

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

BOUDJELLAL YASMINE

THEME

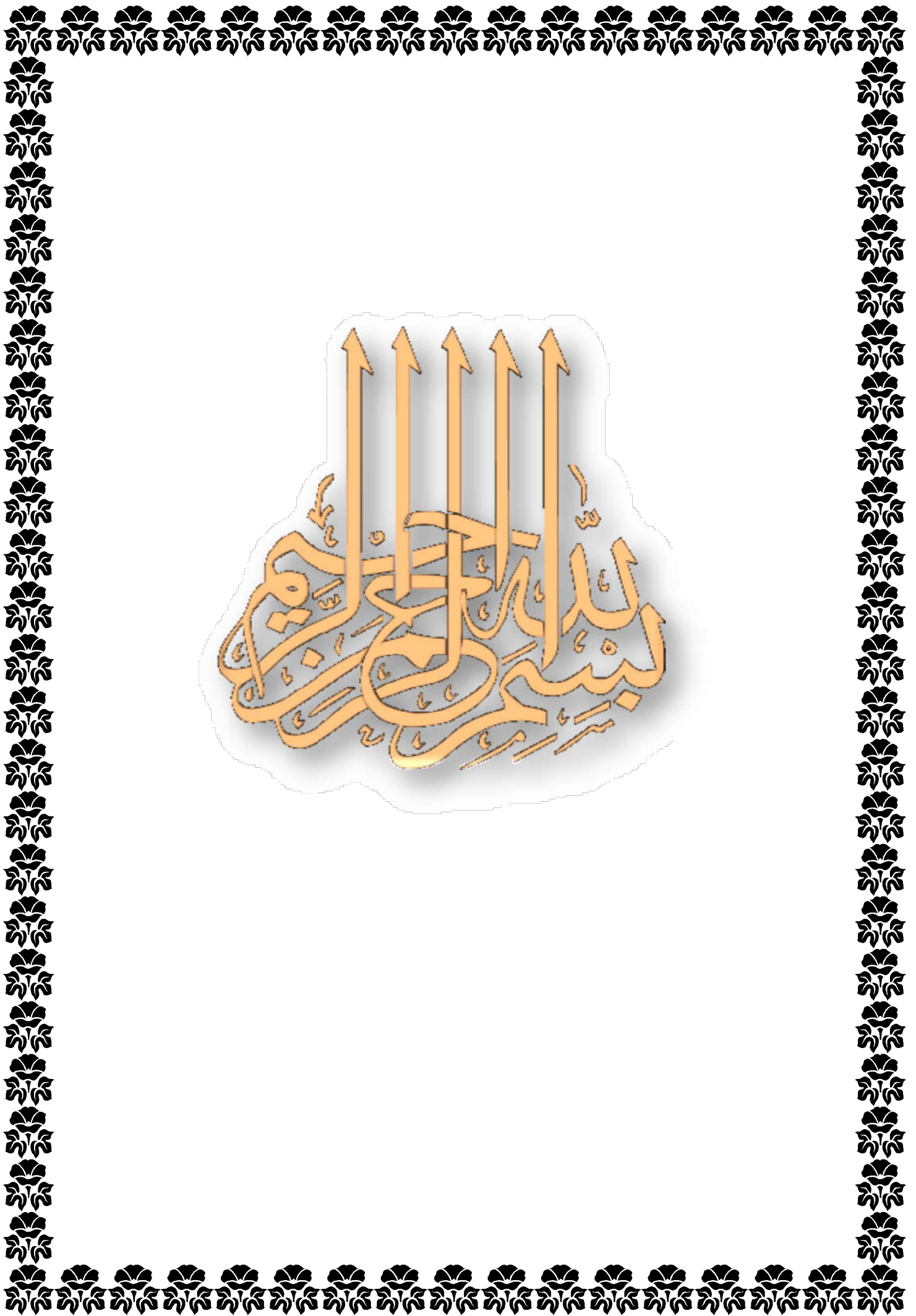
Etude préliminaire de stabilité de quelques défauts ponctuels
dans la surface de silicium Contennaut Germanium

Soutenue le :12 /06/2016

Devant le jury composé de :

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

Promotion Juin 2016



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

ce memoire constitue un travail de longue haleine , nombreux sont ceux et celles qui ont contribué de prés ou de loin , à son accomplissement et je tiens leur témoigner ma gratitude.

je le dédie à mes parents , je leur adresse une pensée au long de mon cursus scolaire et universitaire et grâce à eux une grande partie de ma confiance existe.

Mes dédicaces s'adressent également à tous mes chers frères.

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant, de m'avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour m'avoir donné beaucoup de patience et de courage.

J'adresse mes vifs remerciements Dr Mme Sabah Fetah , pour les précieux conseils qu'elle m'a donné , et m'a honoré, guidé et soutenu constamment avec lucidité et impartialité pour la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier, le président de jury, Pr S. Saib , et l'examineur, Dr Mme S. Ferahtia, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Et ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études.

Table De Matières

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

Chapitre I : Généralités

I.1. introduction	1
I.2. Silicium cristalline	1
I.3. Les alliages SiGe : Structure et Propriétés Propriétés cristallines	3
I.4. Méthode de croissance et de caractérisation des films épitaxies	7
I.5. Structures cristallines sans défauts	10
I.6. Structures cristallines avec défaut	18

Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

II. Introduction	21
II. 1. Equation de Schrödinger	21
II. 2. L'approximation de Born-Oppenheimer	23
II. 3. L'approche de Hartree	24
II. 4. Approximation de Hartree-Fock	26
II.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	28
II. 6. Approximation de la Densité locale (LDA)	32
II. 7.Approximation du gradient généralisé (GGA)	34
II. 8. Solution de l'équation de Kohn-Sham a une particule	34
II. 9. La procédure de calcul dans la DFT	35
II.10. Les différentes implémentations de la DFT	36

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	42
III. 2. Introduction au logiciel VASP	42
III. 3. Les fichiers d'entrée/sortie	42
III.4. Les fichiers d'entrée	43
III.5. Fichiers de sortie	43
III. 6. Le Fichier INCAR	44
III. 7. Le Fichier POSCAR	44
III. 8. Le Fichier KPOINTS	45
III. 9. Le Fichier POTCAR	46
III.10. La reconstruction de surface	46
III.11. Paramètres de calculs	49
III.12. Surface de silicium pur	55

A decorative border consisting of a repeating pattern of stylized floral motifs, possibly acanthus leaves or similar classical designs, arranged in a rectangular frame around the central text.

Liste des figures

A decorative border consisting of a repeating pattern of stylized floral motifs, possibly roses or similar flowers, arranged in a rectangular frame around the central text.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Paramètres des atomes des cristaux de silicium et de germanium La loi de Vegard appliquée à l'alliage SiGe prédit une variation linéaire du paramètre de maille noté $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$) nous permettant de connaître sa valeur suivant la fraction en germanium	4
Tableau I.2 : types de réseaux cristallins	13
Tableau III.1 : Tests de convergence sur l'énergie de coupure (compromis énergie/temps de calcul).....	55
Tableau III.2 : l'énergie et la structure des défauts	60

A decorative border composed of repeating black floral motifs, resembling stylized flowers or leaves, arranged in a rectangular frame around the page.

Introduction générale

Introduction Générale

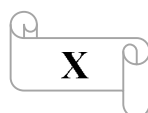
Le silicium et le germanium sont utilisés pour leurs propriétés semiconductrices lorsqu'ils se trouvent à l'état pur et monocristallin. Historiquement, c'est d'abord le germanium qui a été utilisé dans les années (1950-1960), jusqu'à ce qu'on lui préfère le silicium. En effet, l'utilisation du silicium facilite grandement la fabrication des circuits intégrés, bon isolant. De plus, l'abondance du silicium permet l'obtention de substrats peu coûteux. Le silicium est désormais à la base de la microélectronique ; le substrat de silicium est le point de départ de toutes les technologies. L'adoption du silicium est tellement importante que l'introduction de nouveaux matériaux tel que le SiGe se fera nécessairement sous la forme de couches minces, en conservant comme support un substrat de silicium.

Dans la structure cristalline du SiGe, les atomes de silicium et de germanium sont répartis aléatoirement et de manière homogène en respectant la composition de l'alliage. En d'autres termes, il s'agit de la structure du silicium dans laquelle certains atomes de Si ont été échangés avec des atomes de Ge. Une des difficultés intervenant lors de la croissance des couches SiGe est due au désaccord de maille entre le silicium et le germanium. En effet, l'atome de germanium possède un rayon atomique (rayon de Van der Waals) légèrement plus grand que celui de l'atome de silicium. Cet échange crée des défauts dans la répartition des atomes, et se sont souvent la plus défauts ponctuels.

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la surface sur les énergies de formation de ces défauts ponctuels ainsi sur leurs structures dans le réseau de silicium. Nous nous présentons une étude comparative entre la création des défauts dans le silicium pur et le silicium contenant des atomes de germanium (Ge substitutionnel).

En effet ce mémoire est présenté de la façon suivante :

Le premier chapitre est abordé différents points. Tout d'abord quelques rappels sur le silicium et seront réalisés. Certaines des propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ seront



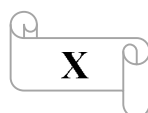
Introduction Générale

présentées. Ensuite, on discutera des conditions nécessaires à l'obtention de couches minces épitaxiées. Enfin, on présentera Structures cristallines sans défauts et Structures cristallines avec défaut.

Dans le deuxième chapitre nous rappelons le principe de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité local (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA), ainsi que la procédure de calcul en utilisant la DFT.

Le troisième chapitre et le dernier, lui 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 étudier, 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.

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



A decorative border consisting of a repeating pattern of stylized floral motifs, possibly roses or similar flowers, arranged in a rectangular frame around the central text.

Chapitre I

Généralités

I.1 introduction

Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène. Il représente plus du quart du poids de la croûte terrestre. Il n'est jamais rencontré sous sa forme pure dans la nature, mais toujours associé avec d'autres éléments. Le composé le plus connu est le dioxyde de silicium SiO_2 qu'on retrouve dans le sable, le quartz, le verre... Le silicium est également un des principaux composants de nombreuses roches. Le germanium est quant à lui un élément beaucoup moins abondant que le silicium (moins d'une ppm en moyenne dans la croûte terrestre). Il peut être trouvé dans divers gisements mais toujours à des concentrations relativement faibles.

Dans l'industrie de la microélectronique, le silicium et le germanium sont utilisés pour leurs propriétés semiconductrices lorsqu'ils se trouvent à l'état pur et monocristallin. Historiquement, c'est d'abord le germanium qui a été utilisé dans les années 1950-1960, jusqu'à ce qu'on lui préfère le silicium. En effet, l'utilisation du silicium facilite grandement la fabrication des circuits intégrés, principalement grâce à son oxyde SiO_2 associé très stable et bon isolant. De plus, l'abondance du silicium permet l'obtention de substrats peu coûteux. Le silicium est désormais à la base de la microélectronique; le substrat de silicium est le point de départ de toutes les technologies. L'adoption du silicium est tellement importante que l'introduction de nouveaux matériaux tel que le SiGe se fera nécessairement sous la forme de couches minces, en conservant comme support un substrat de silicium.

Dans ce chapitre seront donc abordé différents points. Tout d'abord quelques rappels sur le silicium et de certaines des propriétés du silicium contenant du germanium (SiGe) seront présentées. Ensuite, on discutera les conditions nécessaires à l'obtention de couches minces épitaxiales.

I.2. Silicium cristalline

Le silicium fait partie de la quatorzième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Le silicium est un élément dit cristallogène i.e. il existe une forme cristalline du silicium. En effet, le silicium, de même que le germanium se cristallise en une structure de type "diamant" : la maille élémentaire (représentée en Fig I-1) est cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Le paramètre de maille du cristal de silicium est de 5.431 Å, pour des conditions normales de pression et de température.

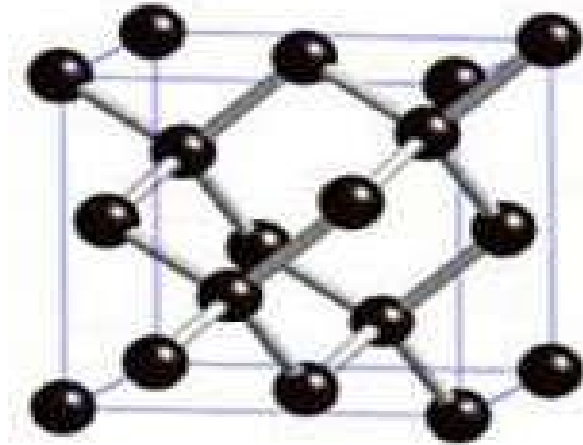


Figure I.1: Maille élémentaire d'un cristal de silicium

Le silicium (Si) ainsi que les autres éléments de la colonne IV du tableau périodique forment des cristaux covalents. Ces éléments génèrent des liaisons covalentes avec leurs quatre atomes voisins, en mettant en commun leurs quatre électrons de valence. Les électrons de valence dans le cas du silicium ont une énergie de liaison de 1.12 eV à température ambiante (intermédiaire entre celle du diamant (isolant) et celle de l'étain qui est un bon conducteur) faisant de lui un semi-conducteur. [1]

I.2. 1. Les différents types de silicium [2]

Le silicium cristallin se divise lui-même en trois catégories:

- **Mono cristallin**
- **Poly cristallin**
- **Le silicium amorphe**

I.2.2. Structure cristalline du silicium

Une structure cristalline est constituée d'un assemblage régulier d'atomes (Figure I.3) ; Ils mettent en commun des électrons de leur couche périphérique pour constituer des liaisons covalentes. La couche électronique périphérique assure la stabilité de l'atome, Elle est complète lorsqu'elle comporte 8 électrons pour atteindre la saturation (la couche périphérique ne peut en comporter d'avantage. [3]

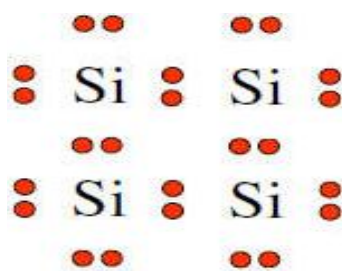


Figure I.2 : structure cristalline de silicium

I.3. Les alliages SiGe : Structure et Propriétés

I.3. 1. Propriétés cristallines

a) Structure

Le silicium et le germanium sont totalement miscibles. Ils peuvent former des alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (ou en abrégé SiGe) d'une grande gamme de compositions. Comme le silicium, le germanium possède une structure cristalline de type diamant (figure I-4) et la similitude de structure et des propriétés chimiques de ces deux matériaux permet la formation d'un alliage binaire $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

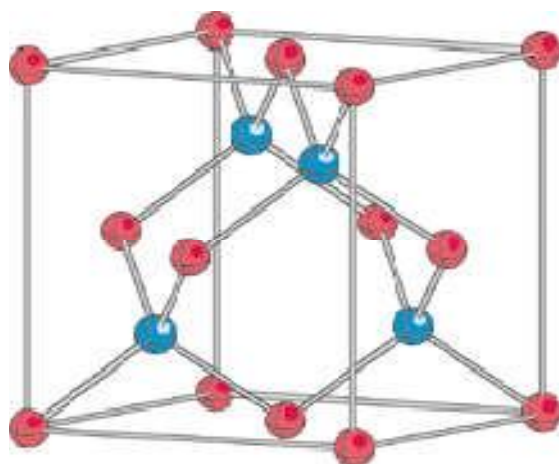


Figure I.3: Structure cristallin de type diamant (Si,Ge)

Dans la structure cristalline du SiGe, les atomes de silicium et de germanium sont répartis aléatoirement et de manière homogène en respectant la composition de l'alliage. En d'autres termes, il s'agit de la structure du silicium dans laquelle certains atomes de Si ont été échangés avec des atomes de Ge, ou inversement. Une des difficultés intervenant lors de la croissance des couches SiGe est due au désaccord de maille entre le silicium et le germanium. En effet, l'atome de germanium possède un rayon atomique (rayon de Van der Waals) légèrement plus grand que celui de l'atome de silicium. Le paramètre de maille du germanium massif est donc plus élevé que celui du cristal de silicium massif (tableau I-1).

