



N° d'ordre :/2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Physique Appliquée : Physique des matériaux intelligents**
Par

MERZOUGUI Aicha

THEME

Etude préliminaire de stabilité de défauts ponctuels dans la
surface de silicium

Soutenue le : 09 /06/2016

Devant le jury composé de :

S. Saib	prof Univ. de M'sila	Président
F. Sabah	MCA Univ. de M'sila	Rapporteur
F. Samia	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la force, la volonté et le courage pour réussir un tel travail.

*Je voudrais exprimer ici mes sincères remerciements et tout mon respect a mon professeur encadrant **Fetah Sabah** pour son soutien, ses précieux conseils, sa patience et sa compréhension. Qu'il accepte le fruit de mon effort comme expression de ma profonde gratitude.*

*Aussi ; j'adresse mes remerciements les plus chaleureux a Mme **S.Salima** professeur de université de Msila qui m'a honorée en acceptant d'être président de ce jury.*

*Je remercie aussi très vivement Mme **F. Samia** professeur à l'université de Msila, pour avoir accepté d'examiner mon travail, afin de l'enrichir de ses conseils.*

La compréhension et les encouragements constants de ma famille m'ont également soutenu et rassuré durant toutes ces années, si j'ai réalisé une telle étude, je le dois à chaque membre de ma famille.

En fin je tiens a remercier particulièrement toutes personnes qui, de prés ou de loin m'ont aidé a l'accomplissement de ce travail.

Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de Réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum". Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de Tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma Mère ...

A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, Et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner L'aide et à me protéger.

Que dieu les gardes et les protège.

A mon encadreur Fetah Sabah.

A mes frères.

A mes sœurs

A mes amies.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

AICHA



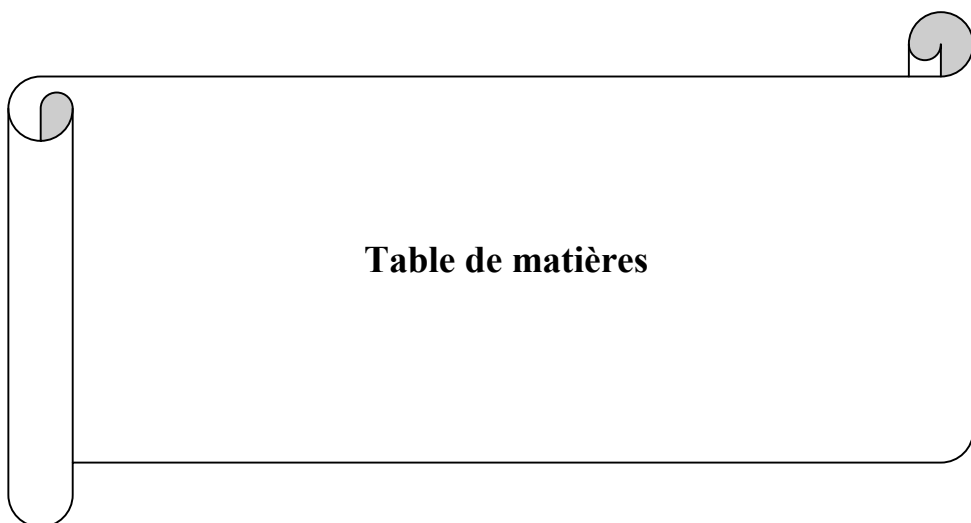


Table de matières

Table De Matières

Table de matière	i
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	ix
Introduction générale	x

Chapitre I

Les propriétés et les applications de silicium

I.1. Introduction	1
I.2. La structure cristalline et quelques notions de la cristallographique.....	1
I.3. Différents types du silicium	2
I.4. Les applications de silicium	6
I. 5. Le silicium amorphe hydrogéné	7
I.6. Structures cristallines sans défaut.....	8
I. 7. Structures cristallines avec défaut.....	14
I. 8. Les dislocations.....	17
I.9. Les défauts intrinsèques dans le silicium	18
I.9.1. Les vacants (les lacunes).....	18
I.9.2. L'interstitiel du silicium	19
I.10. Taille de la cellule contenant le défaut.....	19

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction	20
I.2. L'équation de Schrödinger	20
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	22

I.4. L'approche de Hartree.....	23
I.5 Approximation de Hartree-Fock	24
I.5.1 le principe d'exclusion de <i>Pauli</i> et l'échange	24
I.6 .La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	26
I.7. approche de Thomas-Fermi	26
I.8. Théorème de Hohenberg et Kohn	27
I.9. Approche de Kohn et Sham.....	28
I.10. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	29
I.11. Approximation de la Densité locale (LDA)	30
I.12.Approximation du gradient généralisé (GGA).....	31
I.13. Solution de l'équation de Kohn-Sham a une particule	31
I.14. La procédure de calcul dans la DFT	32
I.15. La base d'onde plane	32
I.16. Ondes planes et rayon de coupure « cutoff »	33
I.17 .Le pseudo potentiel	34
I.18. Echantillonnage de la zone de Brillouin	34
I.18.1.Nombre de points k.....	35

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction	36
III.2. Introduction au logiciel VASP.....	36
III.3. Les fichiers d'entrée/sortie.....	36
III.4. Les fichiers d'entrée	37
III.5. Fichiers de sortie.....	37
III.6. Le fichier INCAR	37
III.7. Le fichier POSCAR	38

III.8. Le fichier KPOINTS	38
III.9. Le fichier POTCAR.....	39
III.10. La reconstruction de surface	40
III.11. Paramètres de calculs	43

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I-1 : maille tridimensionnelle.....	1
Figure I-2: exemples de plans réticulaires.....	2
Figure I-3 : la structure diamant du silicium monocristallin.....	3
Figure I-4 : lingot du silicium monocristallin.....	3
Figure I-5 : plaquette de silicium multicristallin.....	4
Figure I-6: vue schématique de l'arrangement atomique dans Structure: (a) cristalline, (b) amorphe.....	5
Figure I-7: Distribution de densité d'états dans la structure Cristalline (a), et la structure amorphe (b)	5
Figure I-8 : Représentation schématique de la structure atomique :a- une paire de liaisons pendantes.b- une liaison pendante isolée	5
Figure I-9: structure cristalline et amorphe du silicium.....	7
Figure I-10 : cristal.....	8
Figure I- 12 : les sites T.....	9
Figure I-13 : les sites O.....	9
Figure I- 14 : les sites Octa et tétra dans CC et CFC.....	10
Figure I-15 : Cellule de Wigner-Seitz.....	11
Figure I-16 : réseau direct et réseau réciproque.....	11
Figure I-17 : 1ère zone de Brillouin.....	12
Figure I-18 : fonction périodique.....	12
Figure I-19 : 1ère zone de Brillouin.....	13
Figure I-20 : Réseau réciproque du réseau CC= réseau CFC.....	13
Figure I-21 : Réseau réciproque du réseau CFC = réseau CC.....	14
Figure I-22 : cellule de WS et 1 ^{ère} zone B du CC et CFC.....	14
Figure I-23: Lacune.....	15
Figure I-24: (a) défaut interstitiel ;(b) défaut substitutionnel.....	15

Figure I-25 : défauts ponctuels dans un cristal	16
Figure I-26: défauts de Frenkel et de Schottky	16
Figure I-27: Formation de défauts de Frenkel et de Schottky dans un réseau cristallin	16
Figure I-28 : les dislocations	17
Figure I-29 : Taille de la cellule contenant le défaut	19

Chapitre II :

Figure II-1 : solution de l'équation de Kohn-Sham	33
Figure II-2: Illustration schématise le potentiel de tout- électron (lignes continues) et Pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes	34

Chapitre III :

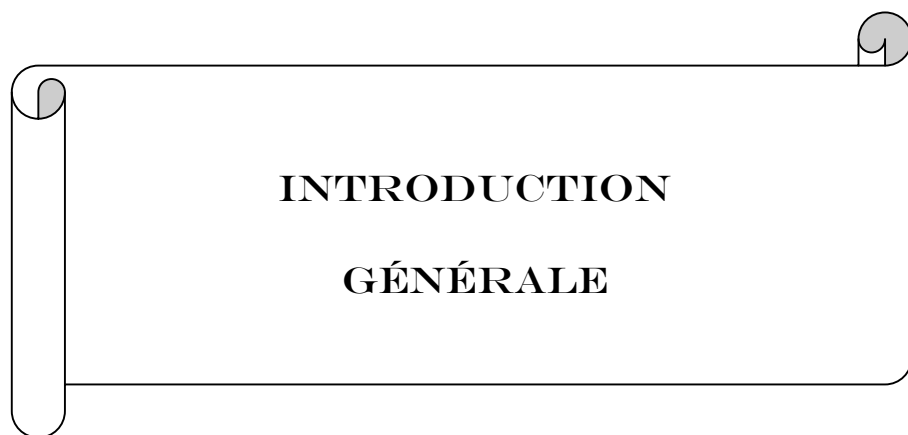
Figure III-1 : fichier poscar de silicium	38
Figure III-2 : fichier potcar de silicium	40
Figure III-3 : Reconstructions des surfaces de silicium les plus fréquemment rencontrées [114]	42
Figure III-4: Stabilité énergétique des surfaces de silicium [114]	42
Figure III-5 : À gauche, un cas réel d'un défaut dont on souhaite calculer l'énergie. On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul ab initio, la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des répliques du défaut. Les éventuelles interactions entre le défaut de la supercellule et ses répliques peuvent venir modifier l'énergie calculée	44
Figure III-6 : la structure cristallographique diamant de silicium	45
Figure III.7 : Représentation de la boîte utilisée dans nos calculs ab initio	46
Figure III.8 : Vues de profil et de dessus du substrat de silicium utilisé dans nos calculs. Le canal et le rail de dimères sont mis en évidence. Les atomes de silicium sont en gris	47
Figure III.9 : convergence de l'énergie de cutoff	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-1 : Tests de convergence sur l'énergie de coupure (compromis énergie /temps de calcul).....48

Tableau III-2: l'énergie de déformation les défauts de Frenkel pour petite boîte.....49

Tableau III-3 : Test de convergence sur la taille de la boîte.....50



INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées.

Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal parmi ces défauts, les défauts ponctuels (dimension 0) ; sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts ponctuels on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels).

Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique et les propriétés optiques.

Nous avons utilisé le code nommé Vienne Ab initio Simulation Package (VASP), Ce code permet de réaliser des calculs ab initio DFT dans une cellule périodique, avec des orbitales développées sur une base d'ondes planes. Nous avons utilisé la fonctionnelle (GGA) et les pseudos potentiels « ultrasoft » de Vanderbilt pour décrire les atomes de silicium et d'hydrogène.

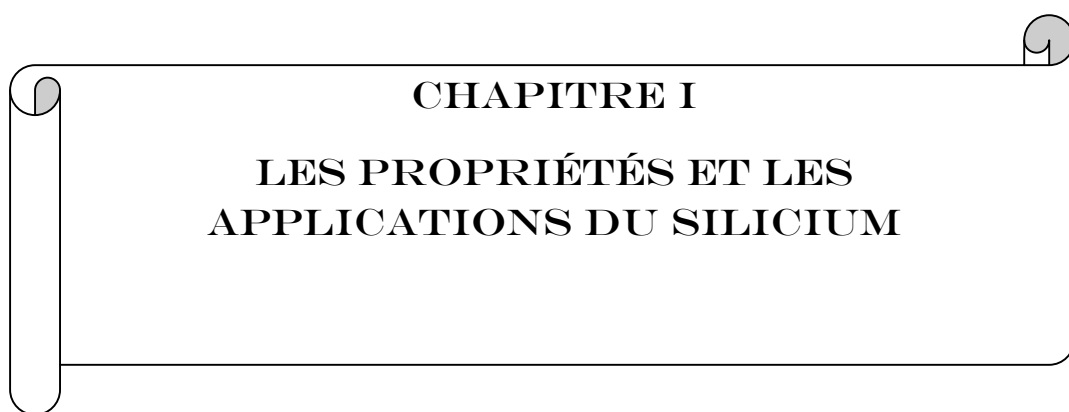
L'objectif de ce travail est l'étude préliminaire de stabilité des défauts ponctuels dans la surface de silicium. Les tests de convergence ont été réalisés sur l'énergie de coupure « cutoff », sur différents maillage de points K ainsi sur la taille de la cellule. Afin de vérifier leur influence sur la structure et l'énergie de formation des défauts nous avons testé notre choix pour quelques configurations.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres : après une introduction générale, le premier chapitre contient un rappel sur la structure cristalline du silicium avec un rappel de quelques notions cristallographiques, la structure des défauts ponctuels Dans le deuxième chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la

densité(DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralise (GGA).

Le troisième chapitre, est consacré aux simulations numériques. Il commence par un rappel de quelques notions sur les défauts ponctuels, une reproduction des surfaces (Si) que nous allons étudiées, ensuite une présentation des spécificités de nos simulations en utilisant le code de calcul VASP, logiciel utilisé pour notre étude à l'échelle atomique.

Finalement, on termine notre travail par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I

LES PROPRIÉTÉS ET LES APPLICATIONS DU SILICIUM

I.1. Introduction :

Le silicium existe en grande quantité à la surface du globe terrestre, c'est le deuxième élément le plus répandu après l'oxygène. Il n'existe pas à l'état libre mais le plus souvent sous sa forme oxydée (sable, silice, quartz...). Le silicium est un semi-conducteur qui représente le matériau de base utilisé par plus de 80% des industries électroniques. D'un point de vue structural, il peut se présenter sous différentes formes : amorphe, monocristallin, poly et multicristallin.

I.2. La structure cristalline et quelques notions de la cristallographie :

Dans la plupart des solides, les atomes sont arrangés selon une structure périodique dans l'espace, plus ou moins complexe, qui représente donc un ordre à grande distance aussi bien qu'à courte distance. Ces structures sont dites cristallines. Les matériaux pour lesquelles il n'en est pas ainsi sont dits amorphes.

Cet état ne diffère de l'état liquide que par le taux de viscosité. Tout liquide dont la viscosité est supérieure à 10^{13} poise est appelé verre.

Le réseau est un ensemble infini de points ordonnés et répartis régulièrement dans l'espace. Les points du réseau sont appelés nœuds. Le nœud peut être occupé par un objet qui est répété périodiquement qu'on appelle motif.

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel, la maille est un parallélépipède construit sur huit nœuds c'est-à-dire sur trois vecteurs. Elle est définie par les longueurs des vecteurs, et les angles entre eux α , β et γ ; *figure (I-1)*.

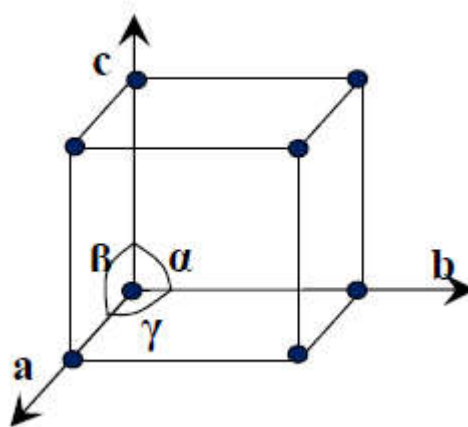


Figure I-1 : maille tridimensionnelle.

