a été proposé par Canham et al en 1990 pour expliquer l'émission du silicium poreux [46]. Il a trouvé que ce modèle était le plus convenable parmi plusieurs propositions par ce que les propriétés électroniques et optiques du silicium à l'échelle nanométrique sont différentes à ceux du Si massif en particulier la propriété de photoluminescence à température ambiante du Si poreux [57].

Dus à la nature poreuse de PSi et la taille des cristallites constituant la couche poreuse réduite (La taille est inférieure à la taille de la longueur d'onde de DeBroglie ), les porteurs de charge sont donc confinés. Ils ont considéré comme étant confiné dans les cristallites suivant deux directions x et y. C'est-à-dire ils ont été laissés avec un mouvement unidimensionnel libre suivant la direction z (1D) dans lequel le confinement est bidimensionnel ce qui entraine à la construction d'une structure quantique correspond au fil quantique [64]–[66].

Il est donc possible de contrôler et d'augmenter le gap en diminuant les dimensions des cristallites dans le silicium poreux.

On note que le gap du silicium massif est indirect et la transition radiative est donc peu probable, par contre 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.

## 2.7 La photoluminescence :

Les propriétés de photoluminescence du silicium poreux sont à l'origine du regain d'intérêt pour ce matériau et l'idée pour plusieurs applications dans optoélectroniques. La photoluminescence est mise en évidence pour la première fois en 1990 par Canham [46], ce dernier invoque que le silicium poreux peut émettre une lumière dans la gamme visible à température ambiante. Cette

émission est observable par l'œil et présente une largeur spectrale dépendue de la porosité du PSi. Canham a expliqué ce phénomène par le modèle du confinement quantique des porteurs de charges dans les cristallites qui constituent la structure poreuse [46] [57] [59].

Les premiers spectres de photoluminescence trouvés avec une structure poreuse du Si réalisée par une dissolution électrochimique d'un substrat de type p faiblement dopé suivie d'une dissolution chimique en milieu HF fortement concentré (40%) pendant 1, 2 et 6 heures, dans le noir sont présentés sur la Figure 2-12.

Le spectre de luminescence est localisé dans le visible avec une largeur de bande de 200 nm à mi-hauteur. Il montre un déplacement du proche infrarouge vers le bleu au cours de l'augmentation de la porosité.

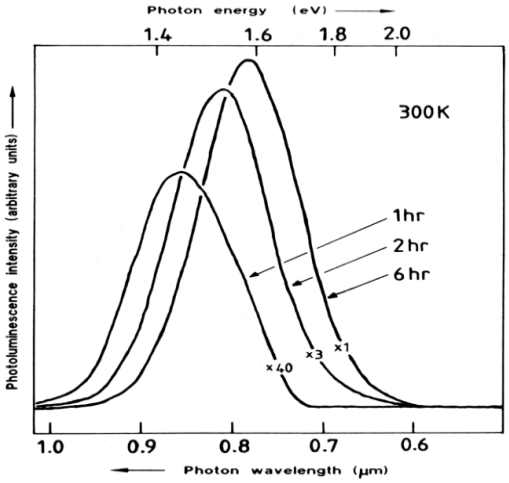



Figure 2-12: Premiers spectres de luminescence du silicium poreux [46].

## 2.8 Les applications du silicium poreux :

Le silicium poreux possède de nombreuses applications dans différent domaine surtout en optoélectronique et en microélectronique, grâce à sa grande surface spécifique qui lui donne de bonnes propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence dans la gamme du spectre visible et d'infrarouge[67]. Ce phénomène de luminescence est attribué au confinement des porteurs dans les nanocristallites, ce qui augmente leur énergie et leur recombinaison radiatives. Bien que la recombinaison radiative existe dans le Si mais le rendement quantique à température ambiante est très faible comparer avec le PSi [68]. La possibilité de moduler l'indice de réfraction des couches poreuses, le faible coût de production et le gain de performance à long terme[67], cela a permis la réalisation des dispositifs englobent l'interconnexion optique à différents niveaux tels que : les diodes électroluminescentes LED [67][69], diodes lasers, cellules photovoltaïques avec des couches antireflets[68], guide d'onde[70], miroir de Bragg et les photodétecteurs[67] [68] .

# Chapitre 03

# Résultats et discussions

# 3 Chapitre 3 : Résultats et discussions

## 3.1 Introduction :

L'amélioration de la détection optique est devenue un enjeu important dans divers secteurs. Plusieurs composés semi-conducteurs sont utilisés pour réaliser différents types de détecteurs. Chaque type du détecteur est spécialisé dans une gamme de rayonnement.

Bien que les composants de la micro-électronique sont exclusivement à base de silicium, la nature indirecte de la bande interdite ($E_g$=1.1eV) et la non luminescence à température ambiante du silicium limite son utilisation en optoélectronique [59]. Cependant, suite à la découverte en 1990 des propriétés intéressantes du silicium poreux (PSi) notamment sa photoluminescence dans le domaine du visible à température ambiante, les chercheurs se sont intéressés à son exploitation dans plusieurs domaines tels que les cellules photovoltaïques [66], les capteurs biochimiques [67] et les diodes électroluminescentes [66]. Il est également utilisé comme un substrat pour des nombreuses applications de détections [36] et de pile à combustible [38].

Pour comprendre les raisons qui en font du silicium poreux fortement luminescent et afin d'étudier la relation structure de bandes-propriétés optiques, nous nous plaçons à l'échelle atomique par une étude ab-initio. Les calculs DFT utilisés dans ce chapitre vont nous permettre de décrire très précisément, les propriétés optoélectroniques du silicium massif et poreux. L'objectif de ce travail et de voir l'impact de la porosité sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du silicium poreux et de les comparer avec celle du silicium massif.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du Si massif, en choisissant les meilleures conditions de calcul.

Dans la seconde partie nous nous intéressons au changement des propriétés structurales, électroniques et optiques du PSi en fonction de la porosité tout en les comparant aux celles du silicium massif.

Notons que le silicium poreux est représenté par le modèle géométrique périodique de supercellule contenant un nombre plus élevé d'atomes et une symétrie plus faible par rapport au massif (bulk). L'emploi de ce modèle nécessite un temps de calcul long pour optimiser la structure poreuse et atteindre les structures géométriques d'équilibre de chaque porosité.

L'étude de l'impact de la porosité sur les propriétés du PSi ont était évaluées à partir des valeurs de paramètre de maille, de l'énergie de formation, de la largeur de la bande interdite, ainsi que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité.

## 3.2 Détails de calcul :

Les calculs ab-initio de ce travail sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité périodique implémentée dans le code CASTEP. La méthode d'onde plane (PW) en association avec la méthode pseudo potentielle (PP) sont utilisées pour décrire la fonction d'onde et par conséquent les interactions électrons-noyau sont traitées avec un pseudo potentiel atomique ultradoux de Vanderbilt [71] intégré dans la bibliothèque de Materials-Studio.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est traitée avec l'approximation de gardaient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). Le modèle géométrique adoptée est celui de la supercellule.

### 3.2.1 Conditions du calcul

La configuration électronique de valence considérée dans le calcul pseudo potentiel est :

$3s^2 3p^2$ : pour le silicium

Les calculs sont effectués d'une manière itérative auto-cohérente par la méthode du champ self-consistent où le critère de convergence sur l'énergie totale est de $1.10^{-7}$ eV/atome.

Le CASTEP utilise l'algorithme de méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [4] pour l'optimisation géométrique et les critères de convergence utilisés pour ce dernier sont :

| Tolérance de force maximale | Énergie | Stress | Déplacement |
|---|---|---|---|
| 0.01 eV/Å | $1.10^{-7}$ eV/atome | 0.02 GPa | $5.10^{-4}$ Å |

Tableau 3-1 : Les critères de convergence utilisés dans l'optimisation géométrique dans le code CASTEP.

### 3.2.2 Energie de coupure $E_{cutoff}$ et échantillonnage en points K :

Deux points cruciaux doivent être choisis pour la qualité et la précision d'un calcul ab-initio : l'énergie de coupure $E_{cutoff}$ qui décrit la taille de la base d'ondes planes et le nombre de points-**k** dans l'espace réciproque qui décrit la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

L'optimisation de l'énergie de coupure que nous avons effectué sur le Si massif conduit à choisir une valeur de $E_{cutoff}$ = 460 eV (Figure 3-1). Par contre les optimisations qui ont été effectuées pour le PSi sont abouties à une valeur de $E_{cutoff}$ = 900 eV. Cette valeur est utilisée pour les quatre porosités étudiées. On note que l'optimisation du PSi et la présence de liaison Si-H nécessitent cette grande valeur de $E_{cutoff}$ pour avoir de bons résultats.

D'autre part l'échantillonnage de la zone du Brillouin a été réalisée par la méthode de maillage du Monkhorst-Pack. Cette dernière consiste à choisir correctement une grille de points-**k** dans l'espace réciproque. La variation de l'énergie totale en fonction de points-k (Figure 3-1) montre que la bonne convergence est atteinte pour une grille des points-k de 5x5x5 pour le Si massif ce qui est équivalent à 21 points K.

Dans le cas du PSi le nombre des points-k utilisé est réduit, car l'augmentation de la dimension dans l'espace réel (supercellule) correspond à une diminution de l'espace réciproque. Cependant une grille de 1x1x3 est suffisante pour avoir des bons résultats dans un temps du calcul raisonnable.

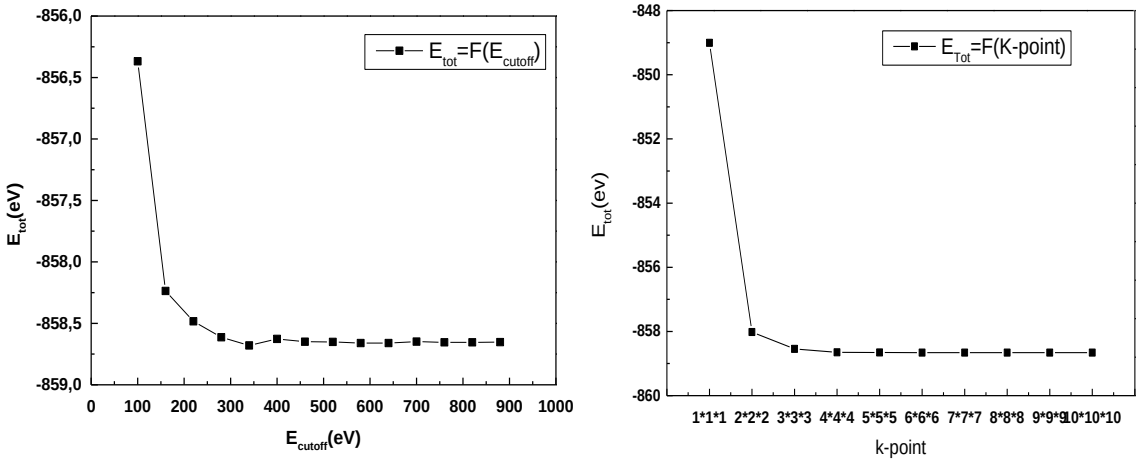



Figure 3-1:Variations de l'énergie totale $E_{tot}$ du Si massif en fonction l'énergie de coupure $E_{cutoff}$ (à gauche) et en fonction du nombre de points-k (à droite).