	Silicium	Germanium
Rayon atomique (nm)	0,132	0,137
Paramètre de maille (nm)	0,543	0,566

Tableau- I.1 : Paramètres des atomes des cristaux de silicium et de germanium La loi de Vegard appliquée à l'alliage SiGe prédit une variation linéaire du paramètre de maille noté $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$ nous permettant de connaître sa valeur suivant la fraction en germanium [Dismukes 4] :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}} + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x \quad (\text{I} - 1)$$

x est la fraction de germanium dans l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

a_{M} est le paramètre de maille du matériau M

En utilisant les valeurs données par Dismukes [Dismukes 4] pour des fractions en germanium x égales à 0 ; 0,25 et 1, il existe une relation parabolique plus proche de la réalité, prenant en compte une déviation à la linéarité :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}(\text{nm}) = 0,543 + 0,0199x + 0,00273x^2 \quad (\text{I} - 2)$$

Cette approximation donnant le paramètre de maille de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ s'exprime en fonction de la fraction en germanium x . Une meilleure définition du paramètre de maille de l'alliage binaire peut être possible grâce à une approche cubique [Herzog 5]

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Ge}} \cdot x + a_{\text{Si}} \cdot (1 - x) - 0,02393 \cdot x + 0,01957 \cdot x^2 + 0,00436 \cdot x^3 \quad (\text{I} - 3)$$

La différence de paramètre de maille $f_m(x)$ entre l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et le substrat de silicium se définit aussi en valeur relative suivant la relation :

$$f_m(x) = \frac{a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Si}}} \quad (\text{I} - 4)$$

$$\text{soit d'après l'équation [I-1]} \quad f_m(x) = 0,042 \cdot x \quad (\text{I} - 5)$$

b) Epaisseur critique

Pour obtenir des transistors bipolaires performants, il est indispensable de réaliser une couche SiGe d'excellente qualité cristalline. Cette couche doit être totalement contrainte, et ne pas présenter de dislocations, qui constituent des centres de recombinaison très efficaces, fortement défavorables au bon fonctionnement du dispositif. Cependant, il est difficile de déposer un film épais de SiGe sur du silicium avec un fort pourcentage de germanium, sans introduire de défauts. La croissance parfaite d'une hétéro-épitaxie pseudo morphique n'est possible que si l'épaisseur de SiGe n'excède pas une épaisseur limite appelée épaisseur critique h_c [Matthews 6]. Au-delà de cette épaisseur, la contrainte devient trop importante et le matériau se relaxe par le biais de formation de dislocations dites d'adaptation. Comme le montre la (figure I-5), h_c dépend fortement de la composition en germanium. Elle diminue lorsque la teneur en germanium augmente. Matthews et Balkeslee ont été à l'origine du calcul l'épaisseur critique [Matthews 7]. Le calcul de la déformation élastique maximale que peut supporter un film, permet d'atteindre la valeur de h_c . Van der Merve [Van der Merve 8] propose un calcul permettant d'obtenir la valeur de l'épaisseur critique connaissant la concentration de l'alliage. Il aboutit à une équation phénoménologique du type :

$$h_c = \frac{1,17510^{-2}}{f_m} \cdot \ln(8,9 \cdot h_c) \text{ [nm]} \quad (\text{I} - 6)$$

Les deux courbes qui apparaissent sur la figure I-5 délimitent trois états possibles du film épitaxie. La courbe inférieure (trait plein) définit la limite de stabilité thermodynamique. Par exemple, l'épaisseur limite pour obtenir un film SiGe contraint et stable est d'environ 80Å pour 30% de germanium. Au-delà de cette épaisseur, le film SiGe sera dans un état dit métastable ou totalement relaxé si l'épaisseur dépasse 500Å .

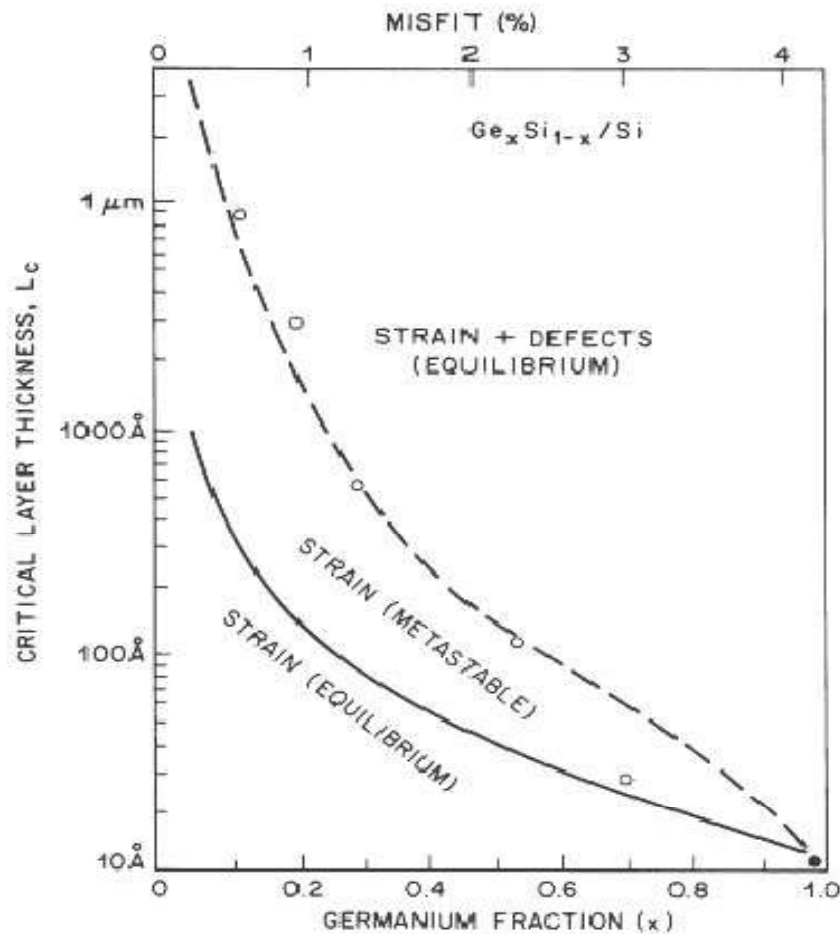


Figure I.4 : Epaisseurs critiques de films SiGe déposés sur substrat Si en fonction de la composition en germanium pour les états stables et métastables [People 9-a]

La phase métastable caractérise un état du matériau pour lequel des contraintes existent, mais l'énergie élastique est suffisamment faible pour ne pas conduire à des dislocations. Cet état est délimité par la deuxième courbe de la figure I-5 (trait en pointillé). Elle est dépendante du processus de fabrication du film et du budget thermique du procédé. En effet, h_c devient de plus en plus petit au fur et à mesure que les températures de croissance augmentent.

Expérimentalement, il a été montré qu'en utilisant une faible température de dépôt (550°C et en dessous) il est possible de déposer une couche pseudo morphique de SiGe avec des épaisseurs dépassant la valeur de l'épaisseur critique [People 9-a] [Kasper 10]. Dans ce cas, les films sont dits métastables. En recouvrant le film SiGe métastable par une couche Si (appelée cap Si), une meilleure stabilisation peut être obtenue. L'épaisseur critique dépendant des paramètres expérimentaux, chaque

équipe va trouver sa propre valeur h_c suivant les conditions qu'elle aura utilisées. Sur la figure I-5, nous avons reporté les résultats obtenus par People, Kohama et King.

Par exemple, pour 30% de germanium, le film SiGe restera métastable jusqu'à une épaisseur de 500Å environ. Au-delà, des dislocations apparaîtront. Si cette épaisseur limite est jugée insuffisante, il faudra diminuer la concentration en germanium ou utiliser une technique de dépôt à budget thermique plus faible, à condition que le budget thermique post-épitaxique soit lui aussi faible. Cette limitation est donc contraignante.

La limite sur l'épaisseur critique peut cependant être repoussée en utilisant les techniques d'épitaxies sélectives [Noble 11]. La formation de dislocations est connue pour dépendre de la dimension des zones monocristallines. L'épitaxie SEG se déposant sur des motifs de petites dimensions, la relaxation de la couche épitaxiée peut par conséquent être repoussée. La courbe de l'épaisseur critique dépend donc à la fois de la fraction de germanium et de la dimension de la surface à épitaxie.

En résumé, la valeur critique h_c représente l'épaisseur maximale que le film épitaxie ne doit pas dépasser si l'on veut rester dans le cas d'une croissance contrainte d'une couche de SiGe pour la base du transistor. Dans le cas contraire, il y a un risque d'apparition de dislocations d'adaptation et de dislocations émergentes qui peuvent aussi constituer des chemins de diffusion privilégiés pour les dopants engendrant des courts-circuits émetteur/collecteur.

I.4. Méthode de croissance des films épitaxies

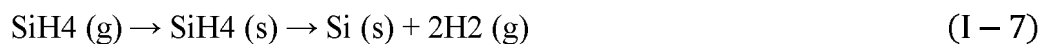
I.4.1. Méthode de dépôt

Les différentes épitaxies élaborées lors de cette étude, ont été déposées par voie chimique en phase vapeur. Avant tout dépôt épitaxie, le substrat subit différents nettoyages. Tout d'abord un nettoyage dans une solution liquide, puis un nettoyage thermique dans le réacteur de dépôt. Ces deux nettoyages sont décrits dans l'annexe A1.

I.4.2. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

Plusieurs essais de dépôt de nanocristaux de germanium sur une matrice d'oxyde ont été faits auparavant mais ont échoué. En effet, la croissance du Ge est connue pour être sélective sur le Si par rapport au SiO₂. [Langdo12]. En 2003, T. Baron *et al.* [Baron13] ont proposé une solution pour éviter ce problème.

Considérons une plaque de silicium recouverte d'une couche d'oxyde. Sous une pression ajustée entre 0.2 et 35 torr, un gaz de Silane SiH₄ est injecté dans une gamme de température variant de 550°C à 650°C. Deux processus sont alors susceptibles de se produire : la silane est adsorbée sur la surface et se décompose en silicium solide et en hydrogène (équation II-7) ou le silane se décompose en silène et en hydrogène avant d'être adsorbé en surface (équation II-8).



Dans les deux cas nous avons une croissance de silicium en surface. Cette étape sert à obtenir des nucléi de Si. Les conditions de croissances (P_{SiH₄}, T_{dépôt}, t_{dépôt}) sont choisies et ajustées de telle sorte que l'on obtienne de très petits nucléi de Si, qui ne sont pas détectable par AFM ou par SEM. Ensuite le précurseur de SiH₄ est substitué par celui de Germane (GeH₄). Le Germane est donc injecté à une pression ajustée dans une gamme entre 1 et 0.09 Torr et à la même température que celle du Silane. Le germanium croît uniquement sur le silicium, sa taille est contrôlée par le temps de croissance et la densité l'est par la pression partielle du SiH₄ [Baron13]. Cette méthode est pour le moment la meilleure du point de vue du contrôle des densités.

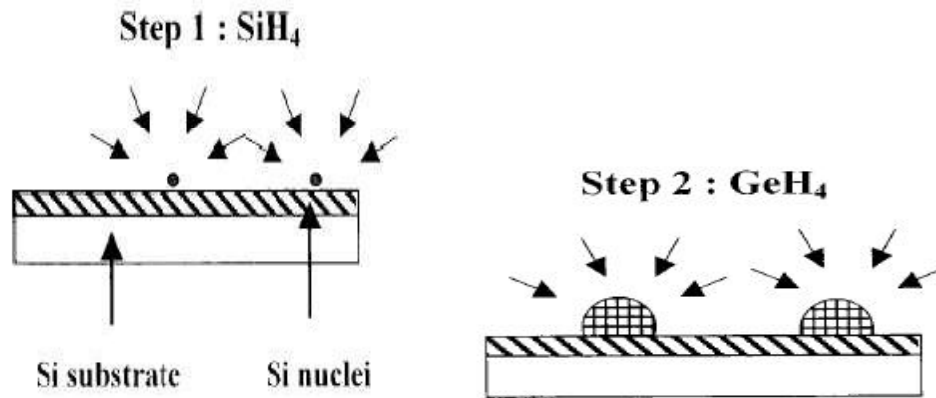


Figure II.5: Schéma descriptif des deux étapes de fabrication des îlots de Ge sur SiO₂ : étape 1 les nucléides de Si sont formés sur la surface de SiO₂, étape 2 croissance sélective des îlots de Ge sur les nucléides de Si [Baron13]

I.4.3. Etapes de croissance

Tous les films déposés au cours de ces travaux ont été réalisés dans un réacteur RTCVD décrit en annexe A2. Le procédé RTCVD consiste à mettre en contact un composé volatil à basse pression du silicium, avec le substrat à recouvrir, de manière à provoquer une réaction chimique donnant du silicium ou du SiGe(C) solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique.