Le choix des vecteurs peut se faire de plusieurs façons, mais souvent on considère ceux qui engendrent la maille la plus petite qui, par des translations, décrit tout le réseau. Si le motif est une particule (atome, ion ou molécule), on obtient un réseau cristallin. par conséquent, un solide cristallin est un réseau dont la structure microscopique est caractérisée par un arrangement ordonné et périodique des particules dans l'espace.

✚ Plans réticulaires :

Un plan réticulaire est un plan passant par trois nœuds non colinéaires du réseau. une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans parallèles et équidistants qui passent par tous les nœuds du réseau. Elle est notée (hkl) où h, k et l sont des entiers relatifs, premiers entre eux, dits indices de Miller. ces indices sont ceux du plan de la famille le plus proche de l'origine, qui coupe les axes ox, oy et oz respectivement en $p = a/h$, $q = b/k$, $r = c/l$; (figure I – 2).

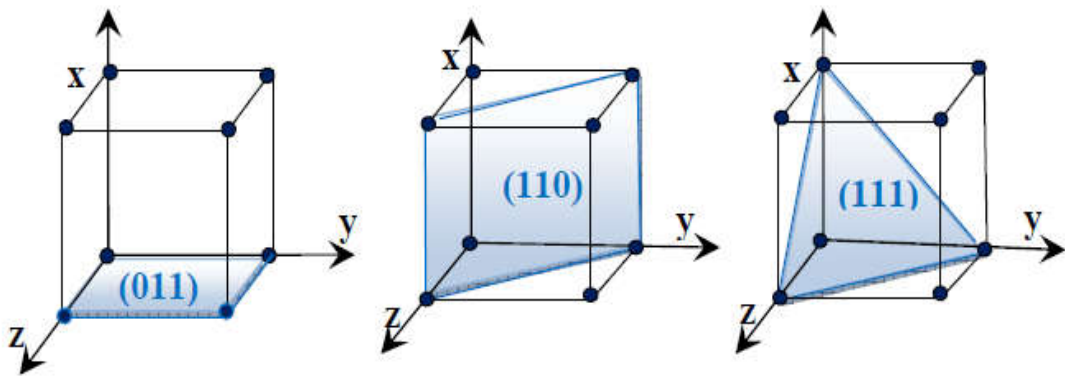


Figure I – 2: exemples de plans réticulaires.

I.3. Différents types du silicium :

a) Le silicium monocristallin :

Le semi-conducteur (silicium) possède 4 électrons sur sa couche périphérique car il appartient à la 4^{ème} colonne de la classification périodique des éléments.

Le silicium se cristallise dans la structure diamant, chaque atome est entouré de 4 atomes plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures c.f.c déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale comme c'est montré sur la figure (I-3). La position de l'origine de la seconde structure c.f.c par rapport à l'origine de la première est $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

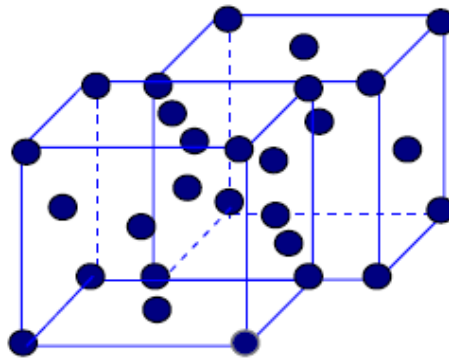


Figure I-3 : la structure diamant du silicium monocristallin[2].

Le silicium monocristallin est constitué d'un seul grain monocristallin, ce qui présente deux principaux avantages : l'absence des joints de grains qui permet d'éviter la recombinaison des porteurs et la présence d'une seule orientation cristallographique. Il correspond à la structure idéale de ce cristal. Les atomes sont arrangés de façon périodique dans la structure diamant avec une distance interatomique $d = 2.35 \text{ \AA}$. Le gap de ce matériau est indirect, il est de l'ordre de 1.12 eV à la température ambiante. La figure (I-4) représente un lingot du silicium monocristallin.



Figure I-4 : lingot du silicium monocristallin.

b) Le silicium multicristallin :

Le silicium multicristallin ou le polysilicium est moins performant que le silicium monocristallin, mais beaucoup moins cher. Il a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970, il se présente sous forme de lingots. Ce dernier étant d'une structure colonnaire est constitué de la juxtaposition de plusieurs grains, figure (I-5),

Différents par leur taille qui varient entre le millimètre et quelques centimètres et surtout par leur orientation cristallographique. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelées joints de grains.

La méthode utilisée dans son élaboration est la solidification directionnelle qui assure la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux, qui limitent les effets néfastes des joints de grains.



Figure I-5 : *plaquette de silicium multicristallin.*

La Figure I-5, montre les différents grains disponibles dans une plaquette du silicium multicristallin fabriquée à l'UDTS[3].

c) Le silicium amorphe :

Le silicium amorphe (a- Si) présente de faible variation de longueur et d'angle de liaison qui a pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques (*Figure. I-6-a*). A cause de ce désordre, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques, ce qui se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction. Ils forment ce qu'on appelle les queues de bande (*Figure. I-6-b*).

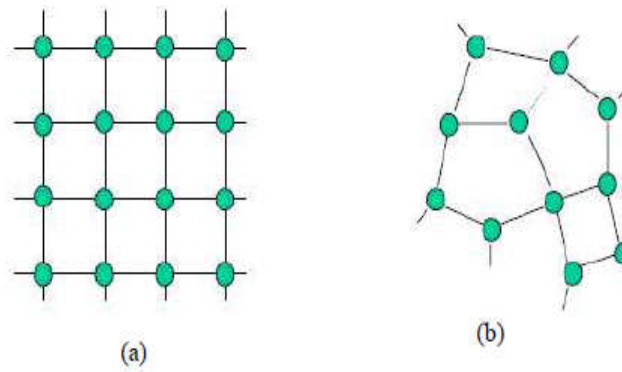


Figure I-6: vue schématique de l'arrangement atomique dans la Structure: (a) cristalline, (b) amorphe.

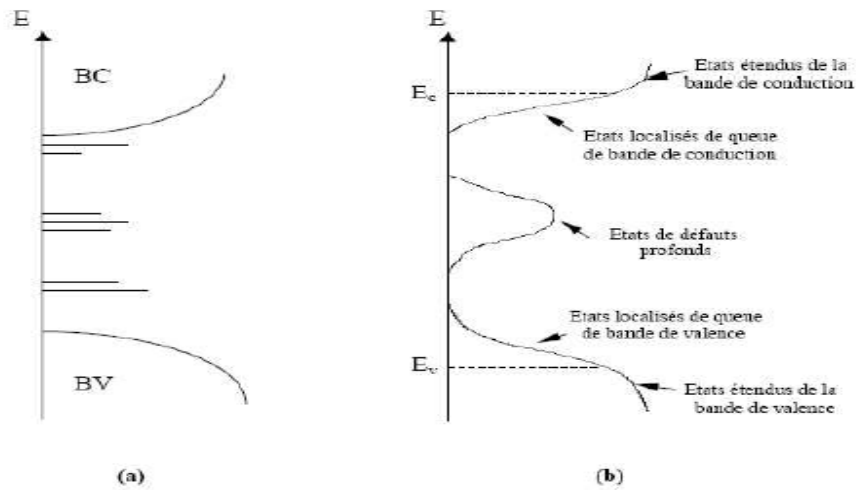


Figure I-7: Distribution de densité d'états dans la structure Cristalline (a), et la structure amorphe (b) .

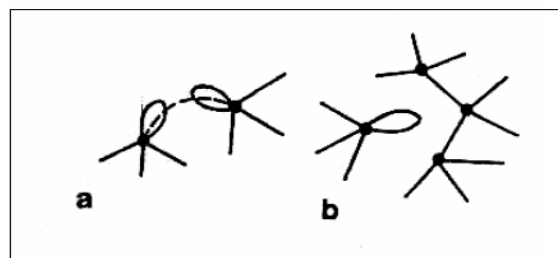


Figure I-8 : Représentation schématique de la structure atomique :
a- une paire de liaisons pendantes.
b- une liaison pendante isolée [4].

Le silicium amorphe est distingué du silicium cristallin par des avantages telles que :

- Possibilité de le déposer sur des grandes surfaces,
- Possibilité de le déposer sur des surfaces non planes ou souples : intéressant pour la Déposition sur cylindres ou sphères (axes de symétrie),
- Facilité de fabrication;
- Forte absorption de la lumière visible ;
- Peu de dégradation par les rayons X ;
- Bande interdite plus élevée (1,75 eV; 1,12 eV pour le silicium cristallin), qui permet d'obtenir des courants inverses dans l'obscurité plus faible.

Le silicium amorphe a aussi quelques inconvénients :

- Beaucoup de défauts, dans la structure.
- Faible mobilité des porteurs libres.

I.4. Les applications de silicium :

Après comparaison des avantages multiples du silicium amorphe et des inconvénients cités ci-dessus ; il ne faut pas conclure que ce matériau va remplacer le silicium cristallin dans un proche avenir. Par contre, il est possible de tirer partie de certains avantages du silicium amorphe afin de développer de nouvelles applications pour lesquelles le silicium cristallin ne peut être ou est difficilement utilisable : principalement les technologies qui nécessitent des grandes surfaces (macro-électronique), ou des surfaces non planes.

La plus connue de ces applications est la cellule photovoltaïque; utilisée le plus souvent dans des alimentations qui nécessitent de petites puissances, ce type de cellule solaire est assez répandu dans les calculatrices, les montres ou les chargeurs de batteries.

❖ Les trois autres applications actuellement en production industrielle grandissante sont :

- les applications téléfax.
- les applications de Xérographie (photocopie et impression laser): tant pour les Photocopieuses que pour les imprimantes laser, le silicium amorphe est actuellement utilisé dans certains modèles de la firme canon comme matériau photoconducteur; il a le grand avantage d'être mécaniquement beaucoup plus résistant que ses concurrents, qui sont en général le sélénium amorphe, ou des semi-conducteurs organiques. Dans cette application, la surface photoconductrice sert également de support au toner, elle devra être mise en contact direct avec la feuille (lors du transfert du toner); l'utilisation d'un

matériau beaucoup plus résistant mécaniquement augmente de façon non négligeable la durée de vie du dispositif (durée de vie prolongée d'un facteur 10 environ).

- les écrans plats (technologie TFT): le silicium amorphe est actuellement utilisé de plus en plus dans la confection d'écrans d'ordinateurs portables; la possibilité d'utiliser de grandes surfaces, ainsi que la technologie des transistors en couches minces (TFT), rend cette dernière application pratique réalisable avec le silicium amorphe[5].

I. 5. Le silicium amorphe hydrogéné :

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un matériau issu de la famille des semi-conducteurs; cette forme de semi-conducteurs a été découverte vers le début des années soixante; dans un premier temps elle n'était pas utilisable car elle avait beaucoup trop de défauts, mais vers la fin des années soixante, Chittick et al [4] observa qu'en déposant le silicium amorphe par un plasma de silane (SiH_4), plus de 99.9 % des défauts étaient saturés par l'hydrogène, ce qui rendait ce matériau utilisable comme semi-conducteur. Dès cette découverte, il fit l'objet de recherches intensifiées. La recherche de nouvelles ressources énergétiques, ainsi que de nouvelles applications en font un matériau actuellement encore en pleine évolution.

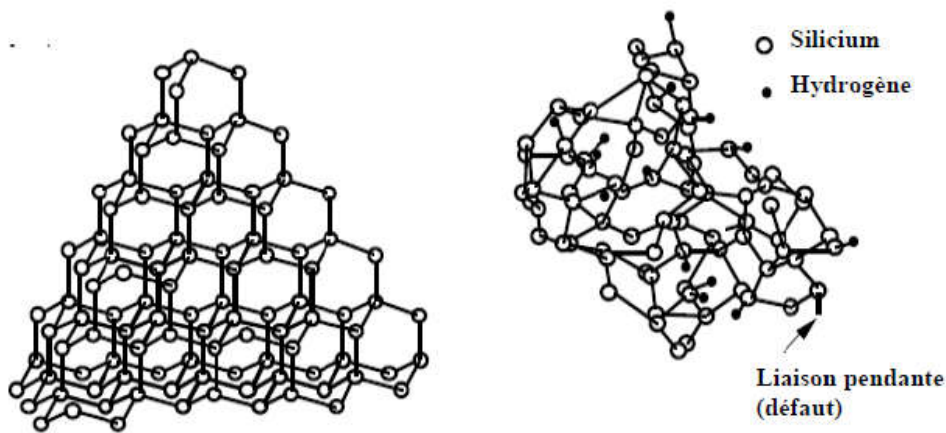


Figure I-9: structure cristalline et amorphe du silicium [5].

I.6. Structures cristallines sans défaut :

a. Description :

✓ Définition d'un cristal:

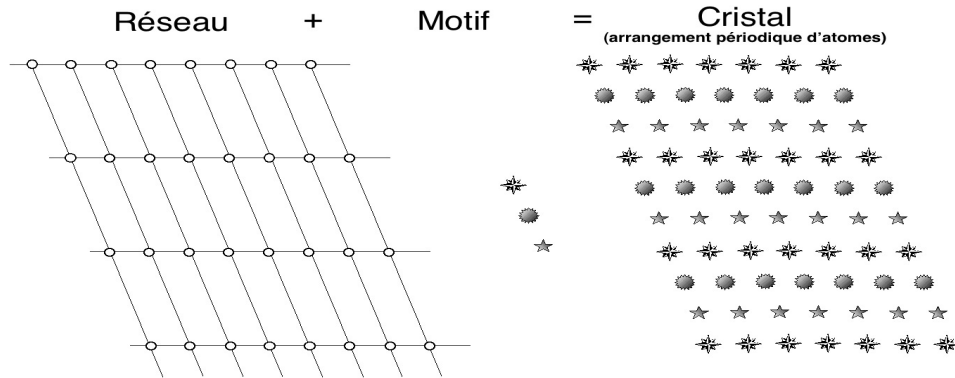


Figure I-10 : cristal.

✓ **Définition de maille** : Une maille permet de remplir tout l'espace si on lui applique les opérations de translation cristallines convenables :

- **Maille simple** : (primitive) 1 seul motif.
- **Maille multiple** : 2 motifs.

✓ **Motif** : c'est la reproduction indéfiniment et régulièrement des atomes ou ions dans le cristal[6].

b. Les sites interstitiels :

On vient de voir que, même dans la structure la plus compacte, il subsistait encore au moins 26% de vide. Ainsi, la structure peut être rendue plus dense si on remplit ce vide avec d'autres atomes de tailles nécessairement inférieures à celles des atomes principaux. On appelle sites interstitiels, d'insertion ou encore cristallographiques ces espaces vides. Le réseau de base est alors appelé réseau hôte ou réseau d'accueil. Dans la suite, nous décrirons uniquement les sites associés à la structure cfc. On distingue dans ce cas particulier deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques T, dans lesquels la cavité est au centre d'un tétraèdre et les sites octaédriques O, dans lesquels la cavité est au centre d'un octaèdre. Notons enfin qu'il existe une taille limite des atomes pouvant occuper les sites interstitiels sans déformation du réseau hôte, cette taille, qui est le rayon maximal que peut posséder un atome assimilé à une sphère dure est appelé rayon du site interstitiel.