## 3.3 Le Silicium massif :

Le silicium dérive du mot latin silex qui signifie cailloux, fut découvert en 1824 par JJ Berzelius en Suède à Stockholm [73]. Il est l'élément le plus fréquent (25.7%) dans la planète après l'oxygène. On ne le trouve pas sous forme de matière simple dans la nature, mais sous plusieurs formes de composés oxydés appelées silicates et en particulier le dioxyde de silicium ($SiO_2$) connu sous le nom de silice. Cet élément est très important et constitue la base de la plupart des appareils électroniques que nous utilisons comme l'ordinateur, caméra, montre….

Le Silicium, de symbole chimique Si et de numéro atomique 14 est un semi-conducteur du gap indirect de largeur $E_g$=1.21 eV à 0 K [59]. Il cristallise selon une structure de type diamant (Figure 3-2) constituée de la superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quatre de la diagonale principale. Le paramètre de maille expérimental est égal à 5.43 Å et le groupe de symétrie d'espace est Fd3m [72].

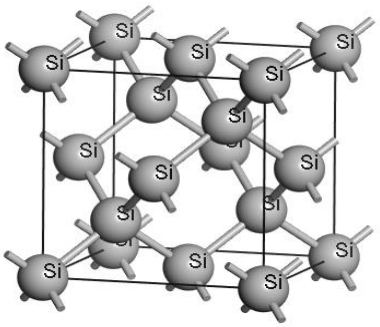



Figure 3-2: Représentation de la structure cristalline du silicium (Si).

Le tableau suivant résume quelques propriétés physiques du silicium massif :

| | |
|---|---|
| Masse volumique en kg/m$^3$ | 2330 |
| Configuration atomique | [Ne] 3s$^2$3p$^2$ |
| Masse atomique en u.m.a | 28.0855 |
| Numéro atomique | 14 |
| Rayon atomique (pm) | 110 |
| Largeur de la bande interdite (eV) | 1.12 |
| Constante diélectrique unité F m$^{-1}$ | 11.70 |

Tableau 3-2:Quelques propriétés physiques du Silicium massif

### 3.3.1 Propriétés structurales :

Le but de cette partie est d'une part de comparer les résultats obtenus des propriétés physiques du silicium massif aux résultats expérimentaux afin de valider la méthode du calcul utilisée. Et d'autre part pour comprendre l'évolution de ces propriétés en passant au silicium poreux. L'optimisation géométrique dans l'étude des propriétés structurales est essentielle pour trouver les paramètres structuraux des matériaux. Les résultats de l'optimisation géométrique du Si massif à 0 GPa et à 0K obtenus par la méthode GGA-PBE sont rapportés dans le Tableau 3-3, ainsi que d'autres valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs.

| | Nos résultats (GGA-PBE) | Expérimentale | D'autres calculs |
|---|---|---|---|
| Paramètre de maille a=b=c (A°) | 5.463 | 5.43 [8] | 5,465 [9] |
| Distance interatomique Si-Si (A°) | 2.365 | 2,35[10] | 2,38 [9] |

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

En confrontant nos résultats avec ceux donnés par l'expérience et trouvés par d'autres méthodes du calcul, nous constatons globalement qu'il y a un très bon accord entre nos valeurs du paramètre de maille (a) et la distance interatomique (D) obtenues et celles des autres travaux.

### 3.3.2 Propriétés électroniques :

Une compréhension approfondie des propriétés électroniques des solides nécessite une analyse particulière de la structure des bandes d'énergie des électrons dans l'espèce réciproque. Nous avons calculé la structure des bandes électroniques à pression nulle suivant les directions de haute symétrie (W, L, Γ, X et K) et en utilisant 21 points spéciaux de la zone de Brouillon irréductible (Figure 3-3).

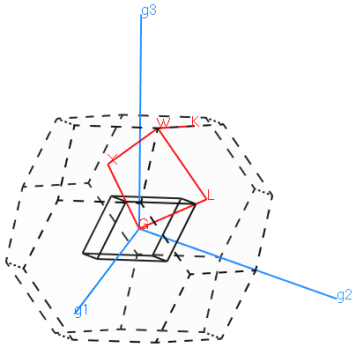



Figure 3-3 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du silicium massif avec les principaux points de haute symétrie et les directions particulières de la zone de Brillouin (g1, g2, g3)

Nous représentons la courbe de bandes d'énergie du Si massif calculée pour la structure optimisée et celle obtenue expérimentalement (Figure 3-4).

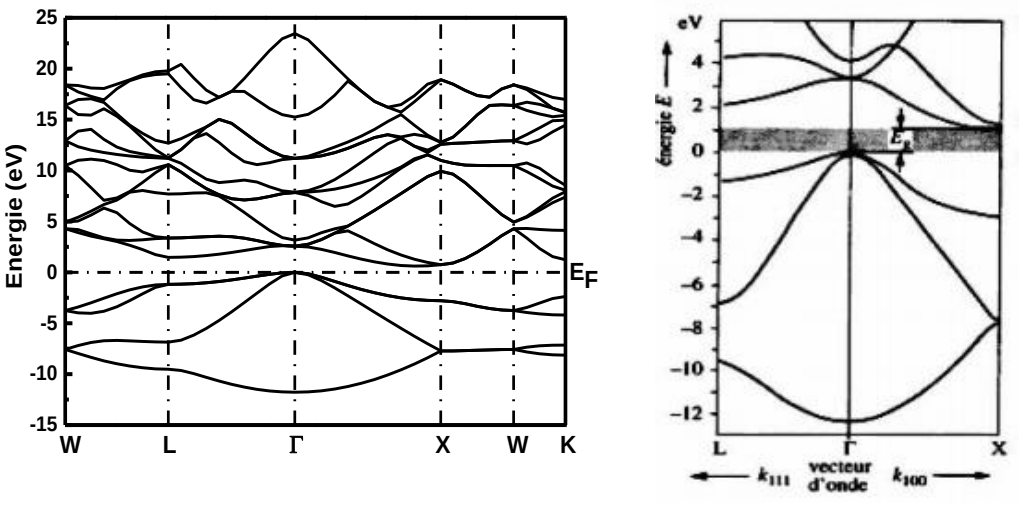



Figure 3-4 : Structure des bandes d'énergie du Si massif calculée par GGA-PBE (à gauche) et celle trouvée expérimentalement dans la référence [73] (à droite).

De la Figure 3-4, nous remarquons que le Si massif est un semi-conducteur à gap indirect (transition de Γ (0,0,0) à X (0.5,0,0.5)) d'environ $E_g$=0.612 eV. Cette propriété exige que la recombinaison radiative de la paire électron-trou doit être assistée d'un phonon. Cette recombinaison radiative a une probabilité très faible ce qui rend le silicium un mauvais matériau pour l'émission de la lumière.

Le Tableau 3-4 présente les valeurs d'énergie du gap correspondant aux énergies des transitions entre la haute bande de valence et les deux premières bandes de conduction. Ces transitions permettent d'interpréter les spectres d'excitation de la partie des propriétés optiques.

Les valeurs que nous avons relevées (Tableau 3-4) sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales [59]. Cette différence est due au fait que l'approximation utilisée (GGA-PBE) sous-estime la largeur du gap sans affecter l'allure des bandes d'énergie et le type du gap [12] [15].

| | Énergie du gap direct (eV) | | | | Énergie du gap indirect (eV) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Γ-Γ | L-L | X.X | W-W | X-Γ | L-Γ | Γ-L | Γ-X | Γ-W | W-X |
| Nos calculs (GGA-PBE) | 2.57 | 2.63 | 3.62 | 7.92 | **0.62** | 1.50 | 3.70 | 5.25 | 6.25 | 6.95 |
| Exp [13] | 4.19 | 3.36 | 4.03 | -- | **1.12** | 2.20 | 5.35 | 7.05 | -- | -- |

Tableau 3-4 : Transitions électroniques du Si massif.

### 3.3.2.1 Analyse de la densité de charge :

L'analyse de la densité de charge à pour but de déterminer la nature de liaison du Si massif. La Figure 3-5 présente la cartographique de la distribution de charge projetée selon le plan (110). Elle indique la présence d'un chevauchement des électrons partagés entre les atomes du Si, ceci montre que la liaison Si-Si est de nature covalente.

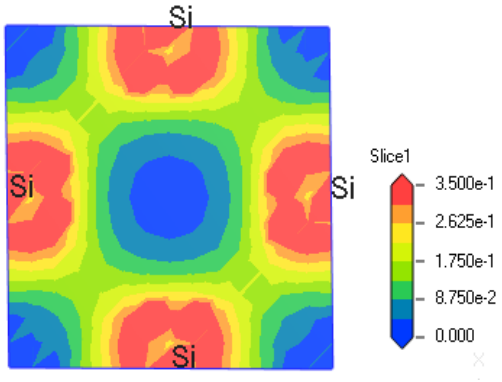



Figure 3-5 : Cartographique de la densité de charge électronique selon le plan (110).

### 3.3.3 Propriétés optiques :

Dans les solides, les propriétés optiques offrent une opportunité unique pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Ces propriétés sont produites par l'effet de l'interaction des radiations électromagnétiques avec la matière par différentes manières telles que l'absorption, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. Ces processus peuvent être caractérisées par le calcul des fonctions optiques telles que la fonction diélectrique ε(ω), l'absorption $a(\omega)$ et l'indice de réfraction. Dans cette partie les propriétés optiques du silicium massif (bulk) seront présentées et discutées. Ces calculs supplémentaires sont effectués pour le silicium massif afin de comprendre le changement des propriétés optiques lors des créations des pores.

### 3.3.3.1 La fonction diélectrique :

L'une des caractéristiques optiques les plus importantes pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse externe est la fonction diélectrique complexe. Les spectres des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe ε(ω) pour le semi-conducteur Si sont représentés dans les Figure 3-6 et Figure 3-7.