Le dépôt chimique en phase vapeur est la résultante de plusieurs processus interdépendants :

1. Transport des réactifs par convection forcée dans la zone de flux gazeux souvent assuré par un gaz vecteur (dans notre cas, il s'agit de H₂)
2. Possibilité de réactions chimiques en phase gazeuse conduisant à la formation de précurseurs et de résidus
3. Diffusion des espèces réactives vers la surface du substrat
4. Adsorption des précurseurs à la surface du substrat
5. Diffusion des précurseurs sur la surface jusqu'à un site de croissance
6. Réactions chimiques de surface conduisant à la formation du film et des produits de la réaction
7. Désorption des produits volatils formés lors de la réaction
8. Diffusion de ces produits volatils vers la zone de flux gazeux
9. Evacuation du flux gazeux hors de l'enceinte du réacteur

Le schéma simplifié décrit par la figure I.7, représente les différents processus mis en œuvre lors de l'épitaxie d'un film. Durant la croissance de l'épitaxie, les atomes de Si et/ou de Ge déposés tendent en général à combler les trous dans la surface plane par diffusion en surface, pour réduire le nombre de liaisons pendantes. Généralement, les réactions de décomposition sont complexes et multiples. On parle alors de mécanismes réactionnels.

Grâce à la méthode CVD, on dépose simultanément le silicium ou les différents atomes de l'alliage, ainsi que les atomes du dopant. On peut donc, à l'aide de cette technique d'épitaxie, déposer un film dopé en une seule opération dans un seul équipement (dopage in-situ).

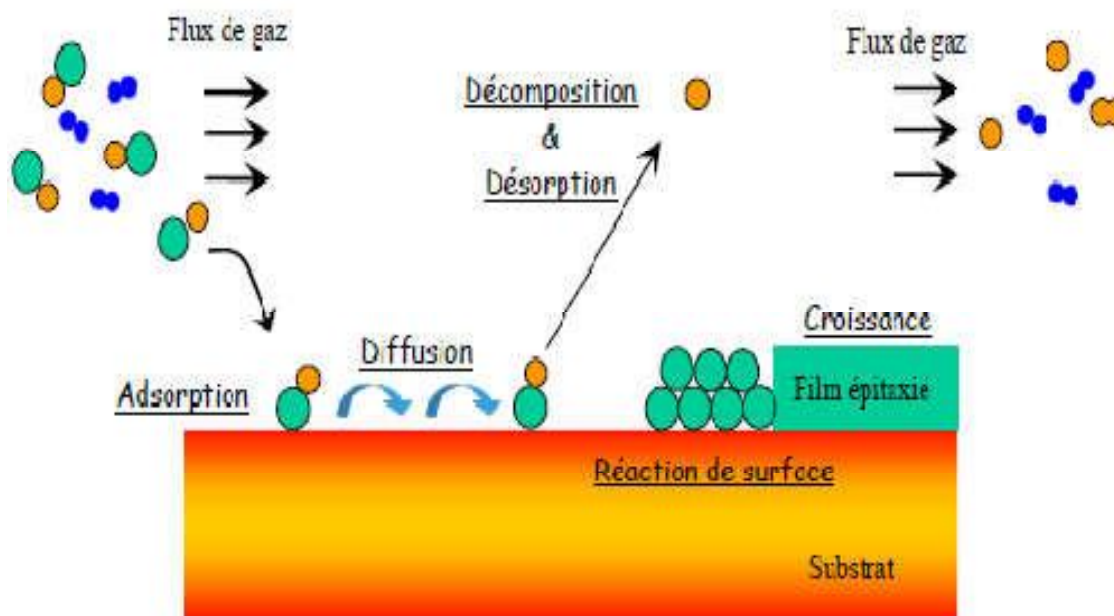


Figure I.6: Représentation des étapes élémentaires d'un dépôt par CVD

I.5. Structures cristallines sans défauts

I.5. 1. Description :

a) **Définition d'un cristal** : Un cristal géométriquement parfait est un ensemble d'ions régulièrement répartis dans l'espace. Généralement, cet arrangement (ou structure) est décrit par :

- un réseau cristallin défini par un ensemble de nœuds,

- un motif élémentaire (généralement dans les métaux ou les gaz inertes, le motif élémentaire contient un seul atome, mais il existe des structures pour lesquelles le motif contient plus de 1000 atomes)

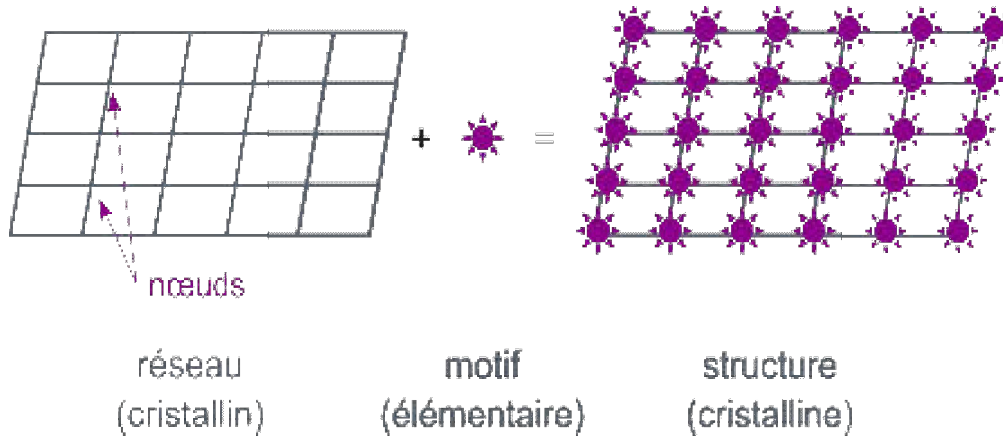


Figure I.7: cristal

b) Les Réseaux de Bravais :

Pour décrire convenablement la structure régulière des corps solides on utilise les réseaux tridimensionnels dans les nœuds desquels sont disposés les particules (atomes, ions ou molécules), c'est ce qu'on appelle les réseaux cristallin. Un des réseaux cristallin est déterminé si l'on connaît sa maille élémentaire (ou conventionnelle). On distingue selon la forme de la maille définie par les angles des faces α, β, γ et les longueurs des arêtes a, b, c situés sur les trois axes cristallographique ($\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$) sept (7) systèmes de cristallins (Figure 10).

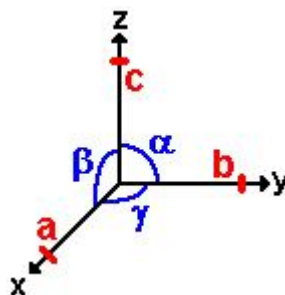


Figure I.8 : les longueurs des axes et les angles formés par les axes

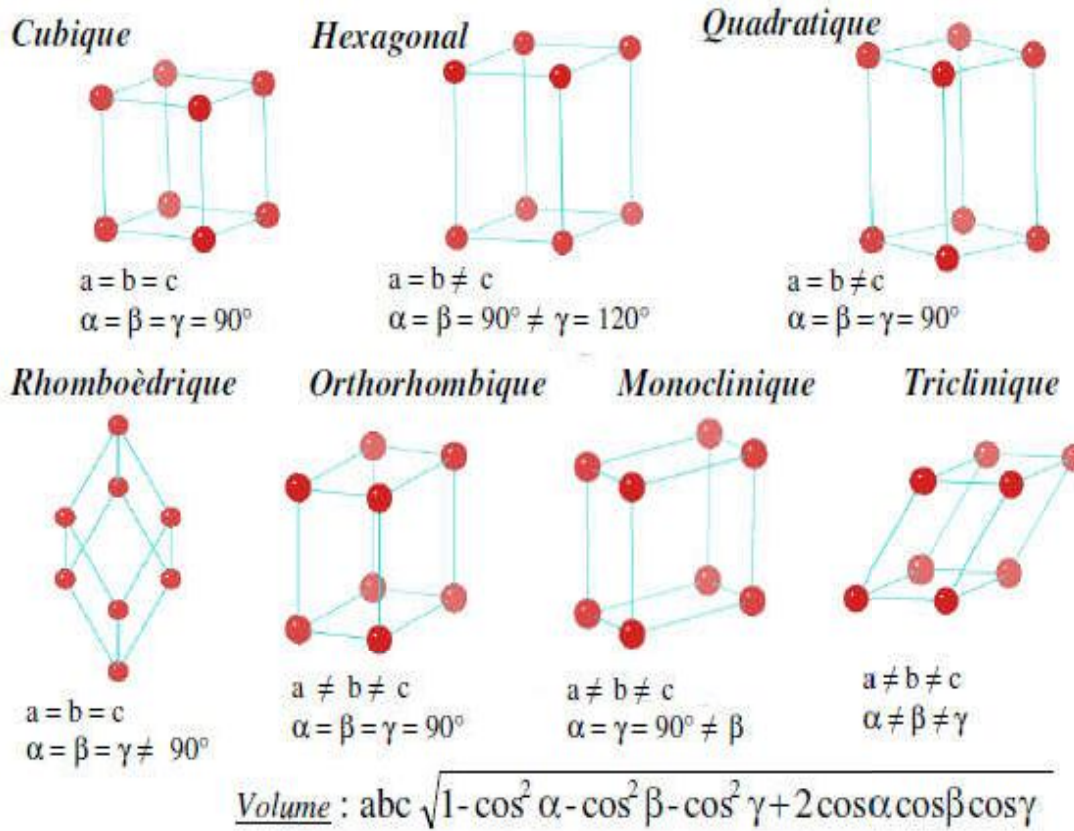
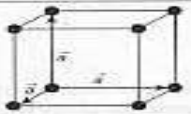
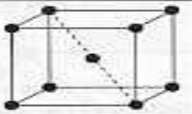
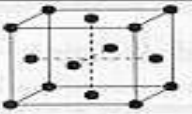
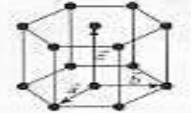
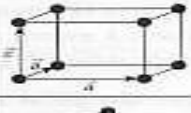
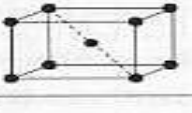

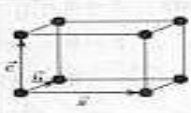
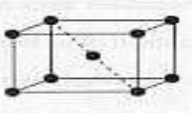

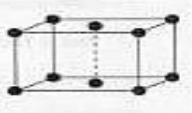


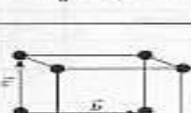


Figure I.9 : Les systèmes cristallins

IL y14 types de réseaux cristallin pour 7 systèmes , ceux sont les réseaux de Bravais:

Système	Mode P	Mode I	Mode F	Mode C
Cubique				
Hexagonal				
Quadratique				
Rhomboédrique				
Orthorhombique				
Monoclinique				
Triclinique				

Tableaux I.2 : types de réseaux cristallins

I.5.2. 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.

I.5.3. Sites interstitiels

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.

- ✓ **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. Il 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.

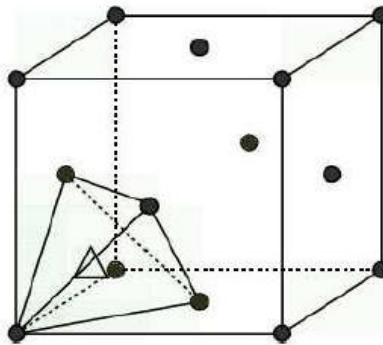


Figure I- 10 : les sites T

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

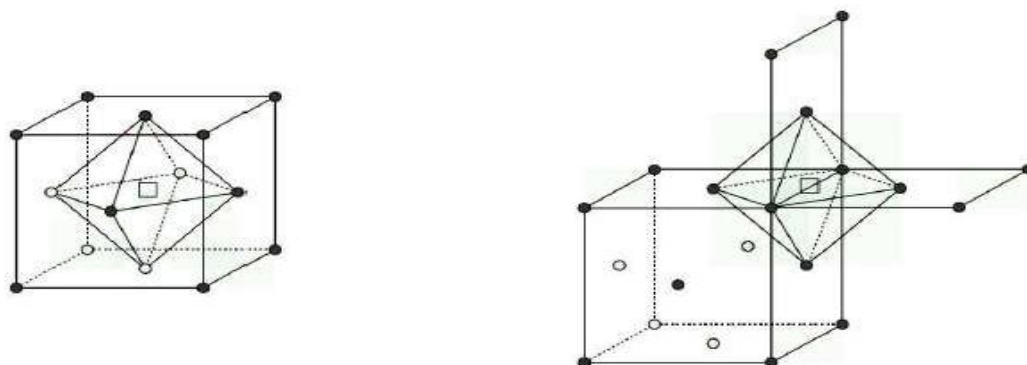


Figure I-11 : les sites O

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.

