



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{lle} ACHIOU Syla
- M^{lle} LOUTTANI Salma

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Simulation atomistique de quelques propriétés
physique du Silicium

Soutenu le : 29/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. BENMERAD Belkacem	Chimie	Président
Mr. ZENIA Hand	Physique	Examineur
Mr. BOUFALA Khaled	Physique	