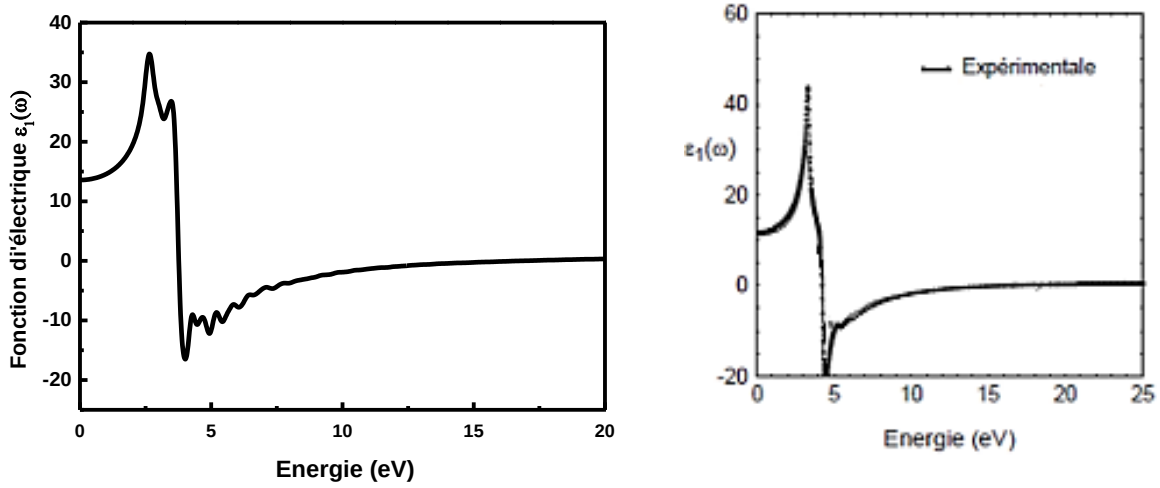



Figure 3-6: La partie réelle $\varepsilon_1$ de la fonction diélectrique du silicium massif comparée avec les résultats expérimentaux [73].

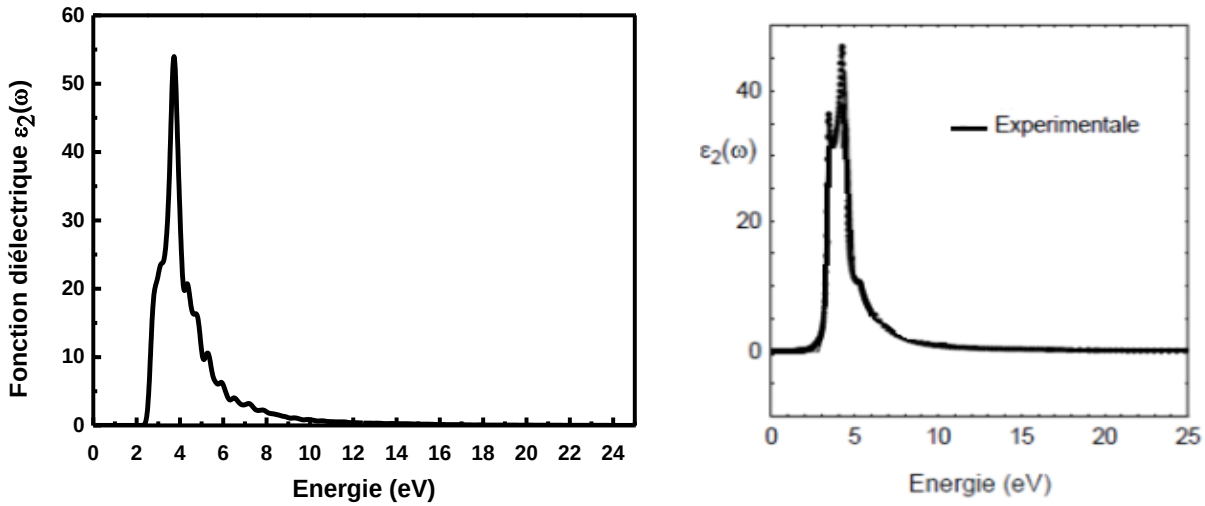



Figure 3-7 : La partie imaginaire $\varepsilon_2$ de la fonction diélectrique du silicium massif comparée avec les résultats expérimentaux [73] .

D'après la Figure 3-7, nous distinguons 3 pics remarquables du spectre $\varepsilon_2$ (ω) dans l'intervalle [2.35 eV-5.02 eV] correspondent aux énergies 3.02 eV, 3.62 eV et 4.45 eV. Ces pics peuvent être interprétés à partir des transitions électroniques (mentionnées au Tableau 3-4) entre le minimum de bande de conduction et le maximum de bande de valence aux points X, L,W respectivement. Par contre la constante diélectrique statique $\varepsilon_2$ (0) obtenue à pression nulle est d'environ de 2.57eV correspond à la transition proche du gap fondamental direct (Γ-Γ).

On note que la contribution des transitions indirectes qui introduisent la vibration des phonons est faible à la fonction diélectrique ε(ω). Les spectres de la partie imaginaire $\varepsilon_2$ (ω) et de la partie réelle $\varepsilon_1$ (ω) reproduisent d'une manière générale les mesures expérimentales[73].

### 3.3.3.2 L'indice de réfraction :

En optique, l'indice de réfraction est l'un des constants les plus importante qui décrit la propagation des photons à travers d'un milieu. La Figure 3-8 présente les spectres des indices de réfraction n(ω) et d'extinction K(ω) en fonction de l'énergie pour le silicium massif. Nous remarquons que l'indice de réfraction du Si massif est élevé quand l'énergie est basse, ceci correspond à la gamme infrarouge puis diminue progressivement dans la région des hautes énergies où la gamme visible et ultraviolette, le premier pic de l'indice de réfraction se situe à 2.56 eV correspond à 6.01, le second pic qui est le maximum se situe à 3.59 eV et de valeur égal à 6.20 et la valeur de l'indice de réfraction statique n (0) égal à 3.70. Cependant le coefficient d'extinction K(ω) atteint son premier pic à 3.15 eV et une valeur maximale à 3.85 eV. Le coefficient d'extinction au seuil est de 2.43eV.

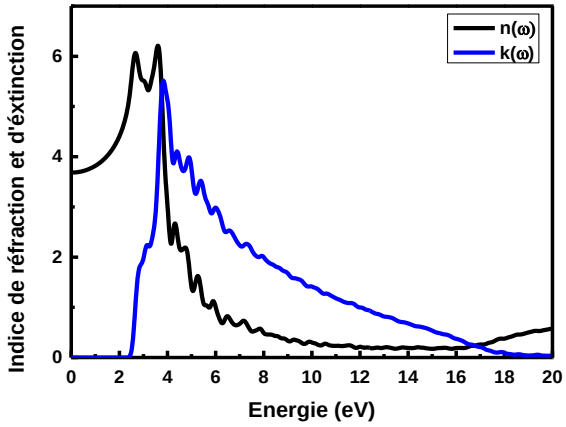



Figure 3-8 : L'indice de réfraction et d'extinction du Si en fonction de la longueur d'onde du photon incident obtenus par CASTEP.

### 3.3.3.3 L'absorption :

Le spectre d'absorption optique est donné en fonction de l'énergie du photon incident dans la Figure 3-9. Nous remarquons que le silicium a une absorption nulle dans la gamme d'infrarouges à [0-2.29] eV, alors que l'absorption dans l'intervalle [2.30-6.33] eV qui correspond au spectre visible est bonne. Le seuil d'absorption est observé à 2.48 eV et le premier pic est à 3.1 eV. D'autre part le maximum d'absorption est situé à 3.84 eV ; ces points correspondent à ceux obtenus par le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ces résultats coïncident avec le résultat de la littérature [73].

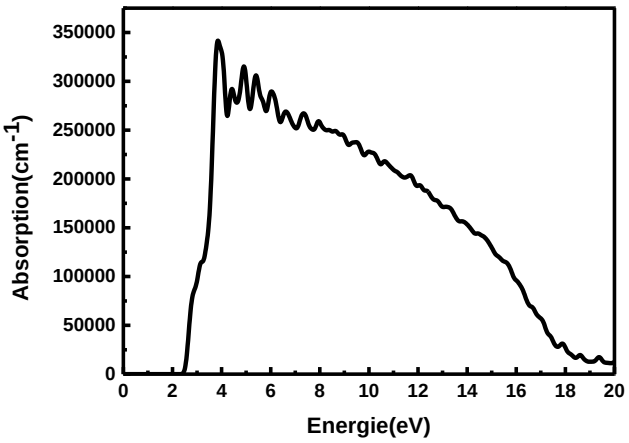



Figure 3-9 : Coefficient d'absorption α(ω)du silicium.

### 3.3.3.4 La réflectivité :

Selon le spectre de réflectivité présenté sur la Figure 3-10, le silicium est réfléchissant dans la gamme d'énergie [0 eV-19 eV]. À partir de cette énergie (19 eV), on remarque que la réflectivité devient presque nulle. La réflectivité commence avec une valeur de 0.34 et sa valeur maximale est obtenue à 2.63 eV est égale approximativement à 52 %. Ces valeurs concordent bien avec celles de Martin A. Green [74].

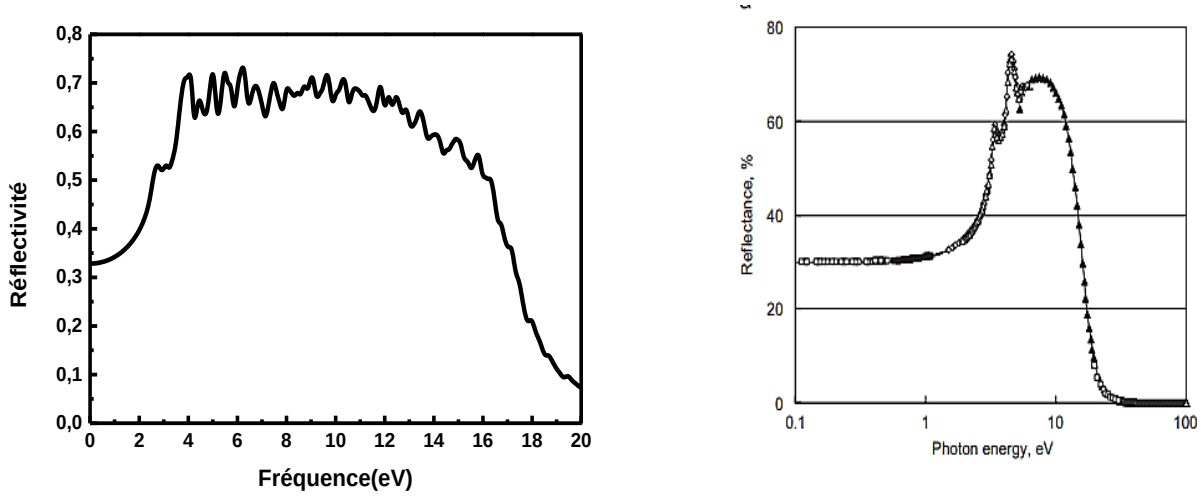



Figure 3-10: Spectre de réflectivité du Si massif calculé par GGA-PBE (à gauche) et trouvé dans la littérature [74].