Pour les empilements compacts :

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

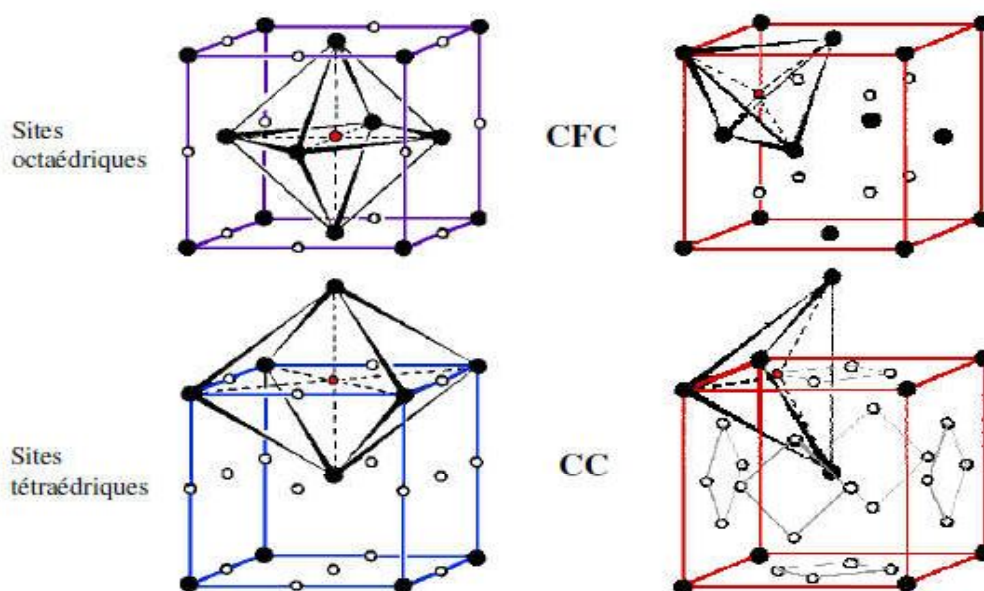


Figure I-12 : les sites Octa et tétra dans CC et CFC

I.5.4. Espace réciproque , zones de Brillouin

✓ Cellule de Wigner-Seitz (Espace Direct)

Traçons tous les segments joignant deux à deux les centres de gravité des atomes voisins au sein d'un amas amorphe, puis les plans médiateurs de ces segments (figure I.18). On appelle **cellule de Wigner-Seitz** (ou de Voronoï ou de Dirichlet) l'enveloppe intérieure à l'ensemble des plans médiateurs qui entourent un atome donné. Les facettes du polyèdre ainsi obtenu définissent les atomes plus proches voisins de l'atome central, et les normales à ces facettes sont les directions des liaisons. Le nombre de ces proches voisins, égal au nombre de facettes du polyèdre de Wigner Seitz, s'appelle **nombre de coordinance** de l'atome central considéré

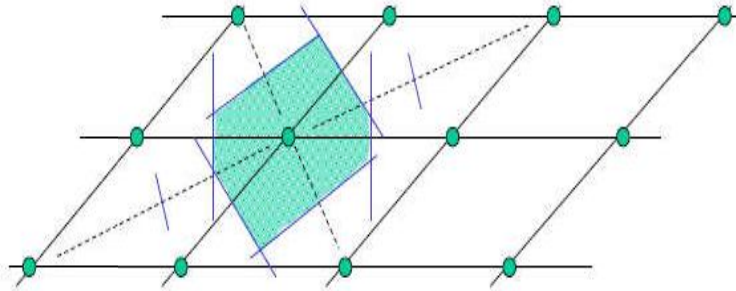


Figure I.13 : Cellule de Wigner-Seitz

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

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

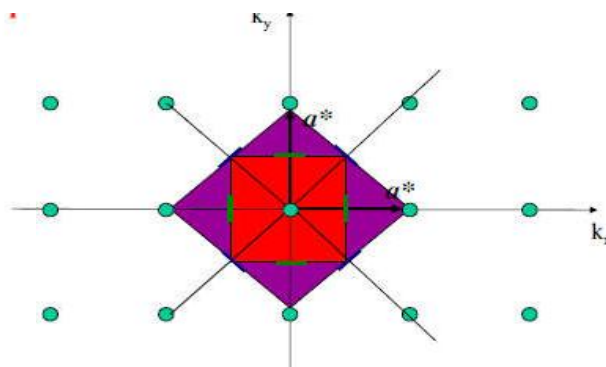
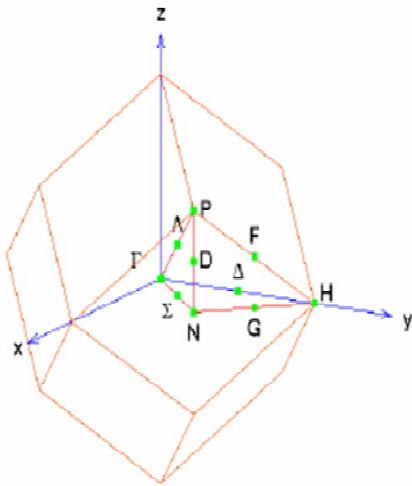


Figure I.14 : 1ère zone de Brillouin

✓ Espace réciproque CC= réseau CFC et CFC = réseau CC

Réseau réciproque du réseau CC

= réseau CFC



Réseau réc. du réseau CFC

= réseau CC

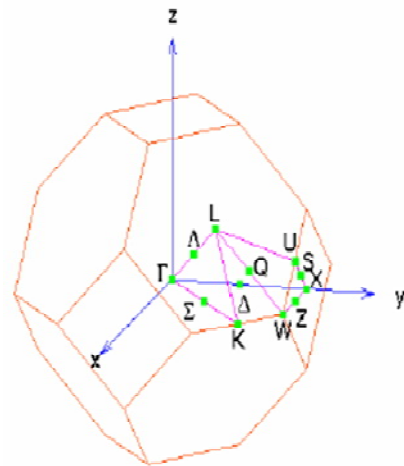


Figure I.15: Réseau réciproque du réseau CC et CFC

✓ 1ère zone de Brillouin du réseau CC (CFC) → La cellule de Wigner-Seitz du réseau CFC (CC)

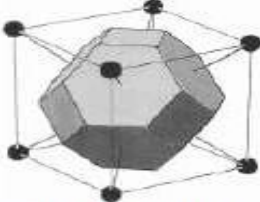
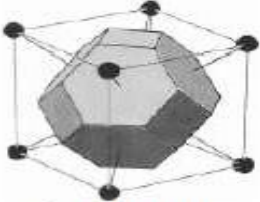
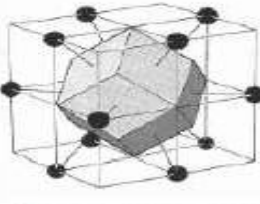
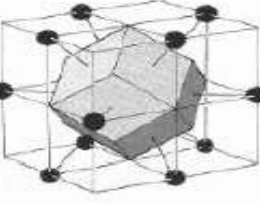
Espace Réel	Espace Réciproque
 <p data-bbox="544 1554 794 1576">Cellule de WS du CC</p>	 <p data-bbox="948 1554 1114 1576">1^{ère} zB du CFC</p>
 <p data-bbox="544 1818 794 1841">Cellule de WS du CFC</p>	 <p data-bbox="948 1818 1114 1841">1^{ère} zB du CC</p>

Figure I.16: cellule de WS et 1^{ère} zB du CC et CFC

I.6. Structures cristallines avec défaut

I.6.1. 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 :

a) **Les Lacunes:** absence d'un atome en un site normal du réseau cristallin [14]

[Figure I .14].

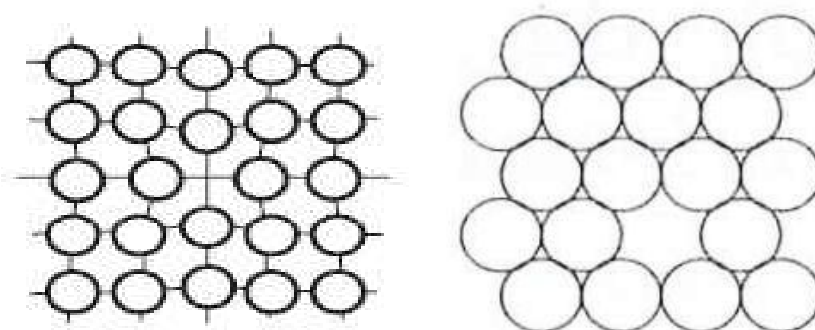


Figure I.17 : Schéma d'une lacune

b) Les 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 d'auto-interstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages [Figure I .15].

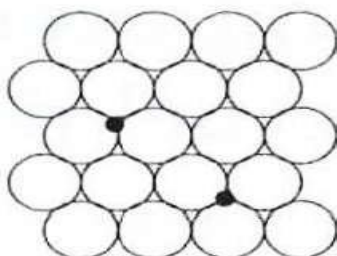


Figure I.18: Atome en position interstitielle

c) Atomes en Substitution

C'est un atome étranger qui se place à un nœud du réseau cristallin. Ce type de défauts jouent également un rôle important dans la constitution des alliages

- Trois exemples d'atomes d'impuretés en substitution dans un cristal [Figure I.16].

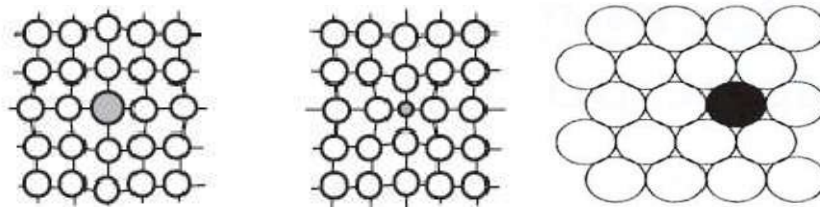


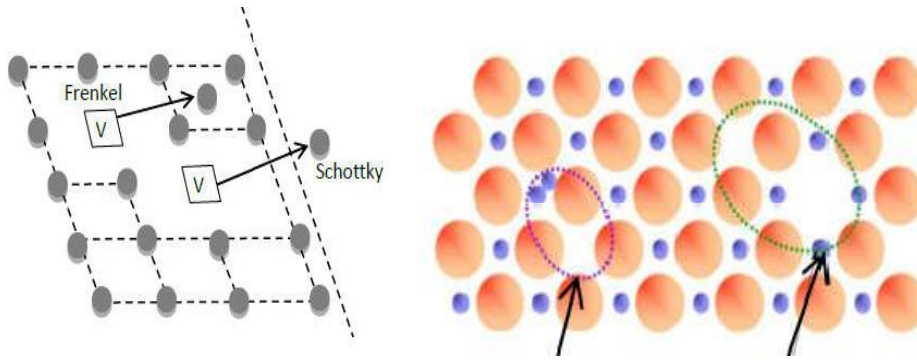
Figure I.19 : Atome en position substitutionnelle

I.6.1. 2. Défauts de Frenkel et de Shottky

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

- a) **Les défauts de Schottky** : un atome quitte sa position normale pour se placer en position superficielle en laissant une lacune. En cristallographie, les lacunes sont représentées par la lettre V (pour Vacancy en anglais). Elle se caractérise par le départ vers la surface des atomes correspondants. Ce processus schématisé sur la figure ci-après s'écrit de la manière suivante :

- b) **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.



défauts de Frenkel

défauts de Schottky

Figure I.20: défauts de Frenkel et de Schottky

A decorative border consisting of a repeating pattern of stylized floral motifs, possibly roses or similar flowers, arranged in a rectangular frame around the central text.

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de
Densité (DFT)

II. 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 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. et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises [15].

II. 1. équation de Schrödinger

En 1926, le physicien Schrödinger a proposé une théorie de base qui décrit toutes les interactions de l'ensemble de noyaux et des électrons au sein d'un corps cristallin [15], donnée par :
qui donnée par :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Où E : est l'énergie totale du système, et \mathbf{H} est l'opérateur L'Hamiltonien de ce système pour un système ayant N noyaux et n électrons.

L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{\alpha=0}^{N_k} \left(-\frac{\Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \sum_k \sum_{l<k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (\text{II. 2})$$

Ou : r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k : est la masse du noyau .

R_{kl} : est la distance entre le α et le noyau .

$Z_k Z_l$: les nombres atomiques des noyaux .

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 :

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

D'une façon condensée. H s'écrit.

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

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

T_e : est l'énergie cinétique totale des électrons

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

T_N : est 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} : est l'énergie d'interaction des électrons- électrons

$$V_{eN} = \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (\text{II. 8})$$

V_{eN} : est l'énergie d'interaction des noyaux-électrons

$$V_{NN} = \sum_k \sum_{l<k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (\text{II. 9})$$

V_{NN} : est l'énergie d'interaction des noyaux - noyaux

Les unités utilisées sont des unités atomiques ; l'unité de longueur est le rayon de Bohr (a_0).

$a_0=0,529 \text{ \AA}$, l'unité de charge est la charge de l'électron e et l'unité de masse est la masse de l'électron m_e .

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 [16] 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. 2. 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 [17] 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 $\mathbf{T}_n = \mathbf{0}$ et $\mathbf{V}_{NN} = \mathbf{0}$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, Ce qui permet de réécrire l'équation (II. 10) sous la forme :

$$\mathbf{H}^e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} \tag{II. 10}$$

Alors

$$\mathbf{H}^e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{V}_{el-el}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \tag{II. 11}$$

$$\text{Ou } V_{\text{el-el}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II. 12})$$

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 elle seule 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. 3. L'approche de Hartree

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (II. 10) est obtenue par Hartree en 1928. En faisant que les électrons ne ressentent qu'un potentiel moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins. Cette approximation réduit le problème de N électrons en interaction à un système d'électron unique [15], L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltonien chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{H}_i \quad (\text{II. 13})$$

$$\text{Avec } \mathbf{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} + \mathbf{u}_i(\vec{\mathbf{r}}_i) + \mathbf{u}_i(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (\text{II. 14})$$

$$\text{Tel que: } \mathbf{u}_i(\vec{\mathbf{r}}_i) = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{Z_{\mathbf{k}}}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{R}}_{\mathbf{k}}|} \quad (\text{II. 15})$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux \mathbf{k} .

$$\mathbf{u}_i(\vec{\mathbf{r}}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_{\mathbf{k}}}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} \quad (\text{II. 16})$$

C'est le champ effectif de Hartree

Le potentiel effectif des la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}) = V_H(\vec{\mathbf{r}}) + V_N(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{II. 17})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree On trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 18})$$

Les fonctions mono-électroniques, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction des ondes des électrons, et énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II. 19})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots \dots \dots + E_N \quad (\text{II. 20})$$

Dans ce qui suit les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (II. 18) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II. 18) à une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel.

En Outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} \quad (\text{II. 21})$$

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 $\rho(\mathbf{r}')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\mathbf{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3 r' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II. 22})$$

Il est important de signaler que le terme (II. 18) est a un seul centre, en r , alors Que (II. 22) est a deux centres, en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Nous en verrons la conséquence dans les Approches suivantes. Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (II. 18) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i(\mathbf{r})^* \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 23})$$

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

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0 \quad (\text{II. 24})$$

Ou $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ 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 propose Une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

II. 4. Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [18] 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

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_a, \dots, \vec{\mathbf{r}}_b, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N) = -\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_b, \dots, \vec{\mathbf{r}}_a, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N) \quad (\text{II. 25})$$

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

$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_b, \dots, \mathbf{r}_N)$: 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. 4.1. 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 qualifie 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

II.5. 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, elle 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) [19] et Enrico Fermi (1901-1954) [20]. En 1927, ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'un fonctionnelle de la densité électronique.

La DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [21], 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.5.1. approche de Thomas-Fermi

Dans le modèle de Thomas [22] et Fermi [23], un système dont de 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 :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II. 28})$$

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 :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II. 29})$$

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

La 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.5.2. 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 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, ou l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_I \nabla^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II. 30})$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn [21] qui affirment qu'il ya bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$ 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 .

$$E = E(\rho) \quad (\text{II. 31})$$

Théorème 2 :

Hohenberg et Kohn [21] 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.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 32})$$

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.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{II. 33})$$

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

$$E_{HK}(\rho) = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 34})$$

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

$\int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ 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

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

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.5.3. Approche de Kohn et Sham

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) [24]. 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 [24] remplace le système a particules interagissant entre elles. 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 $E_{xc}[\rho]$.

$$\begin{aligned} E_{KS} &= F[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \\ &= T_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (II. 35)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (II. 36)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 \quad (II. 37)$$

Ou les fonctions d'onde d'une seule particule $\Psi_i(\mathbf{r})$ sont les N solution de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham.

$$(\mathbf{H}_{KS} - \epsilon_i) \Psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (II. 38)$$

$\Psi_i(\mathbf{r})$: la fonction d'onde de l'électron

ϵ_i : Représentent les valeurs propres

\mathbf{H}_{KS} : est l'Hamiltonien effectif.

$$\mathbf{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (II. 39)$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (II. 40)$$

V_{ext} : le potentiel ionique du au noyau

V_H : la potentiel de Hartree donnée par $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$

V_{xc} : le potentiel d'échange et de corrélation ce potentiel donnée par. $V_{xc} = V_x + V_c$

Les équations (II. 37)-(II. 38) 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. 41)

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - T_0[\rho] + E_H[\rho] \quad (II. 42)$$

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

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (II. 43)$$

$$\text{Et } V_{xc} = V_x + V_c \quad (II. 44)$$

II.5.4. 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. 6. Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Densité 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 $\rho(r)$:

$$E_{xc}^{LDA} = \int P(r)[P(r)]d^3 r \quad (II. 45)$$

$\epsilon_{xc}([\rho], r)$: 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 peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation :

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA} \quad (\text{II. 46})$$

Avec $E_{XC}^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac[25].

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [26] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du E_{XC}^{LDA} . Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [27] et par Perdew et Zunger [28] pour aboutir a 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 a 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 :

$$V_{xc}^{LDA} = \partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] / \partial \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 47})$$

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 E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \downarrow, \rho \uparrow) = \int \rho \downarrow(\mathbf{r}), \rho \uparrow(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 48})$$

Avec

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}^{hom} \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 49})$$

Et $\rho \uparrow(\mathbf{r}) + \rho \downarrow(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$

Ou ϵ_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\rho(\mathbf{r})$.il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [29] et Perdew, Burke et Ernzerhof [30].

II. 7. 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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $[\nabla\rho(\mathbf{r})]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA [31 – 32], la contribution de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 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

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 50})$$

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 [32 – 33] 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. 8. 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, la 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 :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum c_{ij} \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 51})$$

Ou : $\Phi_i(\mathbf{r})$: 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 :

$$(\mathbf{H} - \mathbf{F} \mathbf{S}) = 0 \quad (\text{II. 52})$$

\mathbf{H} : est l'Hamiltonien de Kohn et Sham.

\mathbf{S} : la matrice de recouvrement.

II. 9. 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 qui est illustré dans la figure I. 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 :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{out}^i \quad (\text{II. 53})$$

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, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système l'ensemble de cette procédure est représentée sur la figure (II. 1).

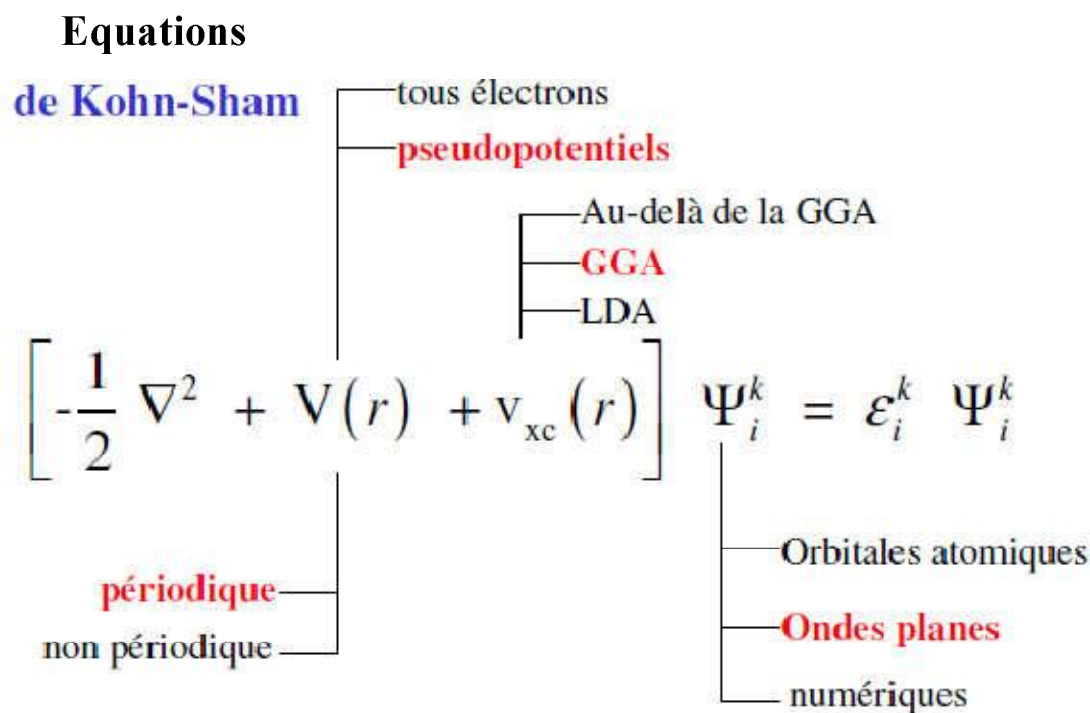


Figure II.1: diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.10. Les différentes implémentations de la DFT

II.10.1. Le théorème de Bloch conséquence de la périodicité du réseau de Bravais

En 1928, **Felix Bloch** [34] a discuté des conséquences d'un système du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le problème de l'équation d'un système à une seule particule sans interaction, nécessite un calcul d'une fonction d'onde de chaque électron parmi un nombre infinis dans le système, et peut être surmonté en appliquant ce théorème qui implique que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être exprimé dans ensemble de base d'onde plane. Bloch a eu

l'idée d'écrire la fonction d'onde électronique $\Psi_i(\vec{r})$ comme le produit d'une onde plane $exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ et une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais $u_i(\vec{r})$:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \text{ avec } u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.54})$$

avec,

\vec{k} est le vecteur d'onde , i est l'indice de bande , \vec{R} est le vecteur du réseau direct la fonction $u_i(\vec{r})$ est écrite sous forme :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.55})$$

Ou \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque définie par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2 \cdot \pi \cdot m$ (m est entier).

Par suit , la fonction d'onde peut être mise sous forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i\vec{k} + \vec{G}} exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.56})$$

Dans la pratique on ne peut pas travailler avec un ensemble de base infinis (II.56) , il faut limiter cette densité , cela est simple pour les ondes planes par la limitation de l'ensemble de vecteur \vec{k} avec la condition $\vec{k} < \vec{k}_{max}$. Cette dernière , correspond à une sphère de rayon \vec{k}_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque et signifie que tous les vecteurs à l'intérieur de cette sphère sont inclus dans l'ensemble de base . Ou l'énergie associée au vecteur \vec{k}_{max} est une énergie spécifique nommée l'énergie de coupure (cut-off energy) tiennent l'expression suivante [15]

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 k_{max}^2}{2m_e} \quad (\text{II.57})$$

❖ 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 »

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

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} (\text{u. a.}) \quad (\text{II.58})$$

II.10.2. Une base d'onde plane et sa troncature

Suite au théorème de Bloch , la fonction d'onde en chaque point \mathbf{K} peut être représentée en utilisant une base discrète d'onde planes . En principe bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grande nombre d'onde planes. Cependant, les coefficients $C_{i,\vec{k},\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique [35].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée "*cut-off energy* " E_{cut} , la limitation de la base d'onde plane conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique .

En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu' à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. La représentation de la fonction d'onde plane , présente deux problèmes majeurs , même avec l'utilisation de l'énergie critique :

- Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus couteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente .
- Deuxièmement , le fait que les orbitales de **Kohn-Sham** doivent être orthogonales entre elle , induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximal . Dans ce cadre, certains élément du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité , tandis que moyens de calculs extrêmement importants .

Le premier problème peut être éviter en utilisant l'approximation du cœur gelé " **Frozen coré** approximation" , et le deuxième peut être limite par l'utilisation de la méthode du pseudo potentiel .

II.10.3. Les pseudo potentiels

Les fonctions d'ondes électroniques peuvent être décrites seulement à l'aide d'ondes planes, mais pour pouvoir décrire les électrons de cœur (fortement liés au noyau) et suivre les fortes oscillations de leurs fonctions d'ondes, une base très étendue d'ondes planes est requise. On peut aussi utiliser des pseudopotentiels .Les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules dépendant principalement des électrons de valence des atomes qui les constituent, l'idée est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. L'approximation par pseudo potentiels consiste donc à remplacer les électrons de cœur et le potentiel

coulombien du noyau par un potentiel effectif, qui agit sur des pseudo-fonctions d'ondes plutôt que sur les véritables fonctions d'ondes de valence. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région de cœur à cause du fort potentiel ionique dans cette région. Ces oscillations permettent de maintenir l'orthogonalité entre les fonctions d'ondes de cœur et les fonctions d'ondes de valence. Le pseudo potentiel est donc construit (en théorie) de façon à ce que ses propriétés de diffusion et les déphasages qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'ondes soient identiques à celles de l'ion (noyau et électrons de cœur) qu'il remplace, en s'arrangeant pour que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœud dans la région de cœur. Le déphasage produit par l'ion étant différent pour chaque composante du moment angulaire, le pseudo potentiel doit dépendre du moment angulaire et sa forme la plus générale est :

$$V_{NL} = \sum |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (\text{II.59})$$

Où $|lm\rangle$ sont les harmoniques sphériques et V_l est la composante l du pseudo potentiel

En DFT, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. Pour obtenir des valeurs précises de cette énergie, il est donc impératif qu'en dehors des régions de cœur, les pseudo-fonctions d'onde soient identiques aux vraies fonctions d'ondes. Si on arrive à ajuster le pseudo potentiel de telle façon que la charge intégrée dans la région de cœur soit la même pour la pseudo-fonction d'onde et la vraie fonction d'onde, alors on peut dire que les deux fonctions sont identiques en dehors de cette région. Ce type de pseudo potentiel est dit à normes conservées. Pratiquement, la région de cœur est définie par un rayon de coupure r_c . En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiels agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure II.2).

Il existe une autre grande classe de pseudo potentiels, dits ultra-doux. Ils se différencient par la suppression de la contrainte de conservation de la norme. Ils ont été proposés pour la première fois par Vanderbilt [36, 37]. Leur principal intérêt réside dans la réduction du nombre d'ondes planes de la base de calcul.

Une autre méthode permettant de générer des pseudo potentiels ultra-doux est la méthode PAW (Projector Augmented Wave) initiée par Blöchl [38]. Ces pseudo potentiels sont plus

performants, notamment pour les systèmes magnétiques [39]. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour de faibles rayons de coupure. Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudo potentiel et le potentiel réel est grand et plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudo potentiel, c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application.

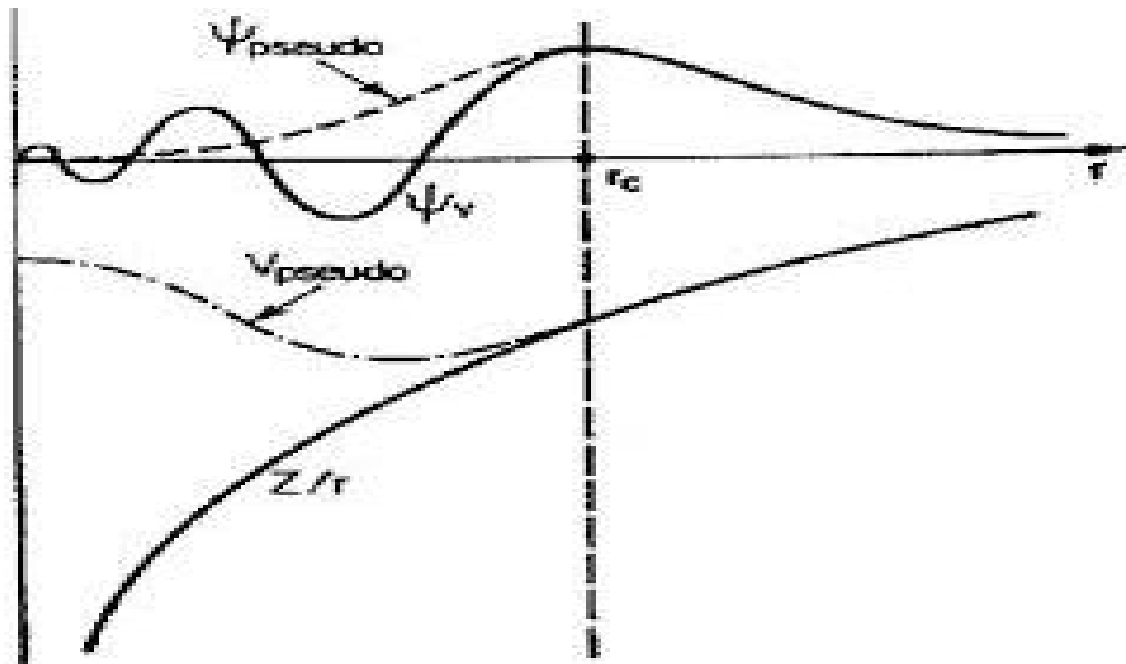


Figure II.2 : Représentation du remplacement d'une fonction d'ondes $\Psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\Psi_{ps}(r)$ et un pseudo potentiel $V_{ps}(r)$ réf. [40]

Toutefois, malgré la simplification apportée par l'utilisation des pseudo potentiels (réduction considérable du nombre d'ondes planes nécessaire dans le traitement des systèmes périodiques), il

faudra traiter explicitement tous les électrons pour les propriétés mettant en jeu, par exemple, l'excitation d'électrons de cœur. Pour ce faire, on a recourt à d'autres méthodes telles que la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) dont une des variantes est la méthode APW+lo (Augmented Plane Wave plus local orbitals).

II.10.4. La méthode de type ondes planes augmentées

Développée par Andersen [41], la méthode LAPW constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater[42, 43, 44]. Ainsi, avant de la décrire, nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW .

A decorative border composed of repeating black floral motifs, resembling stylized flowers or leaves, arranged in a rectangular frame around the central text.