L'important dans ce paragraphe est de connaître la position de ces sites dans la structure cfc, et de savoir déterminer ce rayon maximal.

- ✓ **Sites T** : Ils sont situés aux centres des tétraèdres formés par un sommet du cube et les trois faces adjacentes à ce sommet. Comme on peut choisir huit sommets, L y a huit sites T dans une structure cfc.

Le dessin ci-contre montre l'emplacement d'un tel site. Un atome plus petit peut donc se loger à cette position et rendre par conséquent la structure « moins creuse ». Le dessin montre également que l'atome qui occupe ce site est alors en contact avec quatre motifs de la maille, ce qui était attendu puisque c'est un peu la définition d'un site T!

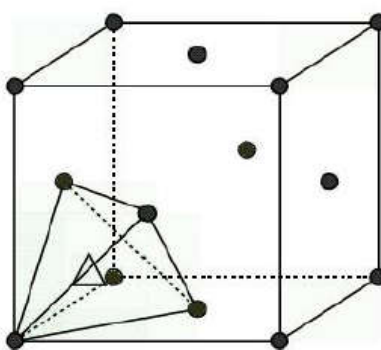


Figure I- 12 : les sites T.

Les sites tétraédriques sont en fait les centres des huit petits cubes de côté $a/2$ que l'on peut construire dans la maille.

- ✓ **Sites O** : Ils sont situés soit au centre de l'octaèdre formé par les centres des six faces du cube (dessin de gauche, ci-dessous), soit par deux sommets sur la même arête et les centres des faces définissant cette arête (dessin de droite, ci-dessous) .

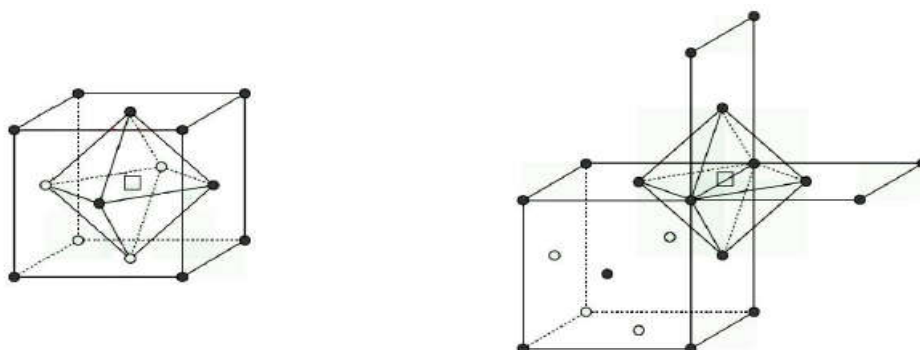


Figure I-13 : les sites O.

Le dessin de gauche correspond à un site O qui n'apparaît qu'une seule fois par maille, celui de droite apparaît 12 fois pour chacune des douze arêtes, mais appartient à 4 mailles, ce qui fait en tout 3 sites O de ce type. Au final, Il y a quatre sites O dans une structure cfc[7].

Pour les empilements compacts :

- Nombre de sites « Octa. » = nombre d'atomes / maille
- Nombre de sites « Tétra. » = 2 x nombre d'atomes / maille

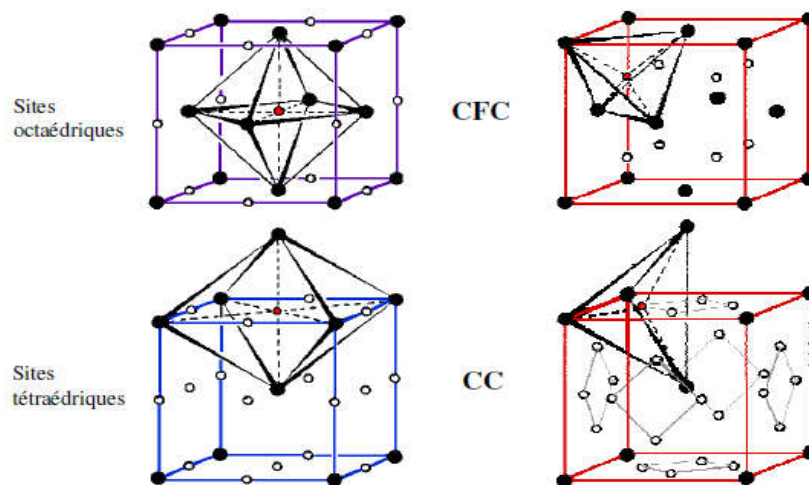


Figure I- 14 : les sites Octa et tétra dans CC et CFC.

✓ Espace réciproque :

➤ Pourquoi un espace différent ?

En cristallographie, ce que l'on enregistre en tant que " diffractogramme " n'appartient pas à l'espace "réel" ...

Transformée de Fourier : espace réel ↔ espace réciproque

- la TF contient la même information mais sous une autre forme

Dans l'espace réel, l'objet est défini en termes de distances

Dans l'espace réciproque, il est défini en termes de fréquence[6].

➤ Cellule de Wigner-Seitz (Espace Direct) :

Maille définie par les plans médiateurs tracés entre les segments de droite reliant les nœuds voisins à un nœud central

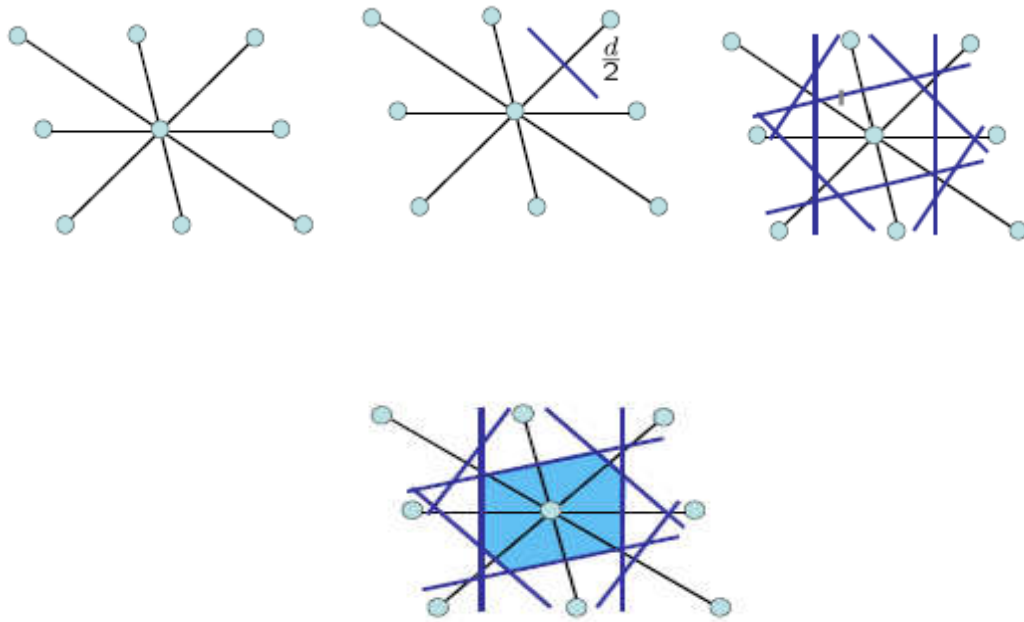


Figure I-15 : Cellule de Wigner-Seitz[8].

Cette cellule est une cellule primitive, elle possède la symétrie du réseau de Bravais qui la sous-tend.

➤ **Illustration à 2 dimensions :**

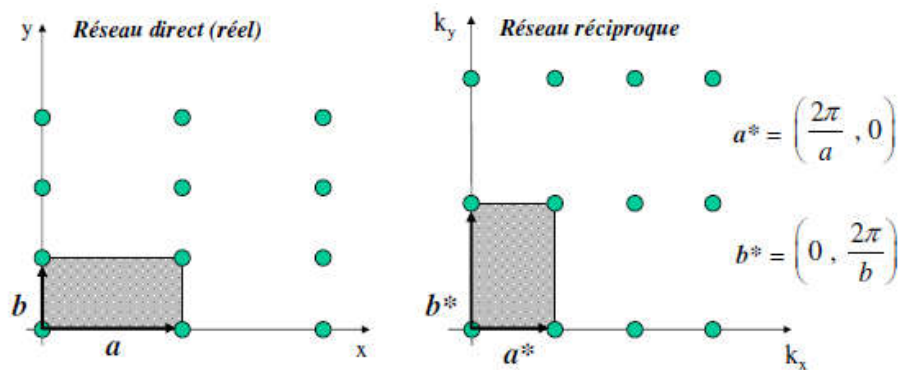


Figure I-16 : réseau direct et réseau réciproque.

De manière générale, les vecteurs primitifs du réseau réciproque sont définis tels que :

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}} ; \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}} ; \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}$$

➤ **1ère zone de Brillouin : cellule de Wigner-Seitz dans l'espace Réciproque**

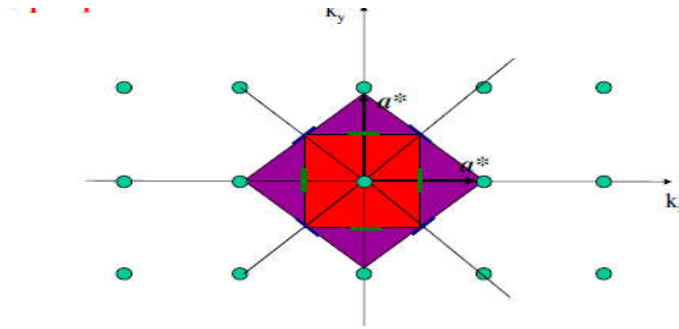


Figure I-17 : 1ère zone de Brillouin.

2ème zone de Brillouin et on peut encore continuer ...

➤ **Fonctions périodiques :**

Les rayons X sont diffractés par les électrons des atomes ;

La densité $\rho(r)$ de ces électrons possède la symétrie du cristal et donc elle est invariante par rapport à toute translation $T = n_1 a + n_2 b + n_3 c$

(n_1, n_2 Et n_3 entiers ; a, b et c vecteurs primitifs du cristal)

Donc $\rho(r + T) = \rho(r)$: la densité électronique est une fonction périodique que l'on peut développer en série de Fourier :

$$f(x) = F_0 + \sum_{p>0} \left[A_p \cos\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) + B_p \sin\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) \right] = \sum_p C_p \exp\left(i \frac{2\pi p x}{a}\right)$$

(ici p de $-\infty$ à $+\infty$)

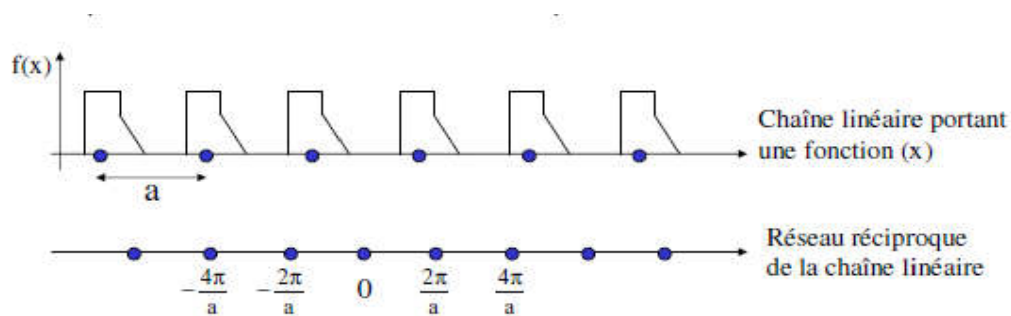


Figure I-18 : fonction périodique.

➤ **Réseau périodique tridimensionnel :**

On peut étendre l'équation précédente à un réseau périodique tridimensionnel :

$$f(r) = \sum_G C_G \exp(iG \cdot r)$$

Avec $G \cdot T = 2\pi p$ (donc : $\exp(iG \cdot T) = 1$)

G sont des vecteurs de l'espace réciproque : $G = h a^* + k b^* + l c^*$

On a la relation suivante entre les vecteurs primitifs du réseau direct et ceux du réseau réciproque

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \left(\begin{array}{l} a_1; a_2; a_3: \text{esp. direct} \\ b_1; b_2; b_3: \text{esp. réciproque} \end{array} \right)$$

➤ Réseau réciproque du réseau cubique simple :

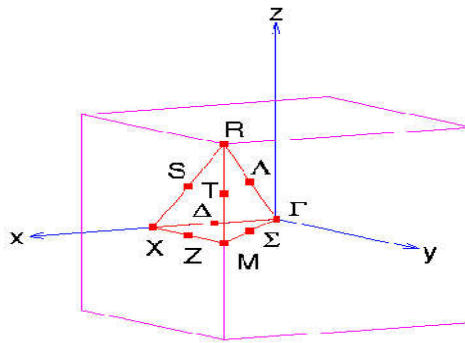


Figure I-19 : 1ère zone de Brillouin[6].

$$a_1 = (a, 0, 0); \quad b_1 = (2\pi/a, 0, 0)$$

$$a_2 = (0, a, 0); \quad b_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$$

$$a_3 = (0, 0, a); \quad b_3 = (0, 0, 2\pi/a)$$

- Les propriétés sont calculées non pas dans toute la zone de Brillouin mais en certains points : Points k particuliers ("haute symétrie")
- En pratique "maillage" de l'espace ou points k est définis par l'utilisateur.

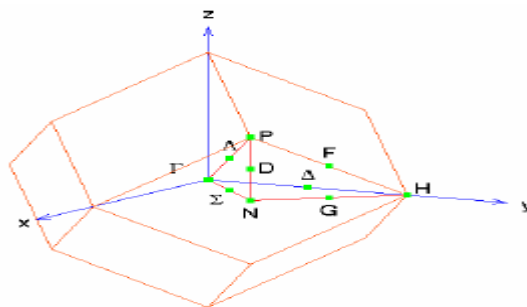


Figure I-20 : Réseau réciproque du réseau CC= réseau CFC.

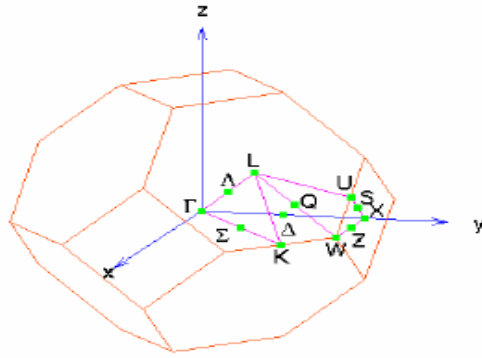


Figure I-21 : Réseau réciproque du réseau CFC = réseau CC.