Finalement les résultats du Si massif sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement et reproduisent d'une manière générale ces derniers. Ce qui indique que les critères de calcul choisis sont convenables pour l'étude du silicium poreux.

## 3.4 Silicium poreux :

Le silicium poreux possède une morphologie complexe, sa modélisation théorique est réalisée en utilisant une structure poreuse périodique de différentes porosités telle que chaque pore est de l'ordre du nano ; le modèle qui nous fournit une meilleure description à cette structure poreuse est le modèle géométrique de supercellule périodique(2x2x1) [75] , il est construit par le dédoublement de la maille conventionnelle composée de 8 atomes ce qui forme quatre mailles composées de 32 atomes du silicium (Figure 3-11)

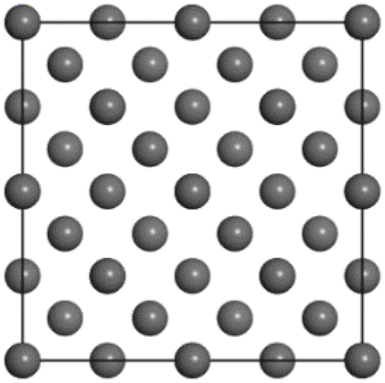


Figure 3-11 : Modèle géométrique de supercellule (2x2x1) du Si massif composé de 32 atomes.

Les structures poreuses du Si sont construites par l'enlèvement d'un certain nombre d'atomes du Si aux centres de la supercellule le long de la direction (001).

On note que la création de pore a réduit la symétrie de la maille et par conséquent les supercellules sont choisies de manière à avoir le même groupe d'espace. Les liaisons pendantes produites aux surfaces des pores sont saturées par des atomes d'hydrogène pour éviter tous phénomènes indésirables d'oxydation, de reconstruction, de déséquilibre de charge et donc des molécules des polysilanes Si-H sont apparues aux surfaces [77] (Figure 3-12). La périodicité infinie du cristal est assurée par les conditions de périodicité de Block.

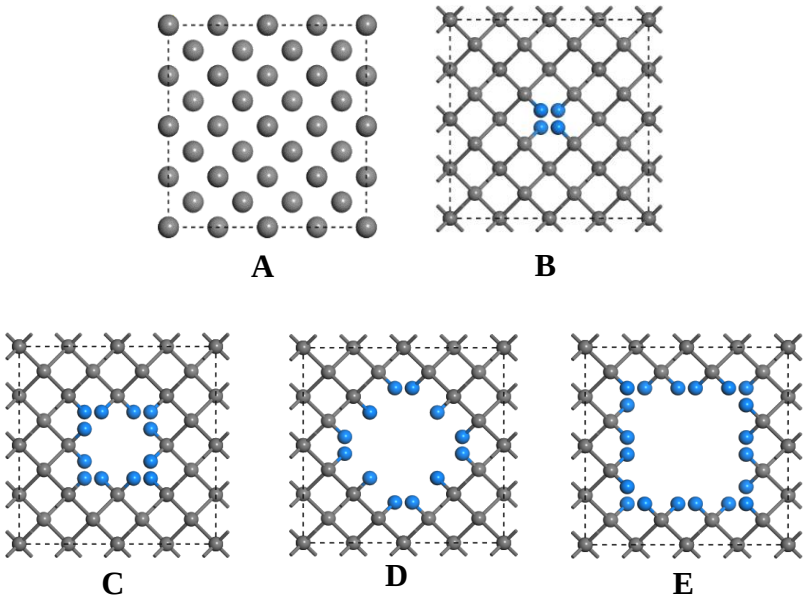



Figure 3-12 : Structures supercellulaires (A) du silicium en bulk et (B, C, D, E) du silicium poreux respectivement des porosités (3.12%, 15.62%, 28.12%, 40.62%).

Rappelons que la porosité P est une grandeur physique qui peut être calculée par le rapport entre le nombre d'atomes retiré et le nombre total d'atomes du silicium contenant dans la supercellule :

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

Dans le Tableau 3-5 , nous avons présenté le nombre d'atomes de silicium enlevés, le nombre restant, le nombre d'atomes d'hydrogène rajoutés et la porosité de chaque supercellule.

| | $n_{Si}$ Enlevé. | $n_{Si}$ Restant. | $n_H$ Ajouté. | Porosité (%). |
|---|---|---|---|---|
| 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 3-5 : Nombre d'atomes du silicium enlevé, restant, d'hydrogène ajouté et la porosité dans chaque supercellules produite de PSi.

On note que cette modélisation géométrique a été citée dans l'article de notre directrice de projet et elle était utilisée pour étudier les propriétés vibrationnelle et élastique du silicium poreux [74].

### 3.4.1 Conditions du calcul :

Nous avons utilisé les mêmes conditions du calcul du silicium massif pour l'étude du silicium poreux sauf pour l'énergie de coupure et k-point, où nous avons appliqué une énergie de coupure de 900 eV et un échantillonnage de la première zone du Brillouin à 1x1x3 point-k pour les quatre porosités.

### 3.4.2 Propriétés structurales :

Après la construction de la structure du PSi, nous allons déduire ses propriétés optoélectroniques. Mais avant de passer au calcul des propriétés, nous avons besoin de déterminer les propriétés structurales de ce matériau notamment le paramètre de maille, le volume et l'énergie de l'état fondamental par une optimisation géométrique. Cette dernière consiste à trouver la structure géométrique qui correspond à l'énergie totale minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille.

Les résultats de l'optimisation géométrique réalisés par le code du calcul CASTEP et par la méthode GGA-BPE sont présentés dans le tableau suivant :

| | Paramètre de maille (A) | | Angles α,β,γ | Volume V ($A^3$) |
|---|---|---|---|---|
| Porosité % | A=B | C | α=β=γ | |
| 0% | 10.864 | 5.430 | 90° | 640.966 |
| 3.12% | 11.057 | 5.472 | 90° | 669.171 |
| 15.62% | 11.252 | 5.513 | 90° | 698.150 |
| 28.12% | 11.080 | 5.555 | 90° | 682.170 |
| 40.62% | 11.843 | 5.428 | 90° | 761.413 |

Tableau 3-6:Variations du paramètre de maille A, B et C, les angles α, β et γ et le volume V de la maille élémentaire du Si en fonction de la porosité.

L'analyse des résultats du Tableau 3-6 indique clairement que la création de pore a transformé la maille élémentaire du système cristallin cubique vers le système cristallin tétragonal, ceci implique une réduction de la symétrie du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (N°.227) au groupe d'espace $P\bar{4}2m$ (N°.111).

Nos calculs présentés dans le (Tableau 3-6) montrent:

- Une augmentation de chaque paramètre de maille (A, B, C) par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de départ ce qui indique une dilatation des supercellules sans changement de phase de la structure cristalline.
- Une faible variation de la distance interatomique $D_{Si\text{-}Si}$ (longueur de la liaison) pour les différentes porosités par rapport à la valeur du Si massif ($D_{Si\text{-}Si}$ = 2.35 Å)

La dilatation des supercellules peut être attribuée à l'interaction hydrogène-hydrogène validée par des résultats expérimentaux [74], et par d'autres résultats utilisant la LDA et la GGA [20]. Ces résultats indiquent que l'interaction H-H et la création de pore n'a pas modifié le mode de la surface (reconstruction) et n'a pas affecté sur le caractère covalent de la liaison.

### 3.4.3 Energie de formation :

Les porosités du silicium poreux produisent des effets spectaculaires sur la stabilité de la surface de la structure poreuse, qui peuvent être évaluées par l'énergie de formation selon la relation [77] :

$$E_f = E_{PSi} - \sum_{i=Si,H} n_i \mu_i \qquad (3\text{-}1)$$

Où $E_f$ est l'énergie totale du silicium poreux, $n_i$ est le nombre d'atomes dans la supercellule, $i$ indique les atomes du silicium et d'hydrogène et $\mu_i$ le potentiel chimique de chaque élément $i$ ,pour le silicium le potentiel chimique $\mu_{Si}$ est déterminé à partir du Si bulk tandis que le potentiel chimique d'hydrogène $\mu_H$ est calculé à partir des molécules $H_2$.

Des valeurs des énergies de formation de -15,64 ; -31,19 ; -40,13 ; -45,77 eV ont été calculées pour les porosités 3.12%, 15.62%, 28.12% et 40.62% après une optimisation géométrique de chaque structure respectivement. Ces valeurs sont négatives ce qui indique que les quatre structures sont favorables et stables et une comparaison des énergies de formation des différentes porosités nous permet de conclure que la porosité 40.62% est la plus favorable [77].

### 3.4.4 Propriétés électroniques :

Les propriétés du PSi portent un essor important dans le domaine optoélectronique grâce à sa morphologie spongieuse nanostructurée. Pour déterminer la relation entre ses propriétés électroniques et la porosité, nous avons effectué un calcul numérique à l'aide du code CASTEP, dans laquelle la structure des bandes d'électrons et la densité de charge puissent être extraites.

#### 3.4.4.1 Structure des bandes :

La Figure 3-14 représente les structures des bandes d'énergie des différentes porosités du PSi suivant les directions de haute symétrie de la première zone du Brillouin (Figure 3-13), calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation géométrique.

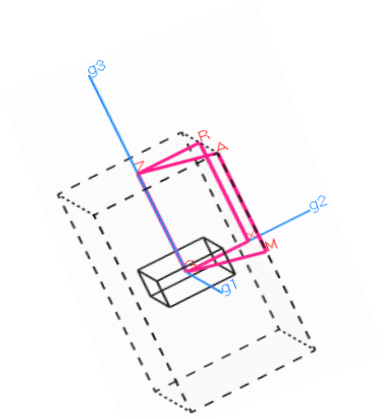



Figure 3-13 : Première zone du Brillouin du réseau réciproque du PSi avec les principaux points de haute symétrie : Z (0, 0, 0.5) → A (0.5, 0.5, 0.5) → M (0.5, 0.5, 0) → Γ (0, 0, 0) → Z (0, 0, 0.5) → R (0, 0.5, 0) → X (0, 0.5, 0) → G (0, 0, 0) et les directions de haute symétrie.