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

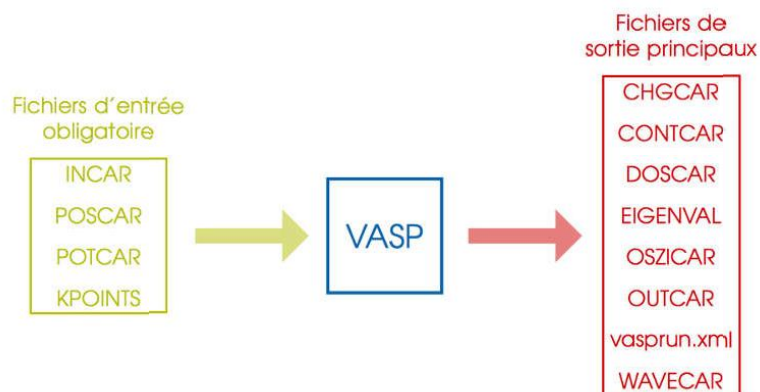
Le troisième chapitre, est consacré aux simulations numériques. Il commence par un rappel de quelques notions sur les défauts ponctuels, une reproduction des surfaces (Si) que nous allons étudiées, ensuite une présentation des spécificités de nos simulations en utilisant le code de calcul VASP, logiciel 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. 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. Nous allons voir comment écrire le fichier POSCAR d'une structure silicium.

SiH	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 à 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. 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.

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

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 :

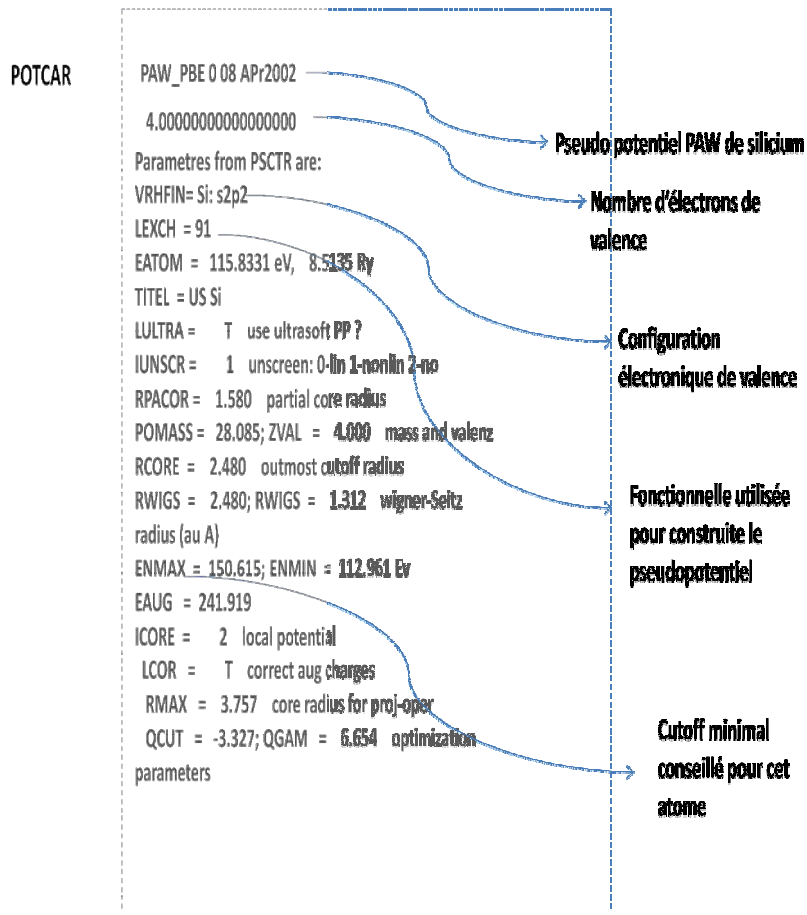


Figure (III-2) : fichier potcar de silicium.

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 [45,46] que théorique [47, 48, 49]. La reconstruction est fréquemment rencontrée à la surface des solides. Les surfaces des substrats observées expérimentalement [anne 50, 51] et les plus fréquemment utilisées [anne 52,53] 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 [54] (Figure (III-3)).

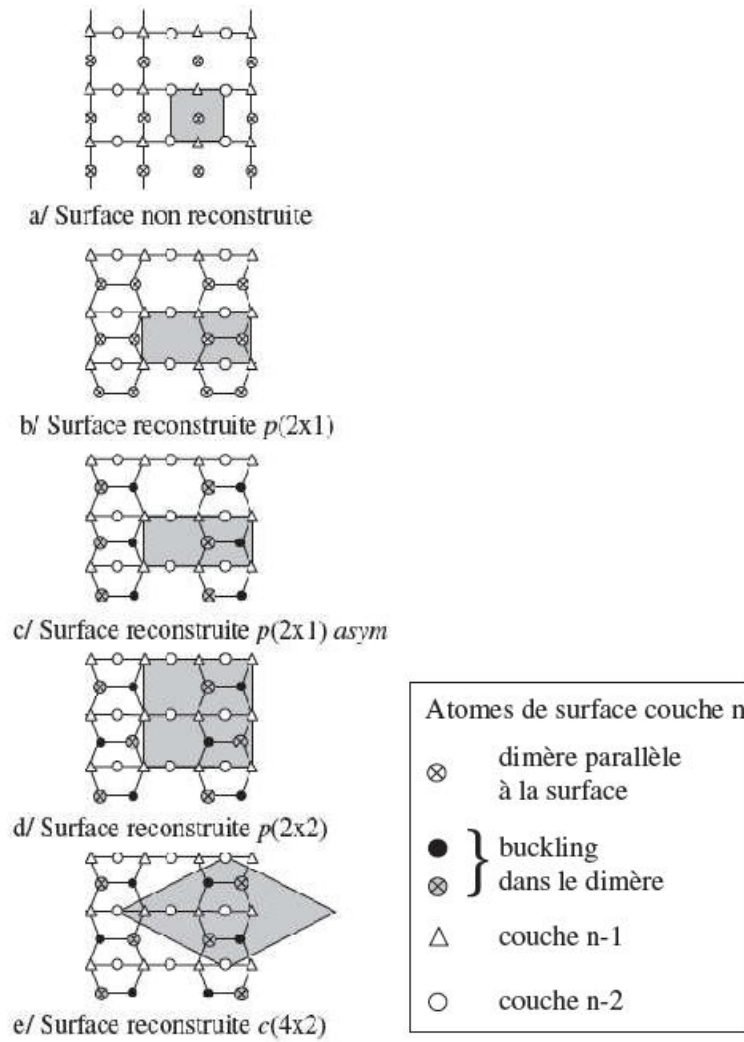
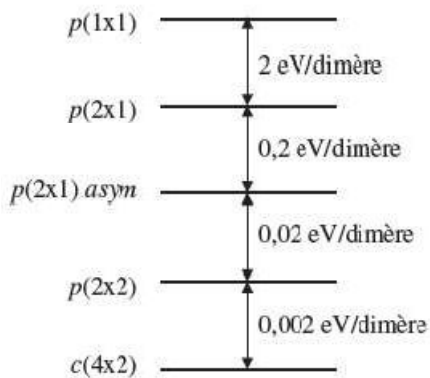


Figure (III-3) : Reconstructions des surfaces de silicium les plus fréquemment rencontrées [55].



Figure(III-4): Stabilité énergétique des surfaces de silicium [55].

III.11. Paramètres de calculs :

Nos simulations ont été réalisées dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [56, 57] présentée au chapitre précédent. Pour cela, nous avons utilisé le code nommé Vienne Ab initio Simulation Package (VASP) [58,59]. 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 [60] et les pseudos potentiels considérés pour décrire les atomes de silicium, d'hydrogène et d'oxygène sont les pseudos potentiels « ultrasoft » de Vanderbilt [61]. 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 $E_{cut} = 400$ 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.

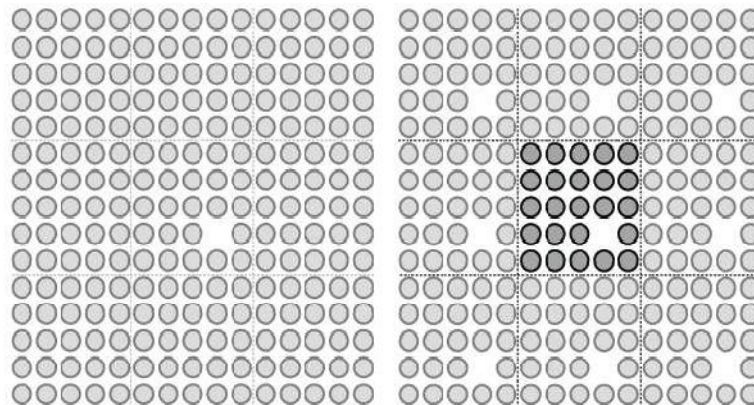
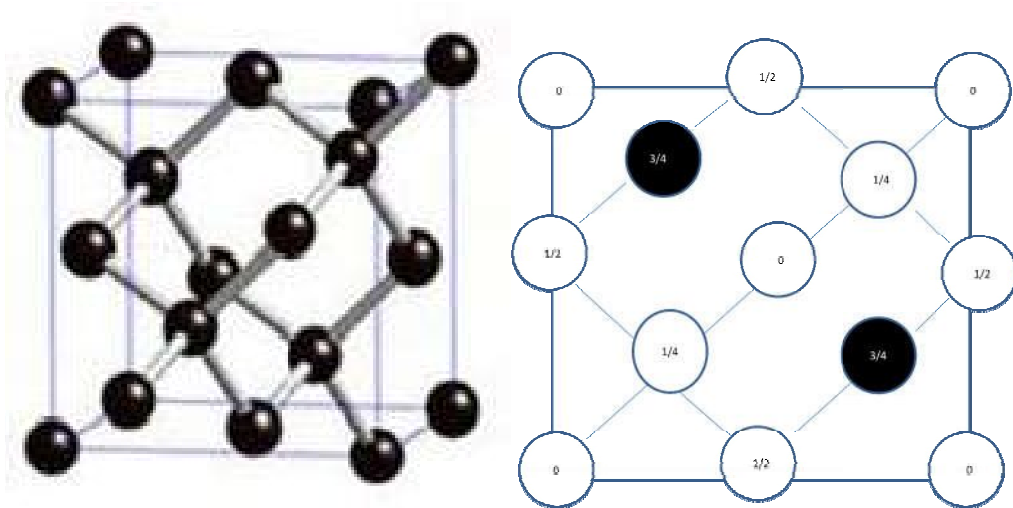


Figure (III-5) : À gauche, un cas réel d'un défaut dont on souhaite calculer l'énergie. On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul *ab initio*, la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des

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

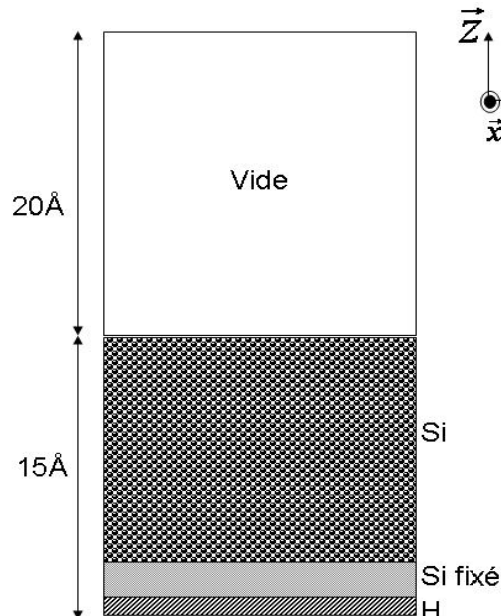
Figure (III-6) : Motif cristallin de la structure diamant de silicium.

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. Cette boîte est largement suffisante pour l'étude de défauts dans le silicium comme ceci a été démontré dans le mémoire de master de A.Merzougui [ref]

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).



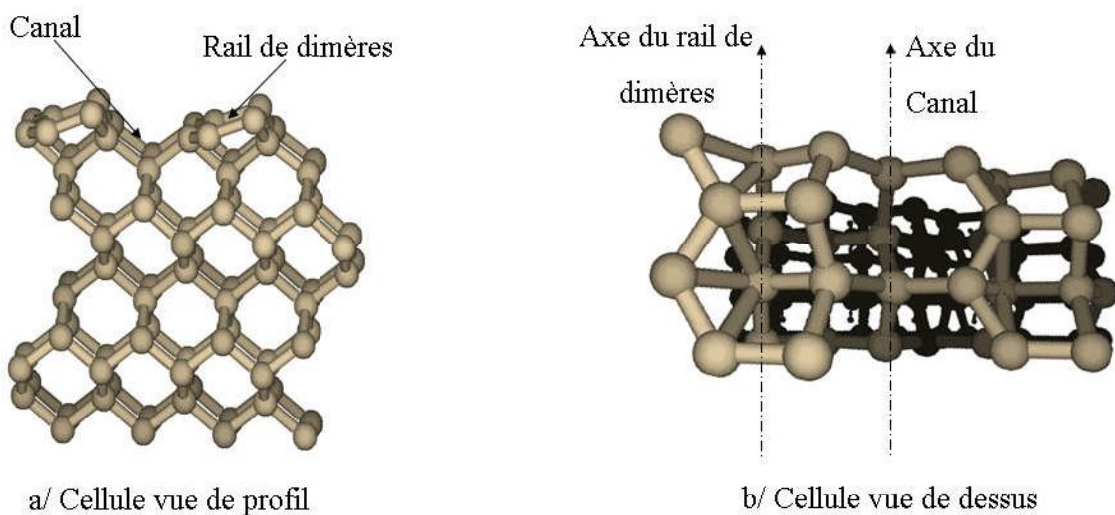
Figure(III. 7) : Représentation de la boîte utilisée dans nos calculs ab initio.

Les huit atomes de la première couche surface, de notre cellule choisie, sont $p(2 \times 1)$ 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) [anne3, 11]. Au final, la super cellule utilisée est notée Si88 H16, avec une surface Si(100)- $p(2 \times 1)$.

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.