1^{ère} zone de Brillouin du réseau CC (CFC) → La cellule de Wigner-Seitz du réseau CFC (CC)[3].

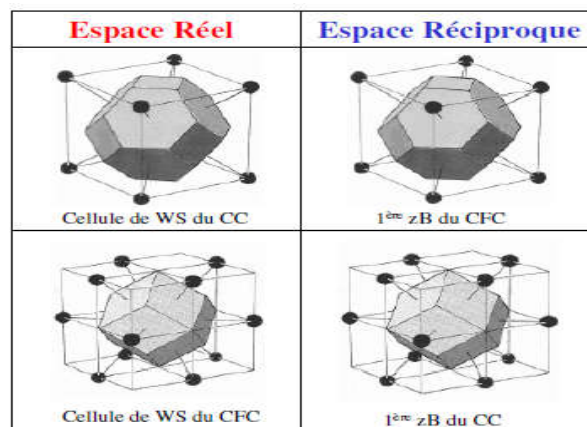


Figure I-22 : cellule de WS et 1^{ère} zB du CC et CFC [6].

I. 7. Structures cristallines avec défaut :

Dans les cristaux réels, la périodicité géométrique parfaite des atomes n'est jamais réalisée. Premièrement, les atomes du cristal ne sont jamais fixes sur leurs sites cristallins. Ils sont Animés de mouvement d'oscillations dont l'amplitude varie avec la température. On rappelle qu'un cristal est illimité. Un monocristal est défini comme étant une portion du cristal. Deux types de défauts existent dans les monocristaux [9]:

a) Défauts de structure :

✓ Les défauts ponctuels :

Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique. La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau

cristallin et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même. Il existe trois types de défauts ponctuels :

- ❖ **Les lacunes** : Ce défaut correspond à un site atomique inoccupé dans la structure

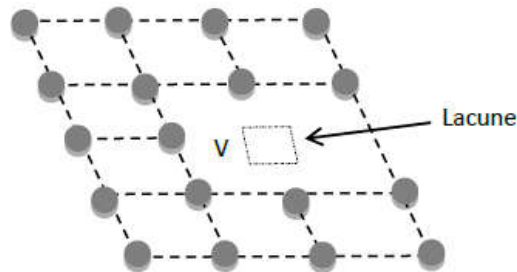


Figure I-23: *Lacune*[10].

- ❖ **Les défauts interstitiels** : Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle de défaut auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages[8].
- ❖ **Les atomes en substitution** : C'est un atome étranger qui se place à un nœud du réseau cristallin. Ce type de défauts joue également un rôle important dans la constitution des alliages[11].

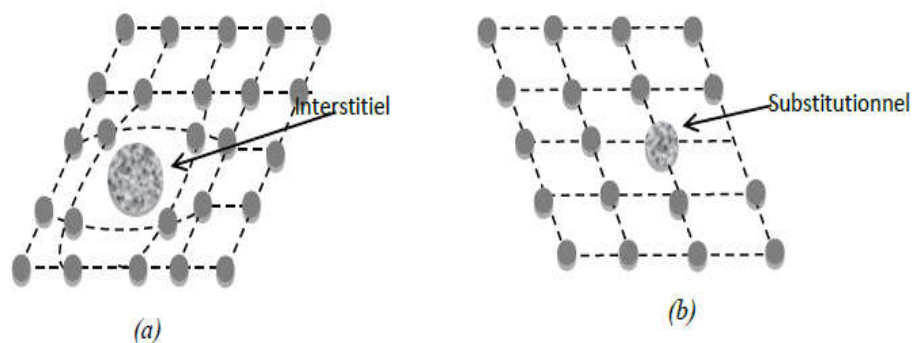


Figure I-24: (a) défaut interstitiel ;(b) défaut substitutionnel[10].

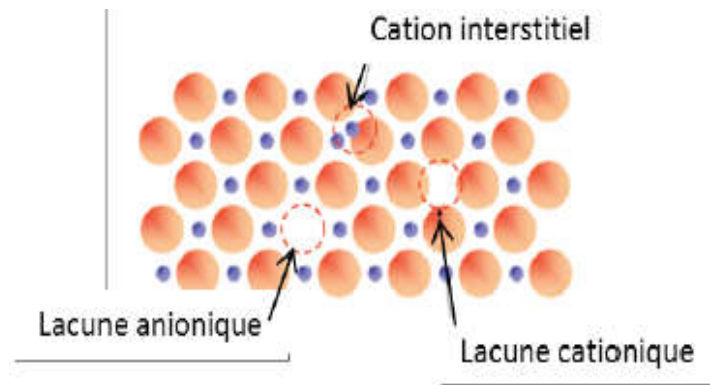


Figure I-25 : défauts ponctuels dans un cristal [11].

❖ Défauts de Schottky et de Frenkel :

Les défauts de Schottky et de Frenkel sont des associations par paires de défauts ponctuels.

Dans les cristaux ioniques, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau. On distingue :

- Les défauts de Schottky, sont constitués de deux lacunes : une anionique et une cationique
- Les défauts de Frenkel, qui correspondent à des atomes déplacés : ils occupent un site interstitiel au lieu d'occuper leur position normale dans le réseau. On peut donc les décrire comme l'association de deux défauts : une lacune et un défaut interstitiel.

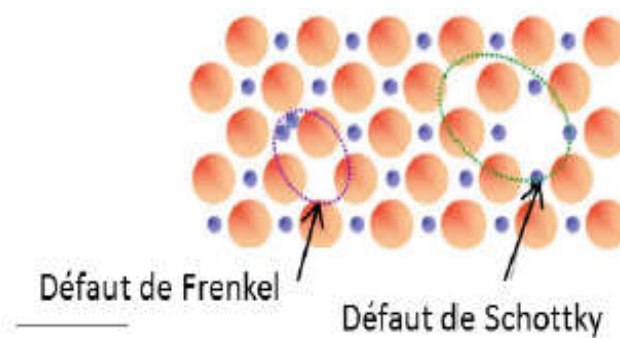


Figure I-26: défauts de Frenkel et de Schottky[11].

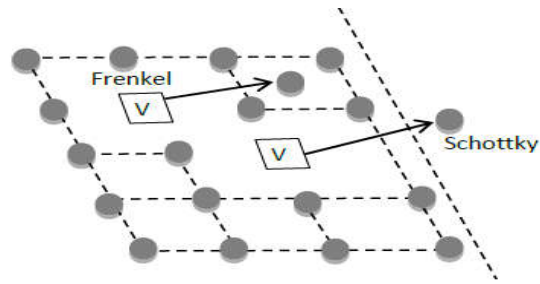


Figure I-27: Formation de défauts de Frenkel et de Schottky dans un réseau cristallin[10].

✓ **Défauts non ponctuels :**

Quand on soumet un cristal à une contrainte mécanique (Compression, torsion....) on constate en premier une déformation élastique (déformation Réversible), puis une déformation plastique (déformation irréversible) et enfin la rupture. Un cristal est toujours obtenu par solidification d'un bain. Les conditions techniques et Mécaniques de cette solidification ont une influence majeure sur la qualité du cristal. Généralement des gradients locaux de température ou de tension mécanique induisent des défauts géométriques comme les dislocations[9].

b) Défauts de composition :

Un cristal n'est jamais chimiquement parfait car les corps qui le forment ne sont jamais purs à 100 %. Une purification très poussée conduit à une proportion d'impuretés $> 10^{-6}$ (10^6 Atomes pour un atome d'impureté). Ces atomes étrangers peuvent occuper soit des positions d'interstice ou de substitution (en comblant les lacunes). Des purifications physiques peuvent améliorer la pureté d'un cristal jusqu'à 10^{-10} .

Ces impuretés peuvent avoir un rôle positif. C'est le cas de leur incorporation volontaire et de manière contrôlée dans les semi-conducteurs par exemple (opération appelée dopage) car un semi-conducteur sans dopage ne présente qu'un intérêt très limité[6].

I. 8. Les dislocations :

Un autre type de défaut cristallin, est appelé le défaut de ligne. Il peut être créé dans les deux solides mono- et polycristallins. Le type le plus fréquent des défauts de ligne créé dans un solide cristallin est appelé une dislocation. La dislocation peut être décrite comme un glissement interne partiel.

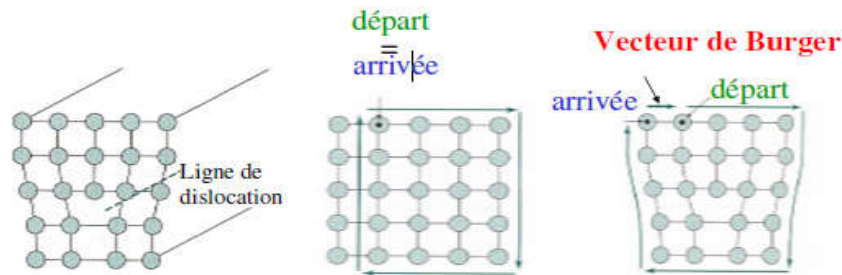


Figure I-28 : les dislocations .

- **Vecteur de Burger** : petit déplacement nécessaire à fermer la « Boucle » autour du défaut (« circuit de Burger »)[6].

I.9. Les défauts intrinsèques dans le silicium :

Il y'a deux défauts fondamentaux dans le silicium, les vacants et l'interstitiel du silicium. Chacun est présent dans l'équilibre thermodynamique à toute température T finie, sa concentration étant proportionnelle à $\exp(-W/kT)$, où W est l'énergie de formation de défaut.

I.9.1. Les vacants (les lacunes) :

Le vacant en silicium ne peut être produit qu'à basse température parce qu'il est trop mobile. La principale caractéristique de V_{Si} (site vacant du silicium) est que les atomes voisins de silicium entourant le site vacant peuvent adopter une variété des configurations, selon l'état de charge du centre. Les atomes voisins subissent des distorsions (de Jahn-Teller) qui réduisent la symétrie du centre et reconstruisent des liaisons brisées sous diverses formes possibles.

Le vacant peut prendre cinq états de charge dans la bande interdite du silicium ($V^{2+}, V^+, V^0, V^-, V^{-2}$). A titre d'exemple, dans un matériau du type-N, où l'état de charge est V^{-2} , le vacant se produit à la température de 70 K, avec une énergie d'activation de migration de vacant $U = (0.18 \pm 0.02)$ eV. Dans un matériau de haute résistivité, V^0 , il se produit à la température de 200 K, avec énergie $U = (0.45 \pm 0.04)$ eV. En matériau du type-P, V^{2+} , il se produit à 150 K, avec énergie $U = (0.32 \pm 0.03)$ eV [10].

I.9.2. L'interstitiel du silicium :

Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages.

I.10. Taille de la cellule contenant le défaut :

Compromis entre ce que l'on peut traiter et la réalité (Concentration de défauts)

Attention aux cellules trop petites : interactions (entre Défauts) artificielles !

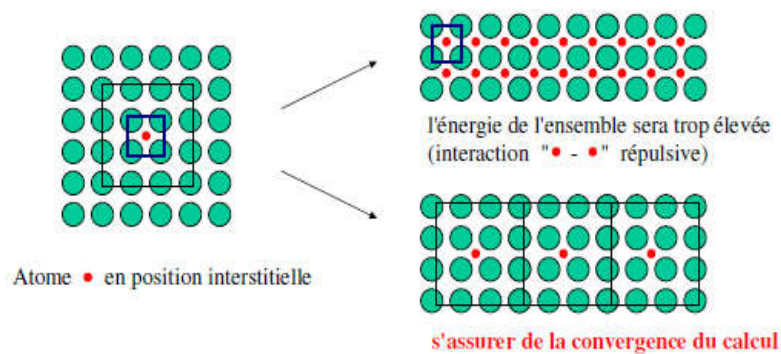
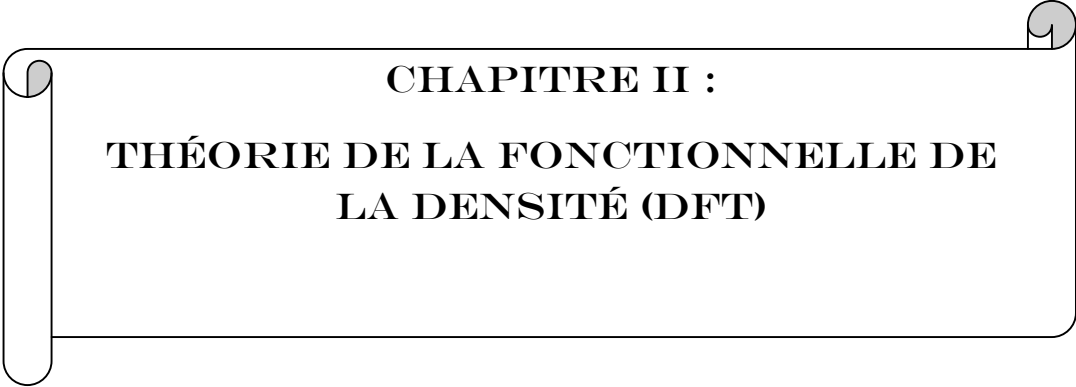


Figure I-29 : Taille de la cellule contenant le défaut [6].

A decorative scroll frame with a light gray background and a dark gray border. The frame has a scroll-like shape on the left side and a small circular element on the right side.

CHAPITRE II :

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

II.1. INTRODUCTION :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons). Telles que sa structure électronique, en effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose le DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées .

L'objectif principal de la théorie de la densité fonctionnelle est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs[1].

II.2. L'équation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions+électrons) à partir des lois de la mécanique quantique ; à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (II.1)$$

Où E est l'énergie électronique, et H est l'opérateur Hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (II.2)$$

Dans lequel $V(r_i)$ est le potentiel « externe » agissant sur l'électron i limité en général au potentiel du au noyau de charge Z_α :

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (\text{II.3})$$

Nous employons ici les unités atomiques (l'unité de longueur est le rayon de Bohr $a_0(0,5292 \text{ \AA})$, l'unité de charge est la charge de l'électron e et l'unité de masse est la masse de l'électron m_e . nous pouvons écrire d'une manière plus compacte :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} + T_n + V_{nn} \quad (\text{II.4})$$

Ou

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) \quad (\text{II.5})$$

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons

$$T_n = \sum_{\alpha=0}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (\text{II.6})$$

T_n : L'énergie cinétique totale des noyaux

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.7})$$

V_{ee} : L'énergie d'interaction des électrons deux a deux

$$V_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.8})$$

V_{nn} : L'énergie d'interaction des noyaux deux a deux

$$V_{en} = \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (\text{II.9})$$

V_{en} : L'énergie d'interaction des noyaux-électrons

En pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger[2] avec 10^{23} équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui sont importantes. Quand aux noyaux; leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons ; ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance[3].

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soit immobile. En adaptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $T_n = 0$ et $V_{nn} = 0$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est L'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H = T_e + V_{ee} + U_{en} \quad (\text{II.10})$$

Avec

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) \quad (\text{II.11})$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (\text{II.12})$$

$$U_{en} = \sum_{i \neq j=1}^N V_{\text{el-el}}(r_i - r_j) \quad (\text{II.13})$$

Ou

$$V_{\text{el-el}}(r_i - r_j) = \frac{1}{|r_i - r_j|} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.14})$$

Les deux premiers termes (cinétique et potentiel) sont à un seul centre alors que le troisième terme (interaction coulombienne) est à deux centres.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock.