À partir des résultats obtenus, on remarque que le gap des quatre structures du PSi est de type direct où la bande de conduction se situe en même point K avec la bande de valence contrairement au Si massif. Ce passage du gap indirect à un gap direct résulte d'un recouvrement dans la zone de Brillouin qui provoque le déplacement du vecteur d'onde K du minimum de la bande de conduction vers le centre de la zone du Brillouin.

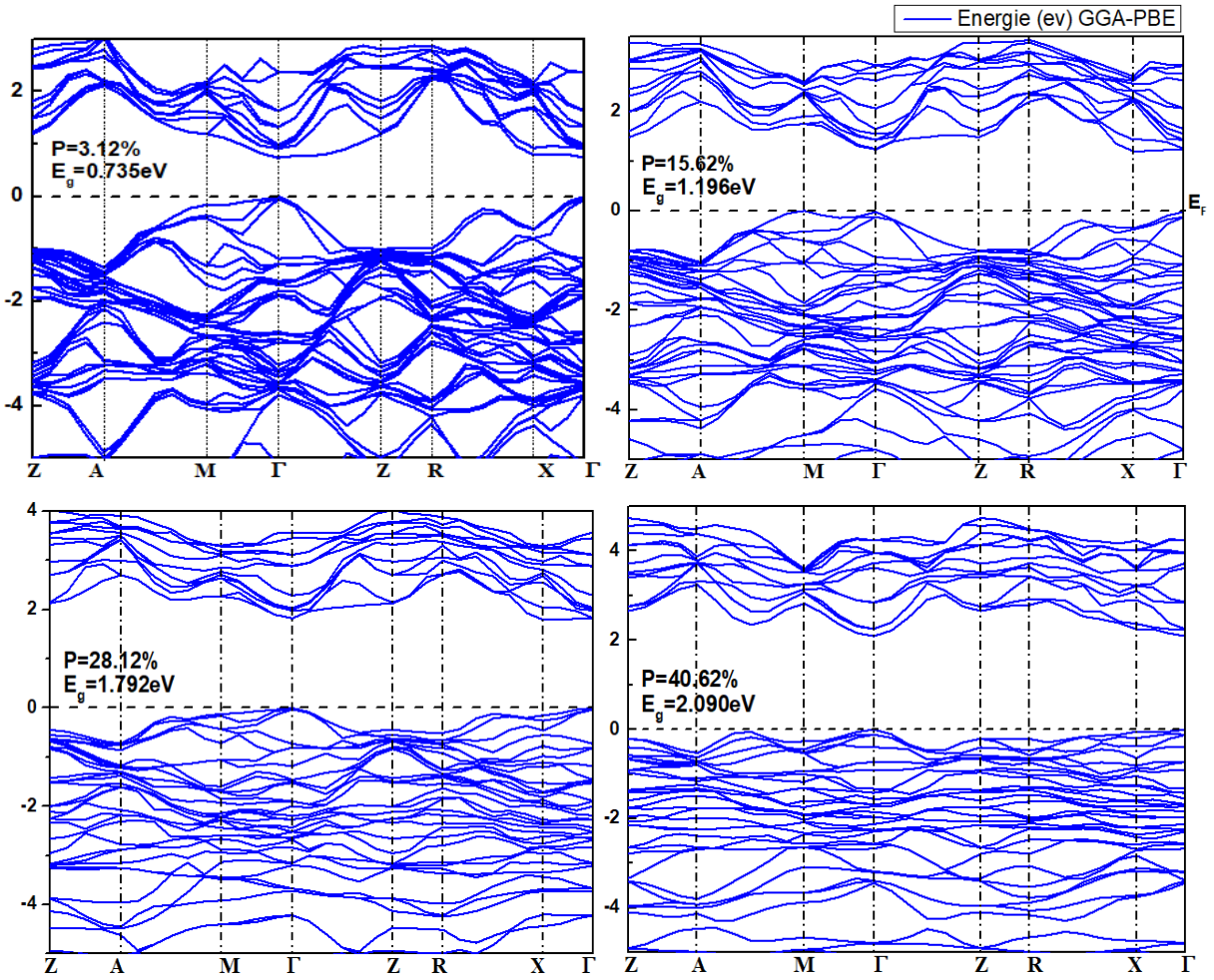



Figure 3-14 : Structures des bandes électroniques du silicium poreux suivant les directions de haute symétrie

Ce résultat est en accord avec d'autres travaux expérimentaux réalisés par Cisneros et al [3] Trejo et al [77] qui confirment qu'un gap direct est observé dans les matériaux poreux semi-conducteurs nanostructurés contrairement aux matériaux massifs.

Afin d'expliquer l'origine de la variation de la structure électronique et la photoluminescence du PSi, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature entre autres : le confinement quantique, les liaisons pendantes, les états d'interface et la formation des hydrures à la surface.

Le modèle de confinement quantique proposé par Canham [66] est le modèle le plus convainquant et qui attribue la variation de la structure électronique aux dimensions réduites des matériaux nanostructurés (dimension inférieure à quelques nanomètres) par rapport à ceux en bulk. Il est donc possible de contrôler et d'augmenter le gap en diminuant les dimensions des cristallites dans le silicium poreux.

Nous constatons aussi d'après la Figure 3-14 que les quatre porosités gardent la même topologie de la structure des bandes, mais avec une augmentation de la bande de conduction du silicium poreux au fur et à mesure qu'on s'éloigne du Si massif vers les grandes porosités.

Nous remarquons également que la structure des bandes du Si massif montre une bande de conduction et de valence fortement dispersées par rapport au Si poreux où les bandes deviennent moins dispersées et plates en augmentant la porosité (Figure 3-14).

En plus du changement du type du gap, on remarque un changement de la largeur du gap du PSi. Des valeurs des énergies du gap de 0.735, 1.196, 1.792 et 2.09 eV ont été calculées pour les porosités 3.12%, 15.56%, 28.12% et 40.62% respectivement (Tableau 3-7).

Pour mieux comprendre l'influence du confinement sur l'élargissement du gap, nous avons calculé pour chaque porosité la largeur des pores (d) ainsi que la distance L qui les sépare dite la distance du confinement (c'est la partie cristalline du PSi où les porteurs de charge sont confinés) (Figure 3-15).

| | Porosité (%) | Gap direct (eV) | Largeur du pore d(A°) | Distance de confinement L(A°) |
|---|---|---|---|---|
| Si bulk | 0 | 0.612 | 0 | 0 |
| PSi | 13.12 % | 0.735 | 1,488 | 13.872 |
| | 15.62 % | 1.196 | 3.079 | 11.520 |
| | 28.12 % | 1.792 | 5,328 | 10.032 |
| | 40.62 % | 2.090 | 6.67 | 8.27 |

Tableau 3-7: L'évolution de l'énergie du gap en fonction de la porosité, de la larguer du pore (d) et la distance de confinement (L).

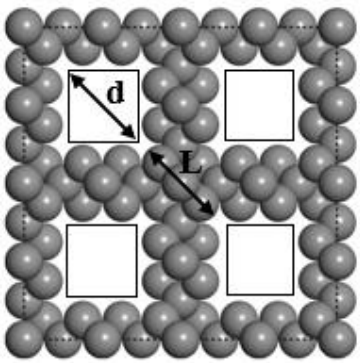


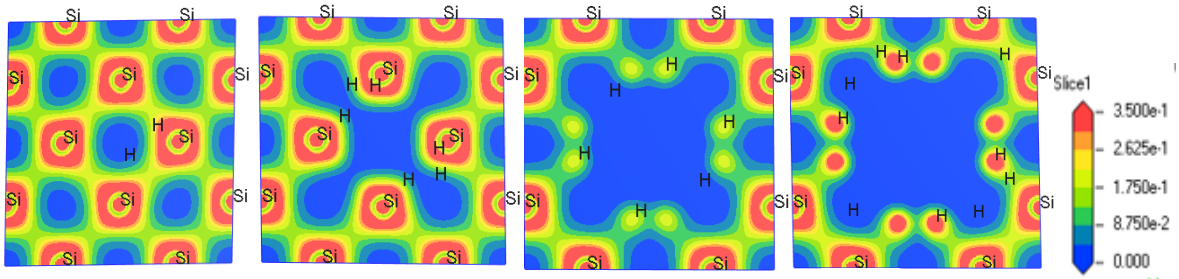

Figure 3-15 : Représentation d'une supercellule où (d) est la largeur du pore et (L) est la distance du confinement.

Les résultats présentés dans le Tableau 3-7**,** nous permis de voir que l'augmentation de la porosité provoque l'augmentation du gap de sorte que la création des porosités élevée nécessite une grande énergie de formation pour un confinement important dans la structure résultante, ainsi que l'augmentation de la largeur d du pore produit la diminution de la distance de confinement (L). La distance (L) est très faible ce qui permet le contact entre les pores, par conséquent les porteurs de charge se recombinent facilement (plus probablement) [74] [77].

Comme déjà indiqué d'autres phénomènes que le confinement quantique contribue à l'élargissement du gap comme la surface spécifique et la formation des hydrures à la surface du PSi [66]. En effet, lorsque la porosité augmente la surface spécifique augmente pour favoriser l'interaction du silicium avec son environnement notamment l'hydrogène (formation des Si-$H_x$) ce qui provoque un confinement quantique important et par conséquent un élargissement dans la bande interdite.

### 3.4.4.2 Densité de charge électronique de valence :

La Figure 3-16 cartographie les distributions de charges des quatre porosités du PSi selon le plan (110). Ces distributions montrent une densité électronique plus importante sur les atomes du Si qui est plus électronégatif que l'hydrogène d'une part, et d'autre part la densité de charges électroniques est légèrement asymétrique (elle n'est pas totalement sphérique) pour la liaison Si-Si ce qui indique que la passivation de la surface avec l'hydrogène n'a pas affecté le caractère covalent de la liaison.




(a) (b) (c) (d)

Figure 3-16 : cartographique de la densité électronique sur le plan (110) du silicium poreux, (a) cartographie de la porosité 3.12%, (b) 15.62%, (c) 28.12% et (d) 40.61%.