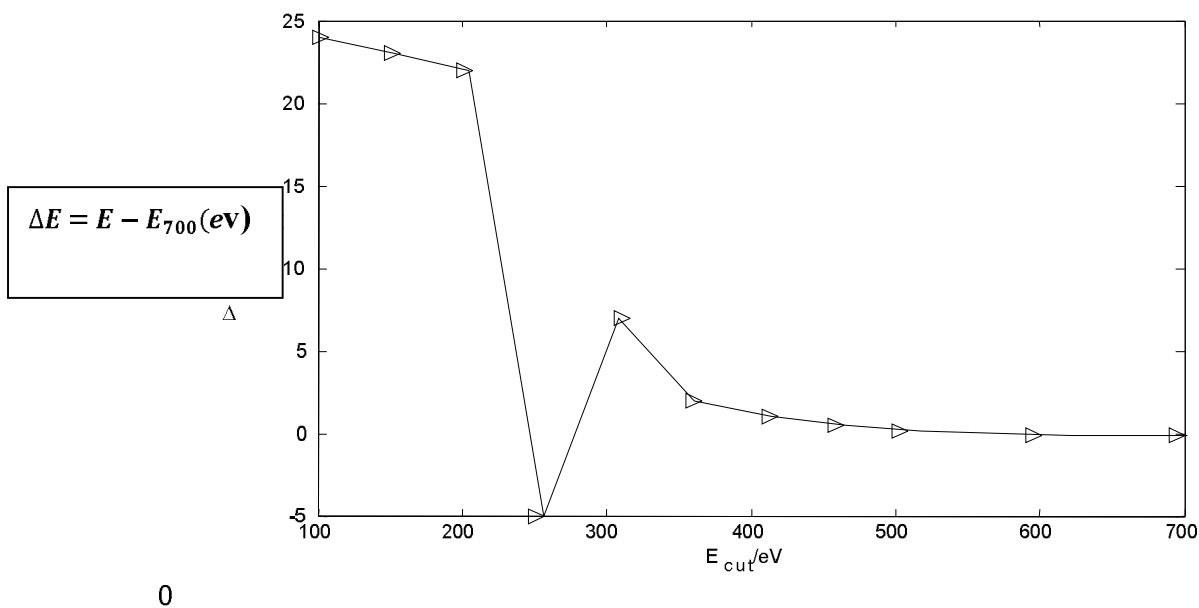
L'énergie de formation est directement obtenue en soustrayant l'énergie totale du système avec le défaut de Frenkel de celle du système vierge (avant la création de la paire de Frenkel).



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.

Concernant les surfaces SiGe que nous avons examinés, un seul atome de Si a été substitué par un atome de Ge. En raison de cette substitution, la surface (2x1) reconstruite change à une surface p(2x2) reconstruite, donnant naissance à une alternance du buckling des dimères. Cette dernière surface est prise comme référence en énergie pour les systèmes SiGe.

1-Les tests de convergence sur l'énergie de coupure réalisés sur un substrat de silicium germanium (e: $\Delta E = E - E_{700}(eV)$)



Figure(III.9) : Test de convergence sur l'énergie 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 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 $E_{cut} = 450$ eV.

$E_{\text{cut}}(\text{eV})$	Énergie libre E(eV)	Nombre de processeur	Temps de calcul (s)
100	-437.377689	40	962
150	-461.377689	40	1084
200	-484.379786	40	1020
250	-506.377689	40	1155
300	-501.377689	40	1418
350	-499.377689	40	1672
400	-498.377689	40	1714
450	-497.877689	40	1784
500	497.777689	40	1865
600	-497.877689	40	2105
700	-497.977689	40	2219

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

III.12. Surface de silicium pur

Nous commençons par l'étude des paires de Frenkel générées dans une surface de silicium pur Si(100). Les paires de Frenkel "artificiellement" créés à partir d'interstitiels en position tétraédriques évoluent après la relaxation et donnent lieu à plusieurs structures. Fondamentalement, nous avons observé les mécanismes suivants pendant le processus de relaxation :

(A) Recombinaison lacune-interstitiel ; la paire de Frenkel créée n'est pas stable et on constate deux types de recombinaisons :

- Recombinaison Directe (noté DR) : est observée lorsque l'interstitiel Si se trouvant en 1er voisins avec la lacune et retourne directement à cette dernière (cas 0 eV),

- Recombinaison Indirecte indirects (noté IR) est le cas où l'atome interstitiel expulse (kicks out) un autre atome de silicium dans la lacune. (cas correspondant à l'énergie de formation d'environ 1 eV). Il est à noter que dans certains cas, le mécanisme de kiks out peut impliquer plusieurs atomes.

(B) Amorphisation de surface : La reconstruction (2x1) est perturbée par la dissociation des dimères existants et la création de nouveaux dimères à la surface. Cette amorphisation de surface, est observée particulièrement dans le cas de l'IR, lorsque l'interstitiel Si participe à un processus de nouvelle reconstruction prenant place autour de la lacune. Dans la configuration finale, qui sera stable, la lacune migre vers la surface où elle s'annihile. En conséquence, une amorphisation des couches proches de la surface se produit.

(C) Des paires de Frenkel stables : sont identifiées lorsque la reconstruction de surface ne se produit pas. Cependant, la lacune n'est pas annihilée et l'interstitiel Si est stable (position tétraédrique) ou se relaxe à diverses configuration; hexagonale et dumbbell (split $\langle 100 \rangle$).

(D) Des défauts interstitiels : nous avons identifié des interstitiels seuls, de forme dumbbell, hexagonale et tétraédrique. Ces différentes configurations ont été signalés dans le volume de silicium en utilisant des calculs DFT, mais montrant des énergies de formation légèrement plus grande que ceux présentés dans notre travail.

On notera que l'atome interstitiel fait suite à un déplacement de son plus proche voisin dans la direction de la position interstitielle la plus proche. Cela conduit à la formation d'un système où deux atomes interstitiels occupent des positions symétriques par rapport au site normal du réseau cristallin. Ainsi, dans ce mécanisme, l'atome interstitiel en position « dumbbell » occupe un site asymétrique par rapport au réseau cristallin mais symétrique par rapport à l'atome déplacé d'une position normale du réseau vers une position " **dumbbell** ".

- où la lacune est créée dans la position A, située sous un atome de silicium étant

dans une position d'un buckling up des dimères cf. figure lacune et interstitiel figure III.10

✓ **Situation A (Lacune en position A) interstitiel silicium A10**

Ici, on observe trois types de configurations. Le premier correspondant aux cas (2 et 4) où on observe une recombinaison directe (DR), et aux cas (3) où on observe une recombinaison indirecte (IR) accompagnée d'une amorphisation de surface.

Le second type de configurations, correspondant aux interstitiels des cas (1 et 5) correspondants à l'énergie de formation de 1.52 eV, placées dans la deuxième couche subsurface, mais relaxant de leurs positions tétraédriques initiales à une position dumbbell (appelé aussi Split). Ainsi que l'interstitiel du cas (6) de la figure.III.12, correspondant à l'énergie de formation de 2.80 eV, où il se relaxe à une position hexagonale. L'interstitiel tétraédrique devient donc instable, probablement en raison de la position initiale interstitielle sous un atome de silicium dans une position de buckling up.

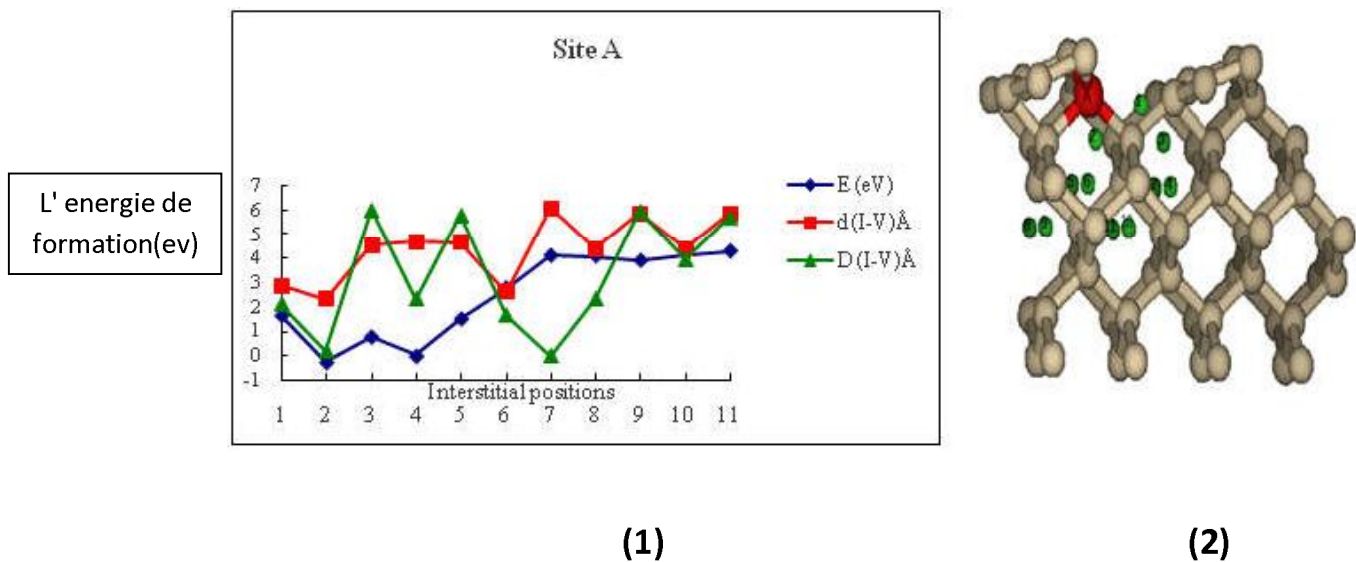


Figure III. 10 : (1) L' energie formation En fonction de positions interstitiels Site A (interstitiel silicium), (2) Les différentes positions interstitiels relative à la lacune créée dans la deuxième situation, position A, pour la surface Si(100).

Le troisième type de configurations présente un plateau d'énergie moyenne de $E=4.00\text{eV}$ correspondant aux cas (7, 8, 9, 10 et 11) de la figure III.15, les interstitiels sont

positionnés dans la deuxième ou la troisième couches subsurface, loin de la surface. Les interstitiels restent alors dans leurs premiers sites tétraédriques. La lacune est stable à la surface, elle ne s'annihile pas et la paire de Frenkel est effectivement visible près de la surface ainsi que la reconstruction de la surface est maintenue. L'effet de surface sur la relaxation des interstitiels est clairement visible, malgré une distance de trois couches atomiques entre la surface et l'atome interstitiel.

✓ Situation A (Lacune en position A) interstitiel germanium

Dans cette partie nous étudions la stabilité des paires de frenkel créée à partir d'une lacune située toujours à la surface mais cette fois ci l'interstitiel est un atome de germanium.

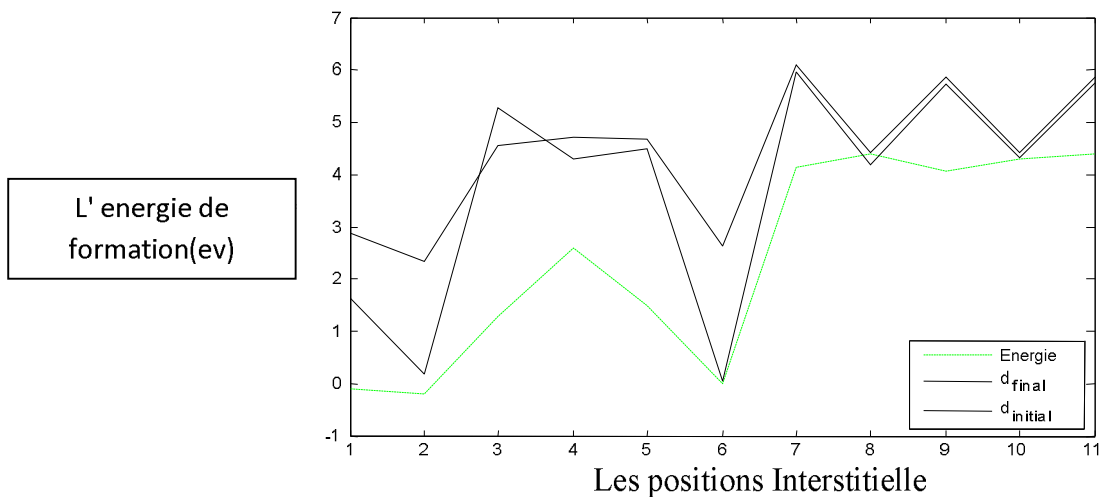


Figure III. 11 : L' energie formation En fonction de positions interstitiels Site A (interstitiel germanium)

On voit bien que l'interstitiel à la surface n'est pas stable soit on assiste à une recombinaison directe (1 et 2) soit à une relaxation en position dumbbell (4) soit à une amorphisation de surface ou le germanium prend la position substitutionnelle, par contre en profondeur la paire de Frenkel est stable ; la lacune ne s'annihile pas et l'interstitiel est toujours en position tétraédrique.

On constate que l'énergie de formation des paires de Frenkel augmente une fois ces dernières sont formées à partir d'un interstitiel de germanium. Nous concluons alors que la génération des interstitiels de silicium en surface est plus facile que la génération des interstitiels à partir des atomes de germanium

- la lacune est créée dans la position E, située sous un atome de silicium (figure III.15) alors regarder la stabilité des défauts de Frenkel au voisinage d'une surface de Si(100) avec des interstitiels de silicium et d'autre part au voisinage de la surface SiGe(100) avec un atome de germanium en interstitiel.

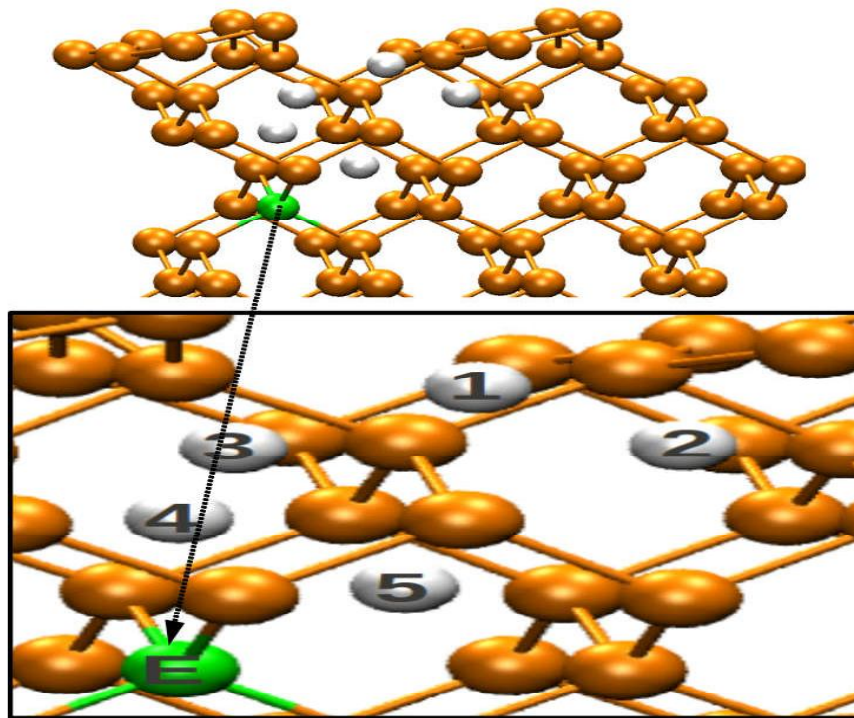


Figure III. 12 : Les différentes positions interstitiels relative à la lacune créée dans la deuxième situation, position E, pour la surface Si(100).