II.4. L'approche de Hartree :

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II. 15})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{\text{eff}}(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 16})$$

Dans ce qui suit les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (II.16) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{\text{eff}}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II.16) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{II.17})$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_N(r) = -e \int d^3 r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (\text{II.18})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (II.19)$$

Il est important de signaler que le terme (II.16) est à un seul centre, en r , alors que (II.18) est à deux centres, en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes. Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.16) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r) \quad (II.20)$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad (II.21)$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 Est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposer une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

II.5 Approximation de Hartree-Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [4] est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (II.22)$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de a et de b .

$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N)$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin $\frac{1}{2}$) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

II.5.1 le principe d'exclusion de *Pauli* et l'échange :

Le principe d'exclusion de *Pauli* est la conséquence directe de cette antisymétrie. La conséquence essentielle en est que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre

les électrons de même spin. Elle est illustrée par un espace (dont la forme reste à définir mais que nous considérons comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifiée de trou de fermi. C'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron une charge équivalente à $+1/2 e$ est exclue. Ce trou qui accompagne l'électron dans son déplacement rend donc bien compte de l'échange. Sur le plan du bilan énergétique, ceci conduit à une réduction de l'énergie électrostatique de Coulomb d'une quantité appelée énergie d'échange : E_{ech} . Elle rend compte du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. : E_{ech} Est incluse dans les calculs tels que ceux basés sur l'approximation de *Hartree-Fock* (HF).

L'approximation de *Hartree-Fock* constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab-initio* et semi-empiriques, d'où son succès confirme dans ce domaine depuis plusieurs décennies[5]. Tout comme dans l'approche de Hartree ; la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par un produit de fonctions mono-électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (II.15). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree dans lesquelles des permutations de r_i modulées des poids ± 1 sont effectuées de manière à obéir au principe d'exclusion de *Pauli* (I.22).

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \\ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N] \quad (II.23)$$

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum_j \left[\int \frac{dr^3}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_i(r) \\ = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (II.24)$$

Les équations de Hartree-Fock (II.24) diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en Ψ_i : la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type *Hartree-Fock* difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

II.6 .La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes *ab initio* est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N-1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variable, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique reste indépendante de la taille du système.

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas (1903-1992) [5] et Enrico Fermi (1901-1954) [6]. En 1927, ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique.

Le formalisme de la DFT a été donné en 1964 par Hohenberg et Kohn [7], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham [8] ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique.

Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique. Le principe de la méthode de Hohenberg et Kohn, les différentes approches d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

II.7. approche de Thomas-Fermi :

Dans le modèle de Thomas [9] et Fermi[10], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme, mais qui varie lentement est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Les électrons ont un comportement identique à celui d'un gaz électronique homogène de densité constante et sans interaction évoluant dans un potentiel effectif, donné par l'équation suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (II.16)$$

Le module de Thomas et Fermi constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.17)$$

- Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électron sans interaction de densité $\rho(r)$.
- Le second terme décrit l'énergie cinétique d'une densité électronique.
- Le troisième terme correspond à l'énergie coulombienne électron-électron

Le module de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle, dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.8. Théorème de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, ou l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_I \nabla^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{|r_I - r_J|} \quad (II.18)$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn [8] qui affirment qu'il ya bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (II.17), se basant sur les points suivants :

Théorème 1 :

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \quad (II.19)$$

Théorème 2 :

Hohenberg et Kohn [7] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II.20)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II.21})$$

Les conséquences des deux théorèmes fondamentaux de la DFT sont que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité.

L'équation d'énergie des fonctions mono-électroniques est donc décrite par l'expression

$$E_{HK}(\rho) = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.22})$$

$E_{HK}[\rho]$: Est universelle pour n'importe quel système a plusieurs électrons.

$\int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r$ Représente l'interaction noyaux-électrons.

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à 3N variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, ou l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ .

Le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules

$$\int \rho(r) d^3r = N.$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $E_{HK}[\rho]$.

II.9. Approche de Kohn et Sham :

La théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS)[11]. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham [11] remplace le système à particules interagissant entre elle. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer ; dans une fonctionnelle d'échange corrélation $F_{xc}[\rho]$.

$$\begin{aligned} E_{KS} &= F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \\ &= T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.24})$$

Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.25})$$

Où les fonctions d'onde d'une seule particule $\Psi_I(r)$ sont les N solution de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham.

$$(H_{KS} - \epsilon_I) \Psi_I(r) = 0 \quad (\text{II.26})$$

ϵ_I : Représentent les valeurs propres

H_{KS} : est l'Hamiltonien effectif.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.27})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{II.28})$$

V_{ext} : Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

V_H : L'interaction de Coulomb classique entre les électrons.

V_{xc} : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

Les équations (II.25)-(II.26) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $\rho(r)$ et l'énergie totale résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute E_{KS} approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[\rho]$, exacte soit connue.

$E_{xc}[\rho]$ peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (II.21).

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] + E_H[\rho] \quad (\text{II.29})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$$

II.10. Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité.

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

II.11. Approximation de la Densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$:

$$E_{XC}^{LDA} = \int P(r)[P(r)]d^3 r \quad (II.30)$$

$\varepsilon_{XC}([\rho], r)$: est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point r ; elle dépend de $P(r)$ dans le voisinage de r .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation par électron peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation :

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA} \quad (II.31)$$

Avec $E_X^{LDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac[12].

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de E_{XC}^{LDA} . Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [14] et par Perdew et Zunger [15] pour aboutir à une forme analytique de E_{XC}^{LDA} .

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système.

Le potentiel d'échange- corrélation s'écrit alors :

$$V_{xc}^{LDA} = \partial E_{xc}[\rho(r)] / \partial \rho(r) \quad (II.32)$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \downarrow, \rho \uparrow) = \int \rho \uparrow(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3 r \quad (II.33)$$

Avec

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{hom} \rho(r) \quad (II.34)$$

Où ϵ_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\rho(r)$. il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [16] et Perdew, Burke et Ernzerhof [17].

II.12. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $[\nabla\rho(r)]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA [18 – 19], la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non homogène comme s'il était localement non homogène.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[(\rho), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (II.35)$$

Dans la quelle représente l'énergie d'échange – corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [19 – 20] est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale.

II.13. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule :

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Les choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\Psi_i(r) = \sum c_{ij} \Phi_i(r) \quad (II.36)$$

Où $\Phi_i(r)$: sont les fonctions de base.

c_{ij} : Les coefficients de développement.

La solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les c_{ij} , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.37})$$

H : est l'Hamiltonien de Kohn et Sham.

S : la matrice de recouvrement.

II.14. La procédure de calcul dans la DFT :

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out}

De la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{out}^i \quad (\text{II.38})$$

i : représente la $i^{ème}$ itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte.

II.15. La base d'onde plane :

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque, l'idée la plus simple est de la décomposer en onde planes à l'aide de la série de Fourier

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_g C_{n,k}(\vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II.39})$$

Où les $\vec{g}$ sont des vecteurs du réseau réciproque définis par :

$$\vec{g} \cdot \vec{k} = 2\pi n \quad (\text{II.40})$$

$\vec{k}$ est un vecteur du réseau réel et n sont des entiers, avec cette définition, on a un nombre infini d'ondes planes de vecteur $\vec{g}$, en remplaçant l'équation (II.39) dans (II.40) on obtient

L'expression de la fonction d'onde totale :

$$\Psi(r) = \sum_{k,g} C_{k+g} e^{i(k+g)r} \quad (\text{II.41})$$

On peut tronquer la somme sur les vecteurs $\vec{g}$ tel que l'énergie cinétique des ondes planes $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{g})^2$ soit inférieur à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$ c'est à dire tout les ondes plane tel que $|\vec{k} + \vec{g}| < \vec{G}_{cut}$ incluses dans la fonction (II.41), on enlève dans cette coupure des ondes planes de grande énergie cinétique, soit celle qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fines. La valeur de l'énergie de coupure E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudopotentiel qui décrit l'interaction cœur valence.

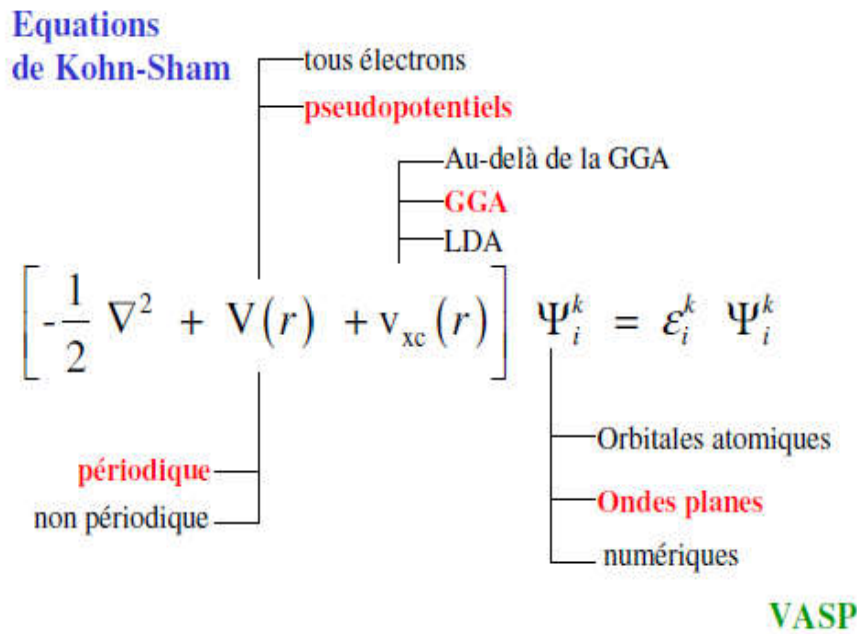


Figure II-1 : solution de l'équation de Kohn-Sham[21].

II.16. Ondes planes et rayon de coupure « cutoff » :

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_G c_{n,k+G} \exp[i(K + G) \cdot r] \quad (\text{II.42})$$

Outil mathématique permettant de développer les fonctions d'onde électroniques. La base est complète, on peut ne prendre dans le calcul que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine valeur : rayon de coupure : « cutoff »[21]

« Cutoff » (temps!) → nombre d'ondes planes en jeu dans le calcul

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} (u. a.) \quad (\text{II.43})$$

II.17 .Le pseudo potentiel :

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, est très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde plane car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [22].

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le Potentiel créé par le noyau avec tout les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la figure I-2.

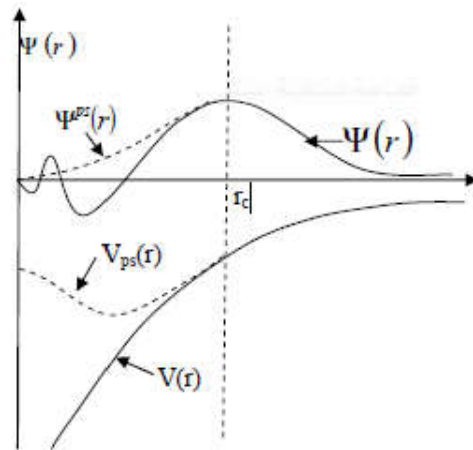


Figure II-2: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et Pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes[23]

11.18. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de $\vec{k}$ (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points $\mathbf{k}$ sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points $\mathbf{k}$ dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des

points $\vec{k}$. On peut citer celle de chadi et cohen [24] et celle de Monkhorst et Pack [25], c'est cette dernière que nous avons utilisé dans cette thèse.

II.18.1. Nombre de points k :

Nombre d'atomes dans la cellule x Nombre de points k $\approx$ constant[21].

CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

III.1. Introduction :

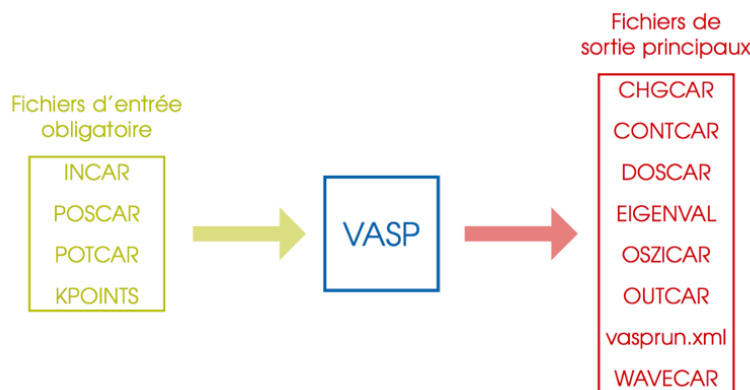
Le troisième chapitre, est consacré aux simulations numériques. Il commence par un rappel de quelques notions sur les défauts ponctuels, une reproduction des surfaces (Si) que nous allons étudiées, ensuite une présentation des spécificités de nos simulations en utilisant le code de calcul VASP, logiciel utilisé pour notre étude à l'échelle atomique. Enfin nous discuterons nos résultats.

III.2. Introduction au logiciel VASP :

VASP ("*Vienna Ab initio Simulation Package*") est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions 3D-périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW (*Plane Augmented Waves*).

III.3. Les fichiers d'entrée/sortie :

VASP nécessite plusieurs fichiers d'entrée avec un nom et un format imposés. Ils doivent se trouver dans le dossier d'exécution du code. Plusieurs fichiers de sortie sont créés durant l'exécution du code et se trouvent également dans le dossier d'exécution. Certains fichiers ne sont présents que dans certaines conditions. Voici un schéma général des entrées/sorties avec les principaux fichiers de sortie :



Il est recommandé de créer un dossier pour chaque nouveau calcul, sauf si l'on souhaite écraser les données présentes dans le dossier.

III.4. Les fichiers d'entrée :

- INCAR : Type de calcul et paramètres du calcul
- POSCAR : Positions initiales des atomes
- KPOINTS : Grille de points k utilisée
- POTCAR : Contient les pseudopotentiels utilisés

III.5. Fichiers de sortie :

Parmi les principaux fichiers de sortie, on notera :

- OUTCAR : Listing du calcul, informations générales ...
- OSZICAR : Itérations électroniques et ioniques, utile pour suivre la convergence du calcul.
- WAVECAR : Fichier binaire contenant la fonction d'onde finale.
- CHGCAR : Densité électronique finale discrétisée sur une grille.
- CONTCAR : Structure finale
- DOSCAR : Densité d'états
- EIGENVAL : Valeurs propres de l'hamiltonien pour chaque bande et pour chaque point k.
- vasprun.xml : Ce fichier contient toutes les informations précédentes, sauf la densité électronique et la fonction d'onde, mais au format xml. Il est utilisé par certains outils de post-traitement, le langage xml rendant sa lecture plus facile que celle du fichier OUTCAR.