### 3.4.5 Propriétés optiques :

#### 3.4.5.1 Fonction diélectrique :

À partir des courbes de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$ des quatre porosités et du Si massif (Figure 3-17) on constate :

1) Les spectres du silicium poreux PSi se distinguent de ceux du silicium massif.
2) La valeur statique de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ du PSi est plus faible que celle du Si massif et elle diminuent lorsque la porosité augmente. Cette diminution est expliquée par l'augmentation de la recombinaison des excitons (porteurs de charges) confinés dans la partie cristalline du silicium poreux. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature basée sur le modèle du confinement quantique [77].

3) Nous remarquons qu'il y a une diminution importante des amplitudes des pics $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$ avec l'augmentation des porosités dans la gamme d'énergie [2.5-4.15] eV résultant de la perte de la matière.

4) Nous observons également un déplacement de $\varepsilon_2$ vers des énergies plus élevées lorsque la porosité augmente (bleu-shift) résultant de l'élargissement du gap.

5) Dans la partie imaginaire $\varepsilon_2$ (Figure 3-17-à droite), les seuils des quatre porosités (3.12%, 15.62%, 28.12% et 40.62%) correspondent aux énergies :0.90, 1.54, 1.91, et 2.07 eV consécutivement. Ces pics peuvent être attribués aux transitions proches du gap fondamental direct $\Gamma - \Gamma$ dans chaque porosité (Tableau 3-7).

6) Les premiers pics de la fonction $\varepsilon_2$ sont apparus à : 1.08, 1.78, 2.15, 2.33 eV pour les quatre porosités et 2.84 eV pour le Si bulk. Ces pics correspondent aux transitions électroniques indiquées dans le Tableau 3-8. D'autres pics supplémentaires présents dans l'intervalle énergétiques [2.32-6] eV correspondant au visible.

Ces changements des fonctions diélectriques en fonction de la porosité sont interprétés en plus du confinement quantique par l'augmentation des liaisons pendantes présentes à l'interface et par la diminution des liaisons Si-Si dans le silicium poreux.

Le résultat trouvé par nos calculs est en bonne concordance avec celui des travaux de H.Yuya et al [75] et de Koshida [79].

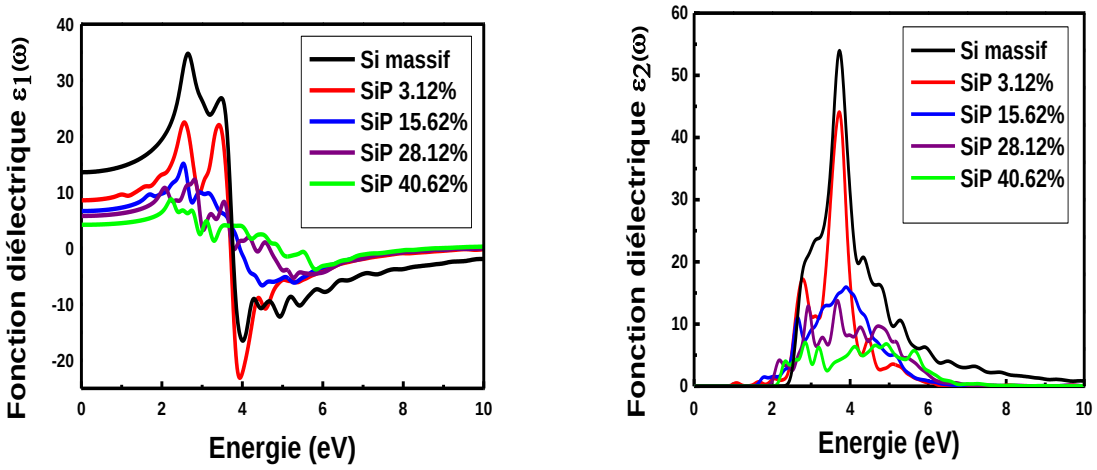



Figure 3-17 : Comparaison entre les constantes diélectriques réelle (à gauche) et imaginaire (à droite) du silicium massif et poreux avec les différentes porosités.

| | Porosité (%) | Énergie du gap direct (eV) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Γ-Γ | X-X | Z-Z | R-R | A-A |
| Si Poreux | 3.12% | 0.735 | 1.391 | 2.197 | 2.63 | 2.389 |
| | 15.62% | 1.66 | 1.510 | 2.266 | 2.843 | 3.221 |
| | 28.12% | 1.762 | 1.878 | 2.555 | 3.202 | 3.351 |
| | 40.62% | 2.073 | 2.269 | 2.870 | 3.026 | 3.746 |

Tableau 3-8:Transitions d'énergie électroniques en eV du PSi pour les différentes porosités

### 3.4.5.2 L'absorption optique :

L'analyse des spectres d'absorption optique du silicium poreux de la Figure 3-18 montre une diminution des coefficients d'absorption au cours de l'augmentation des porosités dans le domaine des basses énergies (dans le visible). Cette diminution est reliée à l'effet du confinement quantique qui devient plus important pour les structures poreuses ayant des cristallites du silicium de plus faible dimension. C'est-à-dire que le coefficient d'absorption diminue quand la quantité de la matière responsable de l'absorption diminue. D'autre part et pour une énergie donnée (2.85 eV) le niveau d'absorption le plus élevé et celui du silicium massif et le plus faible et celui du PSi de porosité 40.62%.

Les seuils d'absorption observés pour le PSi peuvent être interprétés à partir des transitions électroniques Γ- Γ (déjà mentionné au Tableau 3-8). On remarque un décalage du seuil d'absorption vers les plus grandes énergies avec l'augmentation de la porosité, ce qui peut être relié à l'augmentation de la valeur du gap.

D'autre part le maximum d'absorption des quatre structures du PSi est inférieur à 5.82 eV où la majorité des photons incidents est absorbée et ils sont dus essentiellement aux transitions du gap direct. Nous observons également un déplacement des pics vers des énergies plus élevées lorsque la porosité augmente (bleu-shift). Ce résultat est en accord avec le spectre de la photoluminescence qui décrit un déplacement du pic de la luminescence de l'infrarouge vers le visible quand la porosité augmente (Figure 2-12). Au-delà de 5.82 eV, le coefficient d'absorption diminue, car les seules transitions possibles sont celles impliquant le gap indirect. Des spectres d'absorption proche de nos spectres ont été obtenus par des mesures de photoconductivité dans le silicium poreux par Koshida et al.[79].

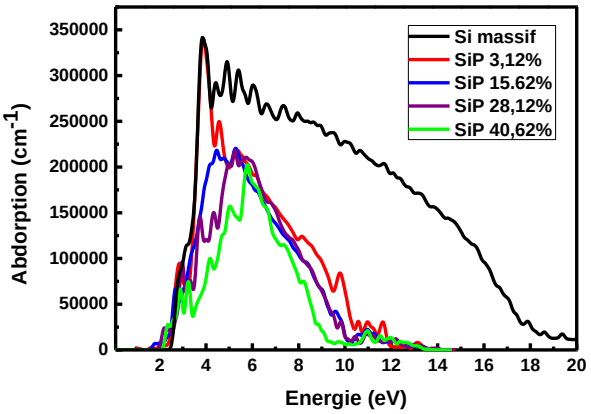



Figure 3-18 : Variations du coefficient d'absorption pour le silicium poreux et massif.

### 3.4.5.3 Indice de réfraction :

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du PSi et du Si sont illustrés dans la Figure 3-19. On constate que l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ diminuent en fonction de la porosité. Ce qui rend l'indice de réfraction modulable en fonction de la porosité.

L'indice de réfraction statique $n(0)$ des quatre porosités correspond à 2.93 pour la porosité 3.13%, 2.58 pour 15.62%, 2.40 pour 28.12%, 2.05 pour 40.62% et 3.68 pour le Si massif. Les pics

d'indices de réfraction augmentent entre [1.07-2.61] eV et diminuent au-delà de 2.61 eV, cette diminution correspond à une diminution dans la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1$.

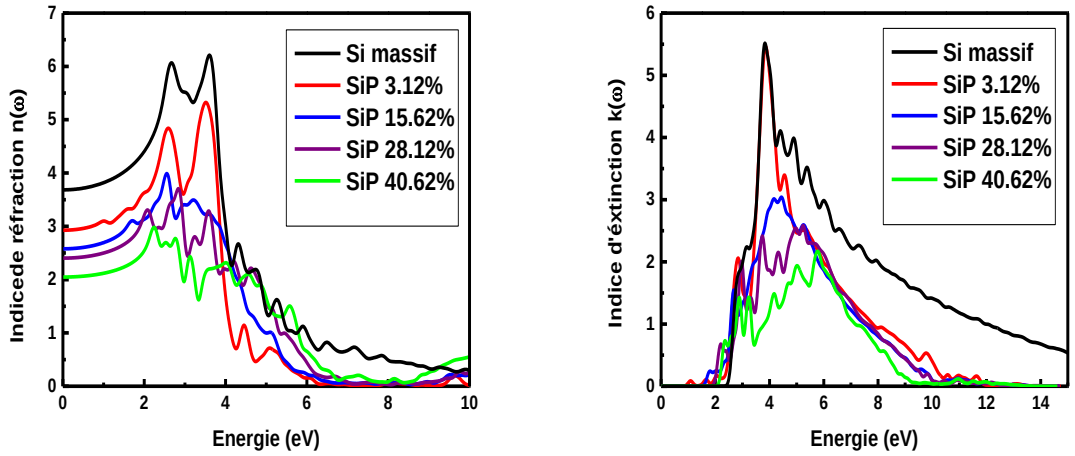



Figure 3-19 : indice de réfraction $n(\omega)$ (à gauche) et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ (à droite) du PSi et du Si massif.

Afin de mieux comprendre l'effet de la porosité sur l'indice de réfraction nous avons tracé la variation de de l'indice de réfraction en fonction de la porosité (Figure 3-20) pour une énergie E= 2.0 eV ce qui correspond à une longueur d'onde = 619 nm (spectre du visible entre 380 et 740nm). On peut conclure que l'indice de réfraction du silicium poreux varie sur un large intervalle ente le silicium massif (n=3.5) et celui de l'air (n=1). Ce résultat est aussi signalé par les travaux de Hikita et al [75] qui décrivent le silicium poreux comme un milieu moyen air-silicium.