✓ Situation E (Lacune en position A) interstitiel silicium

Couche subsurface	Interstitiel	Distance (Å) Interstitiel-lacune	configuration Finale	Energie de formation (eV) du défaut
1ère	E1	5.79	Trimer FP	2.34
2nd	E2	5.88	Dumbbell	1.63
3ème	E3	4.43	Hexagonal FP	2.65
4ème	E4	2.69	Directe Recombinaison	Pas de défaut
5ème	E5	2.42	Directe Recombinaison	Pas de défaut

Tableau III.2 : l'énergie et la structure des défauts

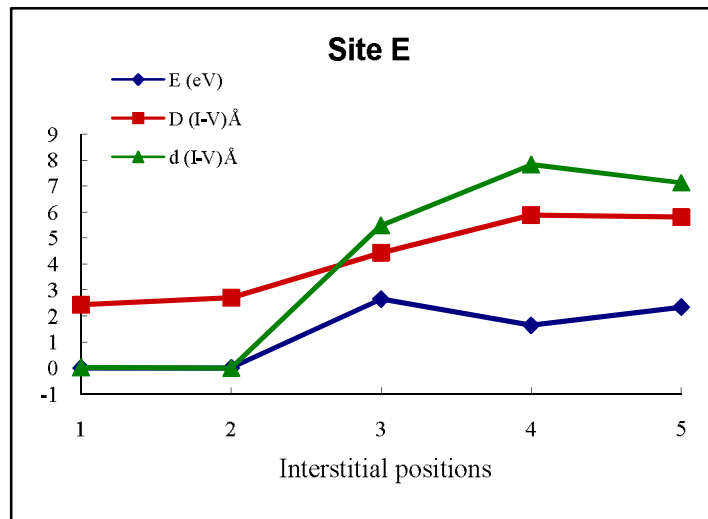


Figure III. 13 : L' energie formation En fonction de positions interstitiels Site E (interstitiel silicium)

Nous considérons la PF générée par le déplacement de l'atome de silicium positionné au fond de la masse; dans la cinquième couche subsurface (voir le tableau 2, figure 10). Nous pouvons maintenant observer les situations où la lacune est profonde, mais l'interstitiel est proche de la surface. Ces situations sont opposées à certaines des situations précédentes où la lacune a été faite à la surface et l'interstitiel dans les couches profondes. Trois types de PF sont observés lorsque les interstitiels sont dans des configurations hexagonales, dumbbell et trimères dont la lacune n'a pas disparue. Les énergies de formation des PF sont 2.65eV 1.63eV et 2,34 eV (cas E3, E2 et E1) respectivement. La configuration du trimère a été déjà observé avec la lacune créée dans le site A. Mais l'énergie de formation PF est plus élevée dans la situation actuelle en raison de la position profonde de la lacune, qui est aussi loin des positions interstitielles en surface. Ici, l'absence d'interaction attractive de lacune-interstitiel conduit à l'augmentation de l'énergie de formation. Les autres cas conduisent à une recombinaison directe en raison de la proximité interstitiel-lacune.

✓ De même nous remarquons que soit l'interstitiel de germanium revient à la lacune selon une recombinaison directe (1) ou relaxe à une position hexagonale (2). Par contre on assiste à une reconstruction à la surface où l'interstitiel e germanium essaye de migrer à la surface sous le mécanisme de kiks out.

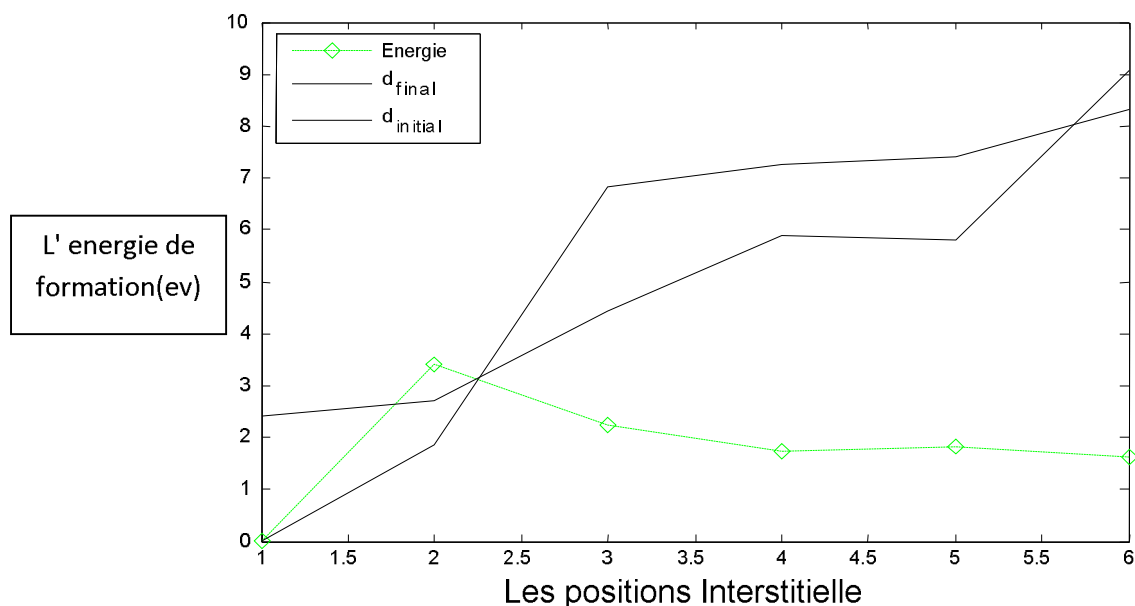


Figure III.14: L' energie formation En fonction de positions interstitiels Site E (interstitiel Germanium)

- On notera que les interstitiels Ge créés ont tendance à remonter vers la surface plutôt que de migrer en profondeur. Et que la lacune ne disparaît pas

Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié les défauts de Frenkel, mettre lacune située sur la première couche surface (A) et d'un interstitiel allant de la première couche subsurface jusqu'à la sixième couche subsurface. Ensuite pour mieux voir l'effet de profondeur nous avons regardé la lacune en position (E). D'une part nous allons alors regarder la stabilité des défauts de Frenkel au voisinage d'une surface de Si(100) avec des interstitiels de silicium et d'autre part au voisinage de la surface SiGe(100) avec un atome de germanium en interstitiel ; l'interstitiel est alors un atome de Ge qui peut remonter des profondeurs de la couche vers la surface.

Nous concluons alors que :

- 1) La génération d'interstitiel Si est en général plus facile que celle de Ge, du moins pour les substrats étudiés, à faible concentration en Ge.
- 2) En règle générale, les interstitiels créés ont tendance à remonter vers la surface plutôt que de migrer en profondeur.

Nous avons décidé d'orienter les futures études sur :

L'utilisation de matériaux riche en Ge pour observer si la tendance à la génération d'interstitiel Si reste toujours favorable par rapport à celle de Ge. Il s'agit en fait de comprendre si cette tendance est d'origine chimique ou plutôt liée à la relaxation des contraintes.

Références bibliographiques

- [1] : « Production d'énergie électrique : energie solaire photovoltaïque ». **B. Flèche - D. Delagnes** / juin 07 Approche générale.
- [2] : <http://glloq69.free.fr/TPE/synteses.php>
- [3] : Cours des semi-conducteurs : les semi-conducteurs, technique de l'ingénieur.
- [4] J.P. Dismukes, L. Ekstrom and R.J. Paff "Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys" Journal of Physical Chemistry , vol.68, p.3021, 1964.
- [5] H.J. Herzog "Properties of strained and relaxed SiGe" Ed. E. Kasper, IEEE EMIS Datareviews, Serres n°12, Londres, Angleterre, p.49, 1995.
- [6] J.M. Matthews and A.E. Blakeslee Defects in epitaxial multilayers III Preparation of almost perfect multilayers Journal of Crystal Growth, vol. 32, p. 265, 1976
- [7] J.M. Matthews and A.E. Blakeslee Defects in epitaxial multilayers I- Misfit dislocations in layers Journal of Crystal Growth, vol. 27, p. 118, 1974
- [8] J.H. Van der Merve Crystal interfaces: finite overgrowths Journal of Applied Physics, vol.34, p.123, 1963
- [9] R. People and J. Bean Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures Applied Physics Letters, vol. 49, p. 229, 1986
- [10] E. Kasper, A. Schuh, G. Bauer, B. Hollander and H. Kibbel Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers Journal of Crystal Growth, vol.157 p.68, 1995
- [11] D.B. Noble, J.L. Hoyt, C.A. King and J.F. Gibbons Reduction in misfit dislocation density by the selective growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ in small areas Applied Physics Letters, vol.56, p.51, 1990 .
- [12] T. A. LANGDO, C. W. LEITZ, M. T. CURRIE, E. A. FITZGERALD, A. LOCHTEFELD, D. A. ANTONIADIS., High quality Ge on Si by epitaxial necking, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, pp. 3700-3702.

Références bibliographiques

- [13] T. BARON, B. PELISSIER, L. PERNIOLA, F. MAZEN, J. M. HARTMANN, G. ROLLAND. Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂, *Appl. Phys. Lett*, 2003, vol. 83, pp. 1444-1446.
- [14] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, RC558 (1993); G. Kresse, J. Furthmüller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [15] Djellae Cherrad . Thèse de doctorat de . (Université Ferhat Abbas de Sétif) . (2012) . 602-607 (lire en ligne [archive]) .
- [16] C. Kittel; Introduction a la physique de solide. 5^e édition Dunod(1983).
- [17] M. Born et R. Oppenheimer ; *Ann. Phys. (Leipzig)* 84 457 (1927).
- [18] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*, ED. McGraw-Hill, New York (1989).
- [19] (En) L . H .Thomas , «The calculation of atomic field» , *proc . Cambridge Phil . Roy . Soc .* , vol . 23 1927 , p.542-54 .
- [20] E. Fermi , «Un metodo statico per la détermination dialcune priorieta de ll'atome» ,*Rend . Accad . Naz . Lincei* , vol . 6,1927, p. 602-607 (lire en ligne [archive]) .
- [21] P . Hohenberg , and W . Kohn , *Phys . Rev . B* 136, 864 (1946) .
- [22] W . Kohn , L . J. Sham , *Phys . Rev . A* 140 1133 (1965).
- [23] L . H . Tomes , *proc ambridg philos , Soc .* 23 , 542 (1928) .
- [24] E .Z. Fermi , *phys . Rev .* 48, 73 (1928) .
- [25] W . kohn . L . j . Sham , *Phys . Rev . A* 140 1133 (1965).
- [26] P . M. A . Dirac , *Quantum Mechanics of Many – Electron systems* , *Proc . Roy . Soc .*

Références bibliographiques

- [27] D.M. Ceperly, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by q Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 566-569.
- [28] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58(1980), 1200-211.
- [29] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1980), 1200-1211.
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. Q. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids and surfaces applications of the Generalized gradient approximations for exchange and correlation, *Phys. 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 approximations for exchange and correlation'. *Phys. Rev. B* 48 (1993), 4978-4978. et J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximations made simple', *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. 'Erratum; Generalized gradient approximations made simple. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1297. et J. P. Perdew S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximations Made simple". *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981) 5048.
- [33] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [34] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986) 8800.

Références bibliographiques

- [35] Fella BENMAKHLOUF, Thèse de doctoratde , UNIVERSITE MENTOURI- CONSTANTINE , 2006 .
- [36] M.L. Cohen and T .K. Bergstresser , Phys. Rev .141,789 (1966).
- [37] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [38] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).
- [39] P. E. Blöch , Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [40] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [27] U.VON Barth , C .D. Gelatt . Phys . Rev . B , 21(1980) 2222.
- [41] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [42] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [43] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
- [44] J. C. Slater, Quantum theory of molecules and solids-Volume **2**-Symmetry and energy bands in crystals, McGraw-Hill (1965)
- [45] K. Sagisaka, D. Fujita and G. Kido, Physical Review Letters **91**(2003), 146103 110 -A. Incze, R. Del Sole and G. Onida, Physical Review B **71**(2005), 035350.
- [46] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, Journal of Chemical Physics **30**(1959), 917
- [47] A. Incze, R. Del Sole and G. Onida, Physical Review B **71**(2005), 035350.
- [48] E. Artacho and F. Yndurain, Physical Review B **42**(1990), 11310.
- [49] K. Seino, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, Physical Review Letters **93**(2004), 036101.
- [50] Y. J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang and E. Garfunkel, Physical Review B **66** (2002),161315
- [51] G. Comtet, K. Bobrov, L. Hellner and G. Dujardin, Physical Review B **69**(2004),. 155315

Références bibliographiques

- [52] T.-W. Pi, J.-F. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu and G. K. Wertheim, *Surface Science* **478**(2001), L333
- [53] T. Uchiyama, T. Uda and K. Terakura, *Surface Science* 474(2001), 21.
- [54] D. J. Chadi, *Physical Review Letters* 43(1979), 43
- [55] A. Ramstad, G. Brocks and P. J. Kelly, *Physical Review B* **51**(1995), 14504
- [56] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* 136(1964), B864.
- [57] 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.
- [58] G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B* 54(1996), 11169.
- [59] G. Kresse and J. Joubert, *Physical Review B* 59(1999), 1758.
- [60] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B* 45(1992)., 13244
- [61] D. Vanderbilt, *Physical Review B* 41(1990)., 7892

Résumé

Nous avons dans ce travail une étude préliminaire de stabilité de quelques défauts ponctuels dans la surface de silicium en utilisant un programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) Ce programme permet la réalisation des comptes (Ab initio DFT) dans la cellule périodique avec des orbitales et développé sur la base d'ondes planes Nous a aidés la densité du gradient généralise (GGA) au détriment de l'énergie d'échange-corrélation.

Grâce aux résultats obtenus conclure que le point de Γ (centre le première zone de Brillouin dans espace réciproque) et ECUT est un modèle relativement précis pour cette étude et d'atteindre la convergence, Il y a aussi une proportion directe entre la taille des points et la quantité de temps

Abstract

We in this work a study Preliminary study of stability some point defects in the silicon surface using a VASP program (Vienna Ab-initio Simulation Package) This program allows the realization of accounts (Ab initio DFT) in the periodic cell with orbitals and developed on the basis of plane waves We helped the gradient density generalizes (GGA) to the detriment of energy exchange-correlation.

With results conclude that the point of Γ (center the first Brillouin zone in reciprocal space) and ECUT is a relatively accurate model for this study and achieve convergence, There is also a direct proportion between the size of dots and the amount of time.