III.6. Le fichier INCAR :

Le fichier INCAR contient les paramètres du calcul et définit donc le type de simulation. Les paramètres sont donnés dans une syntaxe de type `clef = valeur`.

Exemples :

- la première ligne est une ligne de titre
- les mots clefs sont regroupés lorsqu'ils agissent sur la même partie du calcul
- les lignes sans signe égal sont traitées comme des commentaires et sont facultatives

III.7. Le fichier POSCAR :

Le fichier POSCAR contient la structure initiale. Il contient le réseau de bravais et les positions atomiques. Nous allons voir comment écrire le fichier POSCAR d'une structure silicium.

Le fichier CONTCAR est écrit dans un format identique au fichier POSCAR. Les fichiers POSCAR et CONTCAR peuvent également contenir les coordonnées de vectrices vitesses de chaque atome à la suite des positions atomiques séparées par une ligne blanche.

The diagram shows a POSCAR file for silicon with the following content and annotations:

Si	H	CFC	titre
1.0			Scaling factor
0	0	15.34	Vecteurs de la maille un repère cartésien
0	7.71	0	
20	0	0	
Si	H		Types d'atomes
88	16		Nombre d'atomes a chaque type
Direct			Système de coordonnées
13.42	7.71	1.14	Si
14.13	0.003	3.294	
13.44	0.001	8.88	
14.12	0.001	11.03	
13.42	3.86	1.14	
14.13	3.85	3.29	
0.91	5.78	13.54	H
0	0.80	5.89	
0	0.80	9.64	

Figure III-1 : fichier poscar de silicium

III.8. Le fichier KPOINTS :

Le fichier KPOINTS contient la grille de point k utilisée pour intégrer la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. C'est la principale différence entre un code périodique comme VASP et un code moléculaire (en dehors de la base). La grille de points k doit paver la première zone de Brillouin. La taille de la grille est un compromis entre précision et temps de calcul. Généralement on demande à VASP de créer la grille automatiquement, le fichier KPOINTS est alors le suivant, pour une grille centrée sur le

Point Γ (origine du réseau réciproque) avec 6 points k suivant chaque direction (216 au total) :

```
Grille 1x1x1
0
Gamma
1 1 1
0 0 0
```

En réalité, VASP ne fait pas le calcul pour 216 points k . Il cherche ceux qui se trouvent dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin et pondère ces points k par le nombre d'homologues qu'ils induisent dans la première zone de Brillouin.

Dans le fichier KPOINTS, on peut également indiquer des lignes de haute symétrie de l'espace réciproque pour tracer un diagramme de bandes.

Quelques recommandations générales :

- Système non périodique (molécule) : un seul point k , grille $1 \times 1 \times 1$
- Le nombre de points k requis est lié aux paramètres de maille. Plus le paramètre de maille est petit plus il faut un grand nombre de points k .
- Pour le calcul d'une DOS il faut un grand nombre de points k .
- Pour une maille hexagonale centrer la grille en Γ .

III.9. Le fichier POTCAR :

Le fichier POTCAR contient les pseudos potentiels utilisés pour chaque atome du calcul. Les fichiers POTCAR sont fournis par VASP et disponibles dans une base de données. Pour un élément donné, plusieurs pseudo potentiels peuvent être disponibles suivant la fonctionnelle de la densité utilisée pour le construire et le nombre d'électrons de cœur contenu dans le pseudopotentiel. Voici un aperçu d'un fichier POTCAR et la description de quelques éléments qu'il contient :

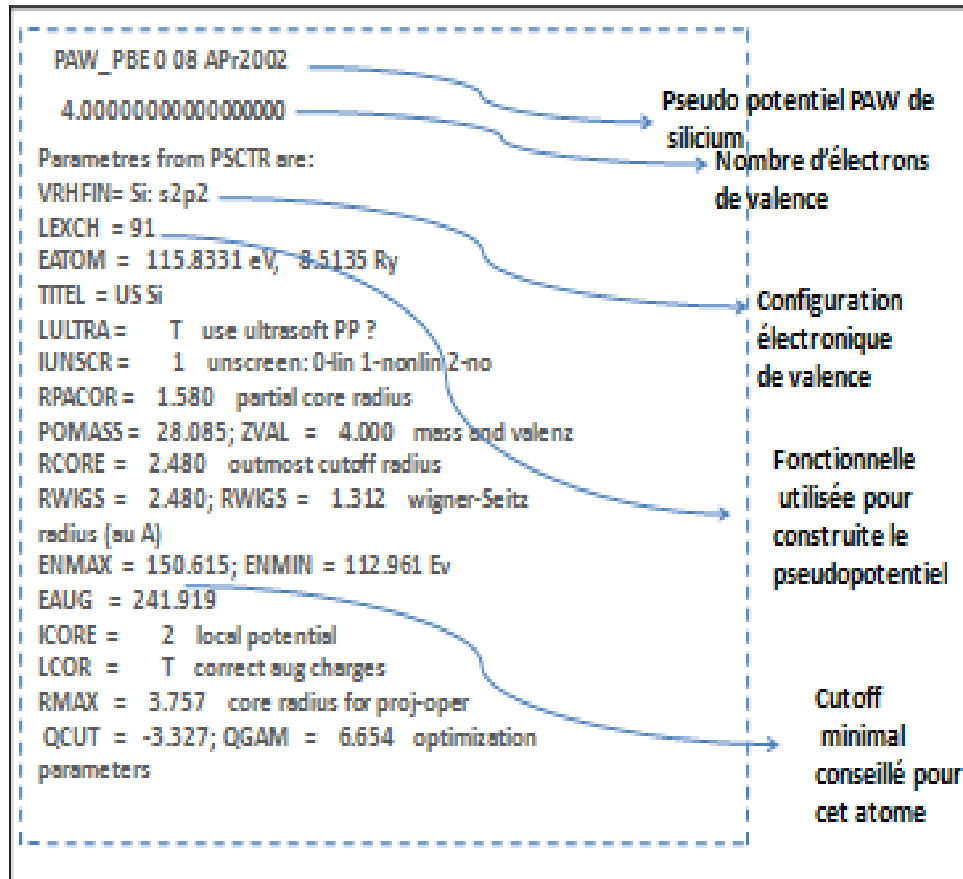


Figure III-2 : fichier potcar de silicium.

Si plusieurs atomes sont présents dans le système on concatène les fichiers POTCAR dans l'ordre d'apparition des atomes dans le fichier POSCAR.

III.10. La reconstruction de surface :

Les surfaces de silicium ont fait l'objet de nombreuses études quant à leurs diverses possibilités de reconstruction aussi bien d'un point de vue expérimental [30, 31] que théorique [29, 32-34]. La reconstruction est fréquemment rencontrée à la surface des solides. Les surfaces des substrats observées expérimentalement [36, 37] et les plus fréquemment utilisées [anne38-42] dans les simulations à petite ou à grande échelles sont les surfaces reconstruites (2x1).

Ce mécanisme de reconstruction s'explique par le fait que les atomes en surface, qui n'ont pas le même environnement que les atomes en volume, minimisent leur énergie en se réorganisant par une reconstruction en créant une liaison parallèle à la surface et par une relaxation orthogonalement à cette surface. On parle de reconstruction quand deux atomes

De silicium de la surface comportant initialement deux liaisons pendantes chacun au-dessus de la surface (Figure 3a), créent une liaison covalente entre eux. Les atomes de silicium participant à cette liaison s'écartent de leur position cristalline initiale et le nombre de liaison pendante par atome de silicium est alors réduit à 1.

Cette reconstruction est notée (2x1) créant des dimères de surface. Quand les dimères sont placés suivant une ligne, ils forment alors un « rail de dimères » et ils mettent à jour un « canal ». En ne considérant que les reconstructions les plus fréquemment utilisées, la surface peut être reconstruite suivant quatre cas :

- Si les dimères sont alignés et parallèles au plan de la surface, la reconstruction est notée p(2x1) Figure III-3b.
- Quand les dimères ne sont pas parallèles au plan de la surface (100), on parle de « buckling » dans le rail de dimères. Ce buckling apporte de la stabilité au système et se fait suivant trois configurations :

1- Le buckling se fait tout au long du rail de dimères dans le même sens comme schématisé sur la Figure III-3c notée (p(2x1) asym).

2- Le buckling se fait tout au long du rail de dimères mais en s'inversant d'un dimère à l'autre p(2x2) Figure III-3d.

3- Le buckling se fait tout au long du rail de dimères et également d'un rail de dimère à l'autre c(4x2) Figure III-3e.

Cette asymétrie en plus d'apporter de la stabilité au système, permet à la surface d'acquérir son caractère de semi-conducteur [35] Figure III-3.

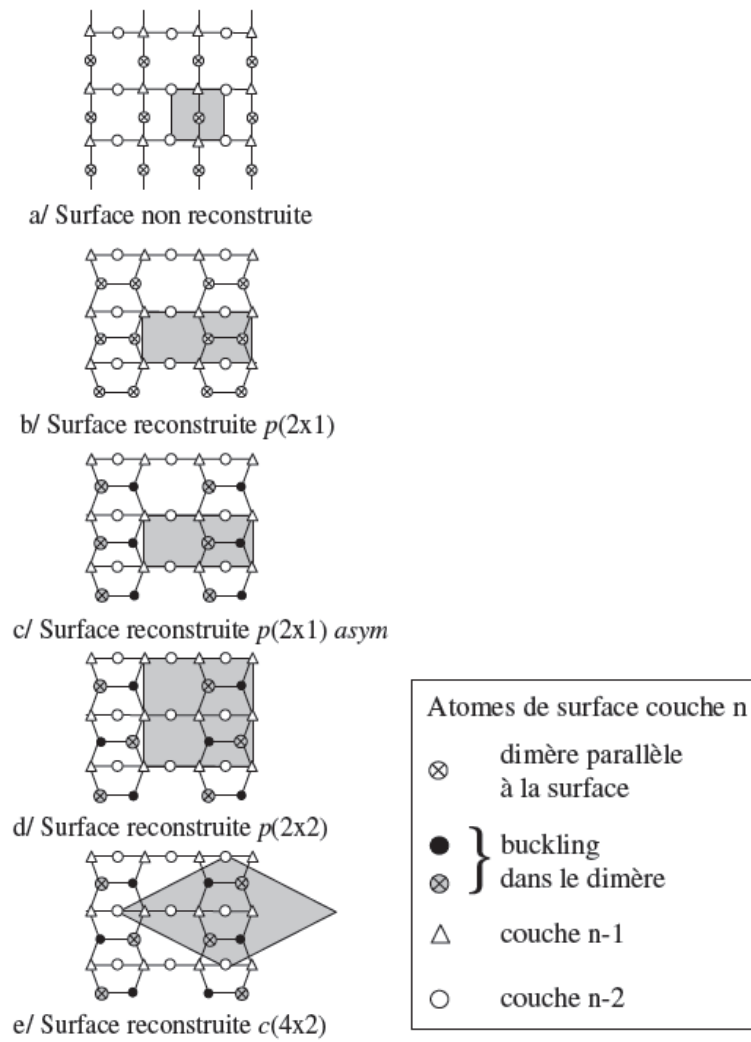


Figure III-3 : Reconstructions des surfaces de silicium les plus fréquemment rencontrées [33].

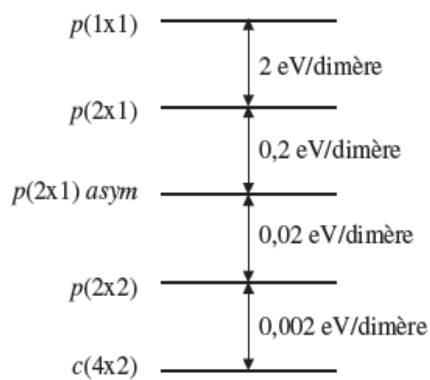


Figure III-4: Stabilité énergétique des surfaces de silicium[33].

III.11. Paramètres de calculs :

Nos simulations ont été réalisées dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [43, 44] présentée au chapitre précédent. Pour cela, nous avons utilisé le code nommé Vienne Ab initio Simulation Package (VASP) [45, 46]. Ce code permet de réaliser des calculs ab initio DFT dans une cellule périodique, avec des orbitales développées sur une base d'ondes planes. Le choix de ce type de calculs à cellule périodique et ondes planes, par rapport à des calculs de type « cluster » ou à bases localisées apporte les avantages suivants :

- Les bases d'ondes planes et les conditions aux limites périodiques sont adaptées à l'étude des solides, structures périodiques dans les trois directions de l'espace, caractérisé par un réseau cristallin.
- Les surfaces sont en réalité des systèmes périodiques répétés dans les deux directions de l'espace.

La fonctionnelle utilisée est la GGA [47] et les pseudos potentiels considérés pour décrire les atomes de silicium, d'hydrogène et d'oxygène sont les pseudos potentiels « ultrasoft » de Vanderbilt [48]. L'utilisation de ces pseudos potentiels permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

Les pseudos potentiels sont construits de façon à reproduire les fonctions d'onde de valence pour l'atome isolé, au-delà d'un certain rayon de coupure.

L'énergie de coupure, ou cutoff (E_{cut}) détermine la taille de la base d'ondes planes utilisée. Les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} sont alors incluses dans la base. Cependant, la valeur de l' E_{cut} est un compromis entre la précision et le temps de calcul reporté dans le Tableau III.1. En effet, si le nombre d'ondes planes est trop faible, les propriétés électroniques et atomiques du système seront mal représentées. Pour atteindre une bonne convergence sur l'énergie sans surcharger le calcul, nous nous sommes placés à $E_{\text{cut}} = 400$ eV pour Si et SiGe.

Dans un calcul quantique à cellule périodique, un nombre de points k est nécessaire pour échantillonner le réseau réciproque. Plus le nombre de points k est élevé, plus les propriétés électroniques sont précises. Mais tout dépend du type du matériau, de la

Propriété étudiée et de la taille de la cellule de base utilisée : plus une cellule est petite, plus le nombre de points k doit être augmenté. Dans notre cas, vu la taille de la cellule décrite dans les paragraphes ci-dessous, l'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé uniquement au point Γ . Les tests effectués ont montré que cette description était un bon compromis entre le temps de calcul et la description correcte des propriétés structurales et énergétiques. Un plus grand nombre de points k est cependant nécessaire pour le calcul des propriétés électroniques ou pour les systèmes métalliques.

Le critère de convergence considéré dans nos simulations est l'énergie libre du système atomique. La convergence est supposée atteinte quand la variation d'énergie libre entre deux pas de relaxation passe en dessous de 10^{-5} eV.

Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer de façon exacte les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Ceci a cependant pour conséquence de rajouter parfois dans le système à calculer des interactions qui n'existent pas dans le système réel. Par exemple, la présence d'un défaut dans une boîte rendue périodique, crée par périodicité des répliques de ce défaut et l'énergie calculée n'est proche de l'énergie réelle du défaut seul que si les interactions entre les répliques restent négligeables, comme illustré sur la figure III-5. La boîte qui est rendue périodique dans le calcul est appelée par la suite supercellule. Lors d'un calcul *ab initio*, il faut vérifier que l'augmentation de la taille de la supercellule ne fait pas varier l'énergie du défaut, ce qui constitue un premier paramètre dont il faudra vérifier la convergence.

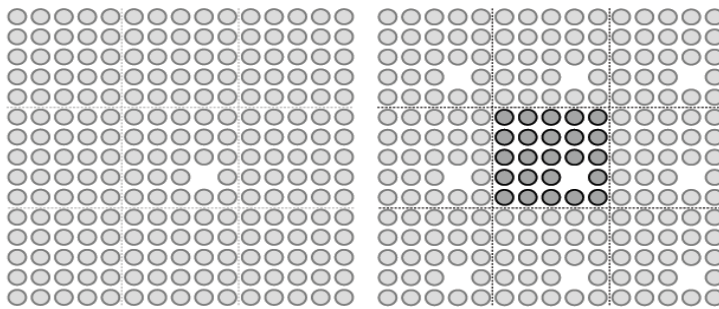
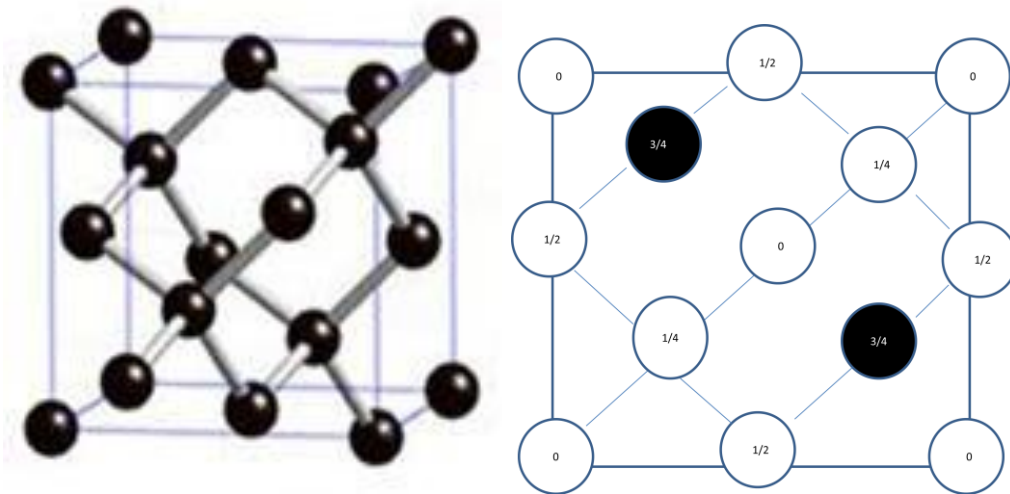


Figure III-5 : À gauche, un cas réel d'un défaut dont on souhaite calculer l'énergie. On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul *ab initio*, la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des répliques du défaut. Les éventuelles interactions entre le défaut de la supercellule et ses répliques peuvent venir modifier l'énergie calculée.

Savoir recréer pas par pas la surface/l'interface et modéliser sa formation est le point le plus important dans la compréhension de la croissance de nano plots à l'échelle atomique, mais c'est celui qui demande le plus d'effort. Cependant, peu de données et d'idées communes existent sur ce domaine précis, car il est difficile de considérer et de reproduire toutes les conditions expérimentales et cinétiques.

Nous avons opté pour l'utilisation de supercellule qui simule la surface d'un substrat réaliste infini, tout en restant accessibles aux calculs *ab initio*. Pratiquement, une cellule comportant une ou plusieurs fois le motif atomique cristallin est construite. La majorité des matériaux semi-conducteurs utilisés pour les applications électroniques telles le silicium, ont la structure cristallographique diamant représentée sur la figure III-6 motif cristallin et structure diamant. Le motif cristallin est alors contenu dans une « boîte » qui, elle, est répétée et translatée suivant les trois directions de l'espace x , y , z en représentant les conditions aux limites.



a / Représentation en perspective.

b / Projection sur un plan

Figure III-6 : Motif cristallin de la structure diamant de silicium.

Pour construire notre substrat, nous avons pris une maille élémentaire de silicium de type cubique face centrée structure diamant, que nous avons répété deux fois dans les trois directions de l'espace. Nous avons ensuite retiré les deux couches supérieures de silicium pour réduire l'épaisseur du substrat et donc le temps de calcul. La cellule périodique utilisée dans cette étude est alors constituée de 88 atomes de silicium, sous forme de 11 couches de 8 atomes de silicium.

La répétition de la boîte dans les trois directions de l'espace impose d'une part la création d'une zone vide au-dessus de la surface du substrat, la cellule devra être suffisamment profonde pour simuler l'effet du vide au-dessus de la surface sans perturber les propriétés du silicium massif, et d'autre part elle requiert la présence de 16 atomes d'hydrogène pour passiver les pendantes présentes sous le substrat (deux par atome de silicium) dans le bas de la cellule.

Les deux couches les plus basses du substrat de silicium, ainsi que les atomes d'hydrogène, sont maintenus fixés dans leurs positions cristallines pendant les optimisations de géométrie pour simuler le massif. Les autres couches, libres de bouger, sont relaxées par la méthode du gradient conjugué. La supercellule ainsi construite est schématisée sur la figure III-7.

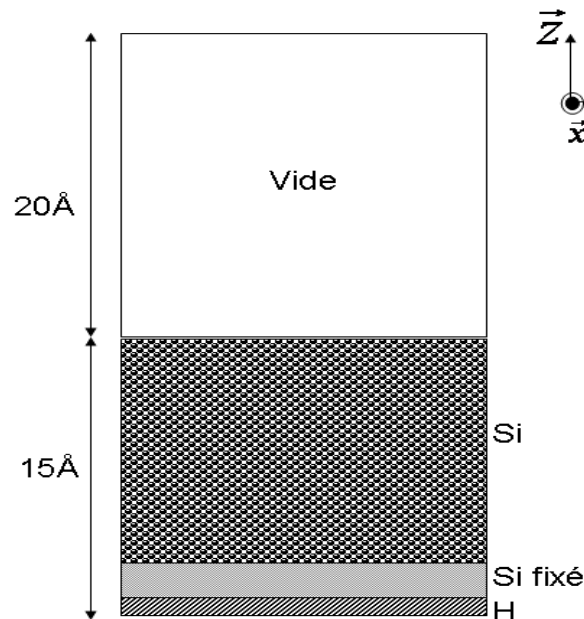


Figure III-7 : Représentation de la boîte utilisée dans nos calculs *ab initio*.

Les huit atomes de la première couche surface, de notre cellule choisie, sont p (2x1) reconstruits menant à quatre dimères de surface divisée en deux rangées, séparées par un canal, caractérisées par un buckling up tout au long du rail de dimères. (Voir Figure III-8). Cette reconstruction est une représentation réaliste de la surface propre Si(100) [anne29, 33]. Au final, la super cellule utilisée est notée Si88H16, avec une surface Si(100)-p(2x1).

Dans la suite, cette structure, choisie pour sa stabilité, a été prise comme référence en termes d'énergie. Une fois la structure de la cellule unité est définie, en minimisant son énergie totale, nous créons des FP (des paires de Frenkel) en retirant des atomes de Si à partir de leurs sites de substitution dans les positions interstitielles.

La structure entière est alors relaxée grâce à une nouvelle étape de minimisation de l'énergie totale. L'énergie de formation (EF) de la FP peut être calculée plus facilement que l'énergie de formation des défauts ponctuels isolés, puisque le nombre total d'atomes est conservé durant toutes les étapes de minimisation de l'énergie. Par conséquent, on n'a pas besoin d'utiliser ni une énergie de référence correspondant à des atomes isolés, ni la comparaison des systèmes contenant des (N-1) et N atomes.

L'énergie de formation est directement obtenue en soustrayant l'énergie totale du système avec le défaut de Frenkel de celle du système vierge (avant la création de la paire de Frenkel).

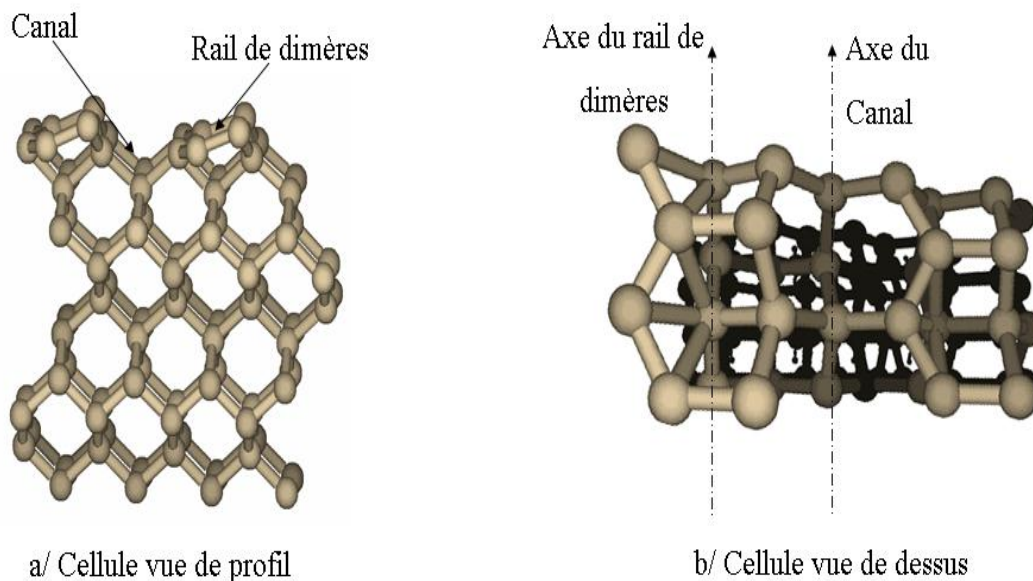


Figure III-8 : Vues de profil et de dessus du substrat de silicium utilisé dans nos calculs. Le canal et le rail de dimères sont mis en évidence. Les atomes de silicium sont en gris.

1) Les tests de convergence :

a. Les tests de convergence sur l'énergie de coupure réalisés sur un substrat de silicium :

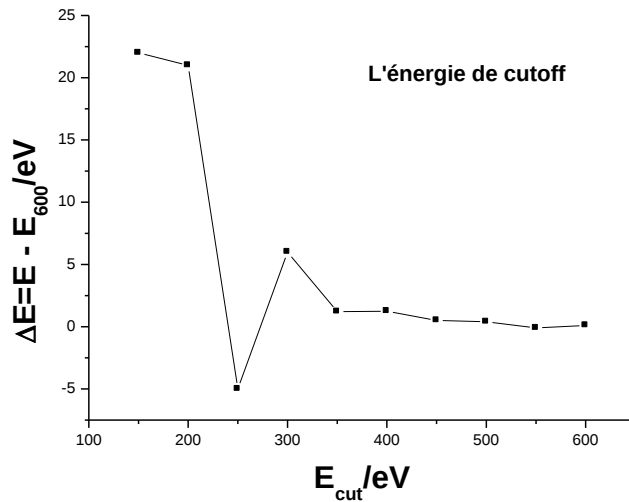


Figure III-9 : convergence de l'énergie de cutoff.

L'énergie de coupure, ou cutoff (E_{cut}) détermine la taille de la base d'ondes planes utilisée. Les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} sont alors incluses dans la base. Cependant, la valeur de l' E_{cut} est un compromis entre la précision et le temps de calcul. Pour atteindre une bonne convergence. Sur l'énergie sans surcharger le calcul, nous choisissons $E_{cut} = 350 \text{ eV}$.

$E_{cut}(\text{eV})$	Énergie libre E (eV)	Nombre de processeur	Temps de calcul (s)
150	-469.279	40	952
200	-470.279	40	1093
250	-486.279	40	1122
300	-497.279	40	1145
350	-502.479	40	1618
400	-502.429	40	1672
450	-501.679	40	1714
500	-501.779	40	1784
550	-501.279	40	1865
600	-501.079	40	2105

Tableau III-1 : Tests de convergence sur l'énergie de coupure (compromis énergie /temps de calcul).

La première question est de vérifier l'impact d'échantillonnage des points k et de la taille de la cellule unitaire sur l'énergie. Nous avons effectué quelques tests avec plus longues mailles en points k différentes tailles de cellules, pour une configuration tétraédrique d'une paire de Frenkel située à la surface, afin de vérifier leurs influences sur la structure et sur l'énergie de formation du défaut.

À cette fin, nous avons testé trois échantillons k -point: $1 \times 1 \times 1$ (point Γ), $1 \times 2 \times 1$, $2 \times 4 \times 1$ et deux tailles de cellule (surface de substrat): $7.2 \text{ \AA} \times 15.4 \text{ \AA}$ et $15,4 \text{ \AA} \times 15.4 \text{ \AA}$, appliquées à un cas choisis (3.815189 1.930000 12.986740). Ces deux cellules unitaires contiennent respectivement 8 et 16 atomes de Si sur la surface (001). Le cas (3.815189 1.930000 12.986740), représente un atome qui est ni trop près ni trop loin de la surface du silicium pur Si (001) avec une reconstruction $p(2 \times 1)$.

b. Test de convergence sur le maillage en point k réalisés sur un substrat de silicium

Nous commençons alors par l'étude de l'effet de maillage en point k sur l'énergie de formation d'un défaut (un cas d'étude) et sur sa structure, nous choisissons une paire de Frenkel dont l'interstitiel se situe à la position (5.79 1.930000 9.03) et la lacune en position (3.815189 1.930000 12.986740) puis nous calculons l'énergie de formation de ce défaut tout en regardant sa structure pour les différents maillages en points k $1 \times 1 \times 1$, $1 \times 2 \times 1$ et $2 \times 4 \times 1$. Nous avons obtenu les résultats suivants (voir tableau III-2). L'énergie de formation du défaut se calcul par l'expression suivante :

$$E_f = E_{\text{avec défaut}} - E_{\text{sans défaut}}$$

E (eV) est l'énergie libre du système atomique.

Point k	$E_{\text{sans défaut}}/\text{eV}$	$E_{\text{avec défaut}}/\text{eV}$	E_f/eV
1x1x1	-502.4824	- 498.2496	4.2328
1x2x1	-517.0978	-513.3551	3.7427
2x4x1	-519.4357	-515.3670	4.0687

Tableau III-2: l'énergie de formation du défaut de Frenkel pour une petite boîte.

Cependant, nous constatons que pour les divers échantillonnages de points k les énergies sont légèrement inférieures par rapport à l'échantillonnage Γ et on observe également de légères déviations structurales autour de la lacune. En effet on assiste à une diminution de l'énergie de formation de la paire de Frenkel par rapport à l'échantillonnage en point Γ de 0,35 eV et 0,16 eV par atome pour les échantillonnages $1 \times 2 \times 1$ et $2 \times 4 \times 1$ respectivement, ce qui représente 8% et 4% des écarts. Et par conséquent, nous choisissons ($1 \times 1 \times 1$) pour compléter le reste des calculs.

c. Tests de convergence sur la taille de la cellule unitaire réalisés sur un substrat de silicium

Un autre aspect du compromis que nous avons fait sur notre système modèle, concerne la taille du système. Nous avons testé une cellule unitaire doublée le long de l'axe le plus court, à savoir la direction y de notre cellule tétragonale initiale. Les dimensions latérales de la nouvelle cellule sont $15,44 \text{ \AA}$ (par rapport à $15,44$ initial par $7,72 \text{ \AA}$ cellule unitaire).

Le doublement de la taille de la cellule unitaire, à savoir réduire les interactions entre les défauts, abaisse l'énergie de formation de la paire de Frenkel de 4% par rapport à la petite cellule unitaire. Nous pouvons conclure que le rapprochement du point Γ associé à une cellule unitaire contenant 88 atomes de silicium représente un modèle relativement précis pour cette étude préliminaire.

Taille de boîte	$E_{\text{avec défaut}}$	$E_{\text{sans défaut/eV}}$	E_f/eV
$7.2 \text{ \AA} \times 15.4 \text{ \AA}$	-498.2496	-502.4824	4.2328
$15,4 \text{ \AA} \times 15.4 \text{ \AA}$	-1034.2001	-1030.132	4.0681

Tableau III-3 : Test de convergence sur la taille de la boîte.

Nous comparons l'énergie de formation d'une paire de Frenkel avec un maillage ($1 \times 1 \times 1$) pour deux tailles différentes de boîte tout en regardant la structure. Nous constatons une déviation de 0.16 eV.

De même à notre étude k points de convergence, nous trouvons de légères modifications structurales sur la reconstruction de surface autour de la lacune créée à nouveau sans changement de la configuration interstitielle. Finalement, nous pouvons

conclure que, le point Γ et la cellule de l'unité standard sont suffisantes pour décrire les géométries des défauts avec la précision requise.

.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les défauts ponctuels ont un rôle important dans la technologie des Semi-conducteurs (silicium) par exemple. En effet, ils interviennent dans le phénomène de diffusion.. Selon Frenkel, un atome peut quitter son site (à partir d'une certaine valeur de l'énergie) sous l'effet de la température et se loger en position interstitielle. La place vide est alors appelée lacune : C'est un défaut de Frenkel.

Le nombre de défauts va donc dépendre de la température. Quand la température baisse, les atomes reprennent leurs places initiales. Les lacunes peuvent aussi apparaître suite à une migration des atomes vers la surface par exemple : On parle alors de défauts de Schottky sans se loger en interstice.

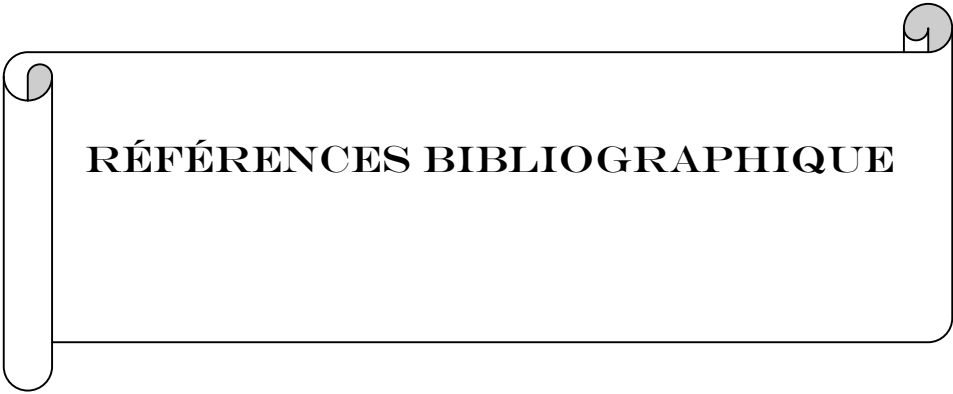
La génération des atomes interstitiels au cours des étapes de traitement des matériaux à base de silicium tels que : le dépôt, oxydation, implantation, recuit ..., des matériaux à base de silicium a attiré une attention considérable en raison de son critique impact sur le fonctionnement du dispositif final. Au-delà de la caractérisation à la fois expérimentale et théorique des profils de diffusion, les interactions défauts ou les modes de diffusion, la façon dont les atomes interstitiels sont générés est encore une question ouverte et controversée. Cela est particulièrement vrai au niveau des interfaces d'empilement où peu est connu sur la composition chimique détaillée et sur la distribution des déformations d'interface.

Après avoir fait des tests de convergence sur l'énergie de coupure réalisés sur un substrat de silicium nous avons trouvé la valeur de l'Ecut est un compromis entre la précision et le temps de calcul. Pour atteindre une bonne convergence sur l'énergie sans surcharger le calcul nous avons choisis $E_{cut} = 350$ eV. L'énergie de coupure (cutoff) détermine la taille de la base d'ondes planes utilisée. Les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} sont alors incluses dans la base.

Grâce à une comparaison de nos calculs, nous avons remarqué qu'il ya une convergence entre les énergies des points (1x1x1), (1x2x1) et (2x4x1) est peu de différence dans les structures donc nous choisissons (1x1x1) pour réaliser le reste des calculs.

Le doublement de la taille de la cellule unitaire, à savoir réduire les interactions entre les défauts, abaisse l'énergie de formation de la paire de Frenkel de 4%. Nous pouvons

conclure que le rapprochement du point Γ associé à une cellule unitaire contenant 88 atomes de silicium représente un modèle relativement précis pour cette étude préliminaire.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Références

CHAPITRE I :

- [1] mms2.enscm.fr/mat_paris/structure/.../Ch_1_Intro.pdf
- [2] Mathiew, «dispositifs électroniques a semi-conducteurs», (Livre) édition Masson (2001).
- [3] Harkonen. J, «Processing of high efficiency Silicon solar cells» Thèse de Doctorat; Helsinki University of technology, Espoo(2001).
- [4] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H.S. Sterling, J. Electrochem. Soc. 116, 77 (1969).
- [5] P. Chabloz, thèse de l'école polytechnique fédérale de Lausanne, (1996).
- [6] www.chimie-théorique.cnrs.fr/IMG/pdf/cours_carbons-2.pdf
- [7] http://s2i.chaptal.free.fr/MPSI1/physique/chap_Cristallographique/
- [8] <http://www.bern.dwizel.com/resources/nr1-cristale>
- [9] www.fsr.ac.ma/cours/physique/abdlefdir/smp5/CHAP1.pdf
- [10] BENAMRANI. Hassen. Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques. Soutenue le 25/06/2012
- [11] <http://chimie-pcsi-jds.net/polycopies/ad4>

CHAPITRE II :

- [1]Berra Sara. Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des alliages : XTiSb ($\text{X}=\text{Co}$, Ni et Fe).23/06/2013.
- [2] C. Kittel; Introduction a la physique de solide. 5^e édition Dunod(1983).
- [3] M. Born et R. Oppenheimer ; Ann. Phys. (Leipzig) 84 457 (1927).
- [4] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*, ED. McGraw-Hill, New York (1989).
- [5] (En) L.H.Thomas, « The calculation of atomic field», proc. Cambridge Phil. Roy.Soc., vol.23, 1927, p.542-54.
- [6] E. fermi, «Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome », Rend.Accad.Naz.lincei,vol., vol., vol. 6, 1927, p. 602- 607(lire en ligne[*archive*])).

- [7] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864(1964).
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, phys.Rev.A140 1133 (1965).
- [9] L.H Tomes, proc ambridg Philos, Soc, 23, 542(1928).
- [10] E. Z.Fermi, phys.rev.48, 73(1928).
- [11] W. Kohn, L. J.Sham, Phys.Rev. A140 1133 (1965).
- [12] P.M.A. Dirac, 'Quantum Mechanics of Many-Electron Systems', proc. Roy.Soc.
- [13] D.M. Ceperly, B. j. Alder, 'Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method', Phys. Rev. Lett.45 (1980), 566-569.
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, 'Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis', Can. J. Phy., 58(1980), 1200-1211.
- [15] J.P. perdew, A. Zunger, 'Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems', Phys. Rev. B 23(1981), 5048-5079.
- [16] J. P. Perdew, J. A Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson , D. J. Singh , C. Fiolhais , 'Atoms ,molecules , solids m and surfaces: applications of the Generalized gradient approximations for exchange and correlation ', Pkys . Rev. B 46 (1992), 6671-6687. et J.P.Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A.Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais.'Erratum:Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation', phys.Rev.B46(1992), 6671-6687.et J.P.Perdew, S.Burke,M.ernzerhof,Generalized Gradient Approximation Made Simple', Phys.Rev.Lett.77(1996), 3865-3868.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof.'Erratum: Generalized gradient approximation made simple'.Phys.Rev.Lett.78(1997), 1396-1397.et.J.P. Pederson S.Burke, M.Ernzerhof,"Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys.Rev.Lett. 77(1996), 3865-3868.
- [18] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys.Rev. B23, 5048(1981) 5048.
- [19] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A.Jachson, M.R. Pederson,D.J. Singh, and C.Fiolhais, Phys. Rev.B 46 (1992) 6671.

- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev.B 33, 8800 (1986) 8800.
- [21] www.chimie-théorique.cnrs-fr/IMG/pdf/cours_carbons-2.pdf
- [22] J. Weber: Phys. Status Solidi b **78**, (1976) 699
- [23] T. Benmessabih, B. Armani, F. El Haj Hassan, F. Hamdache and M. Zoaeter: Physica B
- [24] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991)
- [25] X. Gonze: Phys. Rev. B **55**, (1997) 10337

CHAPITRE III:

- [1] C.Herring, J.appt.Phys.21,(1950) 437-445
- [2] R.W.Balluffi, and A.V Granato, Dislocations,vacancies and interstitials, Dislocations in Solids (Edited by F. R. N. Nabarro),. 4(1979) 1-133
- [3] X.J.Chen, S.Nakano, L.J.Liu, K.Kakimoto, Journal of Crystal Growth 312(2010)192–197
- [4] Lin Shao, Jiarui Liu, Quark Y. Chen, Wei-Kan Chu: Materials Science and Engineering R 42 (2003) 65–114
- [5] A. Bentzen, A. Holt: Materials Science and Engineering B 159–160 (2009) 228–234
- [6] De Salvador, E. Napolitani , S. Mirabella, E. Bruno , G. Impellizzeri , G. Bisognin , E.F. Pecora , F. Priolo , A. Carnera : Materials Science and Engineering B 154–155(2008)240–246
- [7] Amartya Chowdhury , Sumita Mukhopadhyay, Swati Ray :Thin Solid Films 516 (2008) 6858 – 6862
- [8] Xian-Qi Dai, Wei-Wei Ju, Guang-Tao Wang, M.H. Xie. Surface Science 572(2004)77–83
- [9] V. Gusakov , V.Belko , N.Dorozhkin, Physica B (2009) 4558-4560
- [10] P. Masri, A.H. Harker, A.M. Stoneham, J. Phys. C 16 (1983) 613.
- [11] C. Z. Wang, C. T. Chan and K. M. Ho, Physical Review Letters 66(1991), 189
- [12] E. G. Song, E. Kim, Y. H.Lee and Y. G.Hwang,Physical Review B 48(1993),1486
- [13] T. J. Lenosky, J. D. Kress, I. Kwon, A. F. Voter, B. Edwards, D. F. Richards, S. Yang and J. B.Adams, Physical Review B 55(1997), 1528.
- [14] L. J. Munro and D. J. Wales, Physical Review B 59(1999), 3969-3980.
- [15] I. P. Batra, F. F. Abraham and S. Ciraci, Physical Review B 35(1987), 9552.
- [16] P. J. Ungar, T. Halicioglu and W. A. Tiller, Physical Review B 50(1994), 7344.

- [17] D. Maroudas and R. A. Brown, Physical Review B 47(1993), 15562.
- [18] K. Nishihira and T. Motooka, Physical Review B 66(2002), 233310.
- [19] L. A. Marqués, L. Pelaz, P. Castrillo and J. Barbolla, Physical Review B 71(2005), 85204.
- [20] R. J. Needs, Journal of Physics : Condensed Matter 11(1999), 10437-10450.
- [21] M. T. Yin and M. L. Cohen, Physical Review B 25(1982), 7403.
- [22] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Physical Review B 54(1996), 1703-1710.
- [23] Numerical Recipes page 302. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1989.
- [24] P. Pulay, Chemical Physics Letters 73(1980), 393.
- [25] A. R. Oganov, J. P. Brodholt and G. D. Price, Nature 411(2001), 934.
- [26] A. R. Oganov and S. Ono, Nature 430(2004), 445.
- [27] I. F. W. Kuo and C. J. Mundy, Science 303(2004), 658.
- [28] C.C.Fu, J.Dalla Torre, F.Willaime, J.L.Bocquet and A.Barbu, Nature Materials 4(2005).68
- [29] A. Incze, R. Del Sole and G. Onida, Physical Review B 71(2005), 035350.
- [30] K. Sagisaka, D. Fujita and G. Kido, Physical Review Letters 91(2003), 146103
- [31] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, Journal of Chemical Physics 30(1959), 917
- [32] E. Artacho and F. Yndurain, Physical Review B 42(1990), 11310.
- [33] A. Ramstad, G. Brocks and P. J. Kelly, Physical Review B 51(1995), 14504
- [34] K. Seino, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, Physical Review Letters 93(2004), 036101.
- [35] D. J. Chadi, Physical Review Letters 43(1979), 43
- [36] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang and E. Garfunkel, Physical Review B 66(2002), 161315
- [37] G. Comtet, K. Bobrov, L. Hellner and G. Dujardin, Physical Review B 69(2004), 155315
- [38] T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu and G. K. Wertheim, Surface Science 478(2001), L333
- [39] K. Kato and T. Uda, Physical Review B 62(2000), 15978
- [40] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Physical Review B 41(1990), 12680
- [41] T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura, Surface Science 433-435(1999), 896.
- [42] T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura, Surface Science 474(2001), 21.
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review 136(1964), B864.

- [44] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Physical Review Letters 77(1996), 3865. W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review 140(1965), A1133.
- [45] G. Kresse and J. Furthmüller, Physical Review B 54(1996), 11169.
- [46] G. Kresse and J. Joubert, Physical Review B 59(1999), 1758.
- [47] J. P. Perdew and Y. Wang, Physical Review B 45(1992), 13244.
- [48] D. Vanderbilt, Physical Review B 41(1990), 7892.

Résumé

Nous réalisons dans ce travail une étude préliminaire de stabilité de défauts ponctuels dans la surface de silicium en utilisant le programme VASP (Vienne Ab initio Simulation Package)

Les résultats présentés dans ce travail peuvent servir de base à des travaux futurs sur l'étude des propriétés des matériaux à base de silicium.

Abstract

We present in this work a preliminary stability study of point defects in the silicon surface using the program VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). The results presented in this work can be the basis for future work on the study of the properties of silicon-based materials.

ترجمة

قمنا في هذا العمل بدراسة أولية لاستقرار عيوب نقطية في سطح سليسيوم باستخدام برنامج VASP

النتائج المعروضة في هذا العمل يمكن أن تكون أساسا لعمل في المستقبل لدراسة خواص المواد على السيليكون