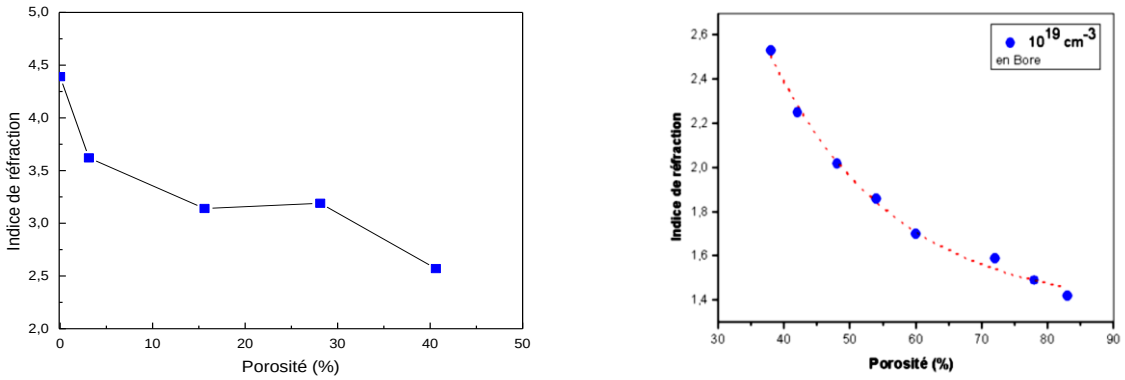



Figure 3-20 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité. A) Calculée par GGA-PBE (nos calcul) et trouvée dans la littérature [80].

### 3.4.5.4 Réflectivité :

La Figure 3-21 présente la réflectivité $R(\omega)$ du silicium massif et poreux dans le domaine du visible. Les intensités de la réflectivité décroissent avec l'augmentation de la porosité d'une part. D'autre part, une comparaison au silicium massif permet de constater que la porosification du Si réduit l'intensité de la réflectivité (On passe d'une réflexion totale du silicium massif de l'ordre de 40% à des réflexions inférieures à 20% pour le silicium poreux). Cette réduction est due au piégeage des photons incidents par les pores de la couche poreuse [27].

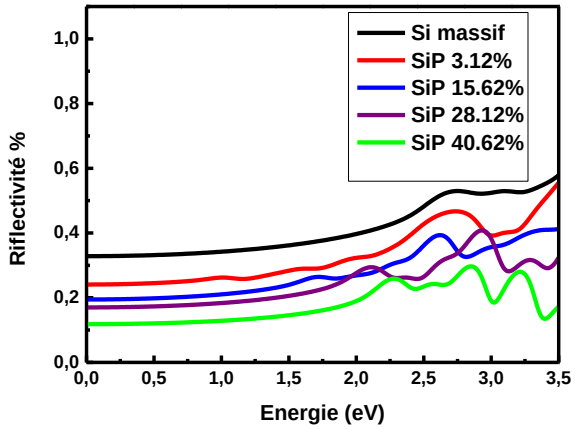



Figure 3-21 : la réflectivité du silicium massif et poreux.

# Conclusion générale

# Conclusion générale

Les propriétés optoélectroniques des matériaux nanoporeux peuvent être d'un grand intérêt pour les futurs composants électroniques et photovoltaïques [5]. L'augmentation du rendement des cellules photovoltaïques, la réduction du cout de production et l'élargissement du spectre d'absorption des longueurs d'ondes émises par le soleil sont un sujet d'actualité. Ainsi, des cellules dites « tandem » [1] ou multi jonctions ayant des rendements de conversion supérieurs aux rendements actuels ont été développées. La structure des nanoporeux et particulièrement le silicium poreux présentant des diversités structurales et morphologiques causées par la porosité qui induit une variété dans la forme et la taille du pore. Le contrôle de cette diversité structurale du silicium poreux permit d'obtenir quelques propriétés modulables comme le gap, l'indice de réfraction [74]. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé ce travail qui consiste à étudier l'influence de la porosité sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du silicium poreux toute en comparant à ceux du massif afin de comprendre les changements de ces propriétés lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques.

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes et densité de charges) et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité) du silicium massif et poreux représenté par quatre porosités (P = 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62% ) par la méthode des ondes planes (PW) et pseudo-potentiel (PP) dans le cadre de la DFT, la fonctionnelle d'échange et corrélation traitée avec l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) dans le code CASTEP.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre par une optimisation géométrique. Les mesures obtenues nous ont permis de faire la distinction des tailles des supercellules, nous avons remarqué une dilatation des supercellules attribuée à l'interaction hydrogène- hydrogène.

Par ailleurs, l'analyse de la structure de bande révèle la présence d'un gap direct pour les quatre porosités, contrairement au silicium massif qui possède un gap indirect. Les valeurs du gap pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12, 40.62% sont respectivement de 0.735, 1.196, 1.792, 2,090 eV, On note un élargissement dans la bande interdite qui varie en fonction de la porosité. Cet élargissement est dû à l'augmentation du confinement quantique dans la structure résultante. De plus, l'augmentation de la surface spécifique en fonction de la porosité favorise la formation des hydrures, ce qui augmente la densité des cristallites et par la suite augmente la largeur du gap.

Ensuite, pour étudier le comportement du PSi et massif vis-à-vis de la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité. Nous avons obtenu les résultats suivants :

- Les spectres de la constante diélectrique réelle et imaginaire du silicium poreux PSi se distinguent de ceux du silicium massif ce qui peut être relié au changement de la morphologie du PSi.
- L'interprétation du spectre de la fonction diélectrique peut être attribuée aux transitions électroniques entre la bande de conduction et valence.
- Nous remarquons qu'il y a une diminution importante des amplitudes des pics $\varepsilon_1$ et $\varepsilon_2$ avec l'augmentation des porosités.
- Ces changements des fonctions diélectriques en fonction de la porosité sont interprétés en plus du confinement quantique par l'augmentation des liaisons pendantes présentes à l'interface et par la diminution des liaisons Si-Si dans le silicium poreux.
- On remarque un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies avec l'augmentation de la porosité, ce qui peut être relié à l'augmentation de la valeur du gap.
- Nous observons également un déplacement des pics d'absorption vers des énergies plus élevées lorsque la porosité augmente (bleu-shift). Ce résultat est en accord avec le spectre de la photoluminescence qui décrit un déplacement du pic de la luminescence de l'infrarouge vers le visible quand la porosité augmente.
- On peut conclure que l'indice de réfraction du silicium poreux est modulable et il varie sur un large intervalle ente le silicium massif (n=3.5) et celui de l'air (n=1).
- Une comparaison de la réflectivité du PSi et Si massif permet de constater que la porosification du Si réduit l'intensité de la réflectivité (On passe d'une réflexion totale du silicium massif de l'ordre de 40% à des réflexions inférieures à 20% pour le silicium poreux). Cette réduction est due au piégeage des photons incidents par les pores de la couche poreuse.

Comme perspectives, nous envisageons une modélisation par l'utilisation des supercellules de plus grande taille contenant un nombre d'atomes plus élevé qui nous permit d'augmenter la porosité au-delà de 40 % et de se rapprocher mieux de l'observation expérimentale.

# Références bibiographiques

# Références bibliographiques


[1] G. Conibeer, « Third-generation photovoltaics », J materialstoday, Volume 10, Issue 11, November 2007, Pages 42-50

[2] D. R.,Turner, « Electro-polishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions. », Journal of The Electrochemical Society, vol. 105, nº 402-408, p. 1958.

[3] R. Cisneros, C. Ramírez, et C. Wang, « Ellipsometry and ab initio approaches to the refractive index of porous silicon », J. Phys.: Condens. Matter, vol. 19, nº 39, p. 395010, oct. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/39/395010.

[4] S. Basu et J. Kanungo, « Nanocrystalline Porous Silicon », in Crystalline Silicon - Properties and Uses, S. Basu, Éd. InTech, 2011. doi: 10.5772/23355.

[5] L. T. Canham, T. I. Cox, A. Loni, et A. J. Simons, « Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology », Applied Surface Science, vol. 102, p. 436-441, août 1996, doi: 10.1016/0169-4332(96)00094-3.

[6] A. Halimaoui, « Porous silicon: material processing, properties and applications », Porous Silicon Science and Technology, nº 33-52, 1995.

[7] R. T. Ranaivoson, R. Andriambololona, et H. Andrianiaina, « La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et ses applications en Nanotechnologie », p. 25.

[8] R. A. Kyle et M. A. Shampo, « Erwin Schrödinger—Physicist », Mayo Clinic Proceedings, vol. 65, p. 818, juin 1990, doi: doi: 10.1016/S0025-6196(12)62572-5.

[9] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », Ann. Phys., vol. 389, nº 20, p. 457-484, 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.

[10] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », Math. Proc. Camb. Phil. Soc., vol. 23, nº 5, p. 542-548, janv. 1927, doi: 10.1017/S0305004100011683.

[11] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », Phys. Rev., vol. 136, nº 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

[12] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev., vol. 140, nº 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[13] Labanwski, J.K., Andzlem, J.W., «Density Functional Method in Chemistry », Springer-Verlag, New-York (1991), 443p.

[14] W. Kohn, « Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals », Rev. Mod. Phys., vol. 71, nº 5, p. 1253-1266, oct. 1999, doi: 10.1103/RevModPhys.71.1253.

[15] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », Phys. Rev. Lett., vol. 77, nº 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[16] R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, « Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory », phys. stat. sol. (b), vol. 119, nº 1, p. 9-40, sept. 1983, doi: 10.1002/pssb.2221190102.

[17] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », Phys. Rev. A, vol. 38, nº 6, p. 3098-3100, sept. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.

[18] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », Phys. Rev. B, vol. 37, nº 2, p. 785-789, janv. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.

[19] Bieder Jordan, « Étude théorique de la transition de phase α ⇄ γ du cérium : prise en compte des fortes corrélations en DFT+DMFT », thèse, l'Université Paris XI École doctorale Physique de la région Parisienne, France, 2013.

[20] F. Bloeh, « Uber die Quantenmechanik der Elek~ronen in Kristallgittern. », p. 46.

[21] S. Cottenier, « Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction », p. 77.

[22] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos, « Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients », Rev. Mod. Phys., vol. 64, nº 4, p. 1045-1097, oct. 1992, doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045.

[23] D. J. Chadi et M. L. Cohen, « Special Points in the Brillouin Zone », Phys. Rev. B, vol. 8, nº 12, p. 5747-5753, déc. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.8.5747.

[24] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », Phys. Rev. B, vol. 13, nº 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

[25] H. Perron, « Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO2 et de NiFe2O4 », p. 181.

[26] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », Phys. Rev. Lett., vol. 43, nº 20, p. 1494-1497, nov. 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.

[27] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », Phys. Rev. B, vol. 41, nº 11, p. 7892-7895, avr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.

[28] S. J. Clark et al., « First principles methods using CASTEP », Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, vol. 220, nº 5-6, p. 567-570, mai 2005, doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.

[29] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », Phys. Rev. B, vol. 50, nº 24, p. 17953-17979, déc. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

[30] N. Marzari, D. Vanderbilt, et M. C. Payne, « Ensemble density-functional theory for ab-initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators », Phys. Rev. Lett., vol. 79, nº 7, p. 1337-1340, août 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1337.

[31] M. Zafar et al., « Theoretical study of structural, electronic, optical and elastic properties of Al Ga1−P », Optik, vol. 182, p. 1176-1185, avr. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.12.165.

[32] S. W. Koch, T. Meier, W. Hoyer, et M. Kira, « Theory of the optical properties of semiconductor nanostructures », Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 14, nº 1-2, p. 45-52, avr. 2002, doi: 10.1016/S1386-9477(02)00358-2.

[33] F. Stern, « Elementary Theory of the Optical Properties of Solids », in Solid State Physics, vol. 15, Elsevier, 1963, p. 299-408. doi: 10.1016/S0081-1947(08)60594-9.

[34] H. R. Philipp et H. Ehrenreich, « Optical Properties of Semiconductors », Phys. Rev., vol. 129, nº 4, p. 1550-1560, févr. 1963, doi: 10.1103/PhysRev.129.1550.

[35] X. Sun, « Enabling high-porosity porous silicon as an electronic material », Microporous and Mesoporous Materials, p. 10, 2021.

[36] C. Pérez-Ràfols et al., « Carbon-stabilized porous silicon as novel voltammetric sensor platforms », Electrochimica Acta, vol. 377, p. 138077, mai 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138077.

[37] Q. Xie, S. Qu, et P. Zhao, « A facile fabrication of micro/nano-sized silicon/carbon composite with a honeycomb structure as high-stability anodes for lithium-ion batteries », Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 884, p. 115074, mars 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115074.

[38] Y. Tao, « Green and facile fabrication of nanoporous silicon@carbon from commercial alloy with high graphitization degree for high-energy lithium-ion batteries », Sustainable Materials and Technologies, p. 6, 2021.

[39] A. Ramizy, Z. Hassan, K. Omar, Y. Al-Douri, et M. A. Mahdi, « New optical features to enhance solar cell performance based on porous silicon surfaces », Applied Surface Science, vol. 257, nº 14, p. 6112-6117, mai 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.013.

[40] P. Sharma, X. Sun, G. Parish, et A. Keating, « Optimising porous silicon electrical properties for thermal sensing applications », Microporous and Mesoporous Materials, vol. 312, p. 110767, janv. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110767.

[41] Y. Jung, Y. Huh, et D. Kim, « Recent advances in surface engineering of porous silicon nanomaterials for biomedical applications », Microporous and Mesoporous Materials, vol. 310, p. 110673, janv. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110673.

[42] A. C. Fernandes da Silva et L. Â. Berni, « Multilayer porous silicon as visible radiation absorber », Optical Materials, vol. 112, p. 110795, févr. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110795.

[43] A. Uhlir, « Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon », Bell System Technical Journal, vol. 35, nº 2, p. 333-347, mars 1956, doi: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x.

[44] D. R. Turner, « Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions », J. Electrochem. Soc., vol. 105, nº 7, p. 402, 1958, doi: 10.1149/1.2428873.

[45] R. Vercauteren, « Porous silicon membranes and their applications: Recent advances », Sensors and Actuators A: Physical Journal p. 20, 2021.

[46] K. J. Nash, P. D. J. Calcott, L. T. Canham, M. J. Kane, et D. Brumhead, « The origin of efficient luminescence in highly porous silicon », Journal of Luminescence, vol. 60-61, p. 297-301, avr. 1994, doi: 10.1016/0022-2313(94)90150-3.

[47] S. Praveenkumar, D. Lingaraja, P. Mahiz Mathi, et G. Dinesh Ram, « An experimental study of optoelectronic properties of porous silicon for solar cell application », Optik, vol. 178, p. 216-223, févr. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.09.176.

[48] M. Steglich, T. Käsebier, M. Zilk, T. Pertsch, E.-B. Kley, et A. Tünnermann, « The structural and optical properties of black silicon by inductively coupled plasma reactive ion etching », Journal of Applied Physics, vol. 116, nº 17, p. 173503, nov. 2014, doi: 10.1063/1.4900996.

[49] A. Y. Vorobyev et C. Guo, « Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications: Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications », Laser & Photonics Reviews, vol. 7, nº 3, p. 385-407, mai 2013, doi: 10.1002/lpor.201200017.

[50] K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, et Y. H. Ogata, « Direct electrolytic reduction of solid SiO2 in molten CaCl2 for the production of solar grade silicon », Electrochimica Acta, vol. 53, nº 1, p. 106-110, nov. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.024.

[51] F. Dai et al., « Bottom-up synthesis of high surface area mesoporous crystalline silicon and evaluation of its hydrogen evolution performance », Nat Commun, vol. 5, nº 1, p. 3605, mai 2014, doi: 10.1038/ncomms4605.

[52] R. Memming et G. Schwandt, « Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions », Surface Science, vol. 4, nº 2, p. 109-124, mars 1966, doi: 10.1016/0039-6028(66)90071-9.

[53] R. L. Smith et S. D. Collins, « Porous silicon formation mechanisms », Journal of Applied Physics, vol. 71, nº 8, p. R1-R22, avr. 1992, doi: 10.1063/1.350839.

[54] C.-Y. Chen, W.-J. Li, et H.-H. Chen, « Tailoring Broadband Antireflection on a Silicon Surface through Two-Step Silver-Assisted Chemical Etching », ChemPhysChem, vol. 13, nº 6, p. 1415-1420, avr. 2012, doi: 10.1002/cphc.201100981.

[55] I. Syahidi et al., « Porous silicon fabrication on N-type Si (111) electrochemical anodization technique with HF:methanol solution », Materials Today: Proceedings, p. S2214785321020186, avr. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.833.

[56] X. Yang et al., « Porous Silicon Fabrication and Surface Cracking Behavior Research Based on Anodic Electrochemical Etching ‘ », Fuel Cells, vol. 21, nº 1, p. 52-57, févr. 2021, doi: 10.1002/fuce.202000048.

[57] U. Giisele et V. Lehmann, « Light-emitting porous silicon », Materials Chemistry and Physics, vol. 40, p. 253-259, 1995.

[58] M. J. J. Theunissen, « Etch Channel Formation during Anodic Dissolution of N-Type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid », J. Electrochem. Soc., vol. 119, nº 3, p. 351, 1972, doi: 10.1149/1.2404201.

[59] V. Lehmann et U. Gösele, « Porous silicon formation: A quantum wire effect », Appl. Phys. Lett., vol. 58, nº 8, p. 856-858, févr. 1991, doi: 10.1063/1.104512.

[60] X. G. Zhang, S. D. Collins, et R. L. Smith, « Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution », J. Electrochem. Soc., vol. 136, nº 5, p. 1561-1565, mai 1989, doi: 10.1149/1.2096961.

[61] G. Lerondel, « Propagation de la lumière dans le silicium poreux: application à la photonique ».

[62] A. Halimaoui, « Porous silicon: material processing, properties and applications », in Porous Silicon Science and Technology, J.-C. Vial et J. Derrien, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995, p. 33-52. doi: 10.1007/978-3-662-03120-9_3.

[63] N. Tetyana, « Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l’Anodisation Electrochimiques: Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications », p. 154.

[64] M. Cahay, « Quantum Confinement VI », p. 417,

[65] H. Y. Ramirez et al., « Optical fine structures of highly quantized InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots », Phys. Rev. B, vol. 81, nº 24, p. 245324, juin 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.245324.

[66] L. T. Canham, T. I. Cox, A. Loni, et A. J. Simons, « Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology », Applied Surface Science, vol. 102, p. 436-441, août 1996, doi: 10.1016/0169-4332(96)00094-3.

[67] S. Basu et J. Kanungo, « Nanocrystalline Porous Silicon », in Crystalline Silicon - Properties and Uses, S. Basu, Éd. InTech, 2011. doi: 10.5772/23355.

[68] P. Steiner, F. Kozlowski, et W. Lang, « Light-emitting porous silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency », Appl. Phys. Lett., vol. 62, nº 21, p. 2700-2702, mai 1993, doi: 10.1063/1.109236.

[69] H. F. Arrand et al., « The application of porous silicon to optical waveguiding technology », IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., vol. 4, nº 6, p. 975-982, déc. 1998, doi: 10.1109/2944.736088.

[70] W. E. Pickett, « ~THODS IN CONDENSED MATTER APPLICATIONS », p. 83.

[71] J. D. Head et M. C. Zerner, « A BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO FOR MOLECULAR GEOMETRIES », vol. 122, nº 3, p. 7, 1985.

[72] S. M. Sze et K.K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3rd ed. Hoboken, N.J : Wiley Interscience,2007.

[73] : F. L., « Traité des matériaux : Physique et technologie des semiconducteurs », 1995.

[74] H. Lachenani, A. Larabi, et N. Gabouze, « Study of Structural, Electronic and Vibrational Properties of Porous Silicon with Different Porosity », Silicon, vol. 11, nº 5, p. 2505-2515, oct. 2019, doi: 10.1007/s12633-019-00137-1.

[75] Y. Hikita et al., « Changes in the geometric structure and hydrogen-termination modify the electronic and optical properties of porous silicon », Optik, vol. 224, p. 165539, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165539.

[76] A. Chebihi, E. M. Oualim, M. Harmouchi, J. P. Vigneron, et P. Lambin, « PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRONIQUES DU SILICIUM ET LEURS APPLICATIONS DANS LE TRANSFERT RADIATIF », Phys. Chem. News 3 (2001) 17-25.

[77] M. A. Green, « Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients », Solar Energy Materials & Solar Cells , vol. 92, nº 11, p. 1305-1310, nov. 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.

[78] A. Trejo, M. Calvino, et M. Cruz-Irisson, « Chemical surface passivation of 3C-SiC nanocrystals: A first-principle study: Chemical Surface Passivation of 3C-SiC », Int. J. Quantum Chem., vol. 110, nº 13, p. 2455-2461, nov. 2010, doi: 10.1002/qua.22647.

[79] N. Koshida et al., « Optical characterization of porous silicon by synchrotron radiation reflectance spectra analyses », Appl. Phys. Lett., vol. 63, n° 20, p. 2774-2776, nov. 1993, doi: 10.1063/1.110330.

[80] M.G.Berger. Phd thesis, Forschungszentrum Julich, allemagne,(1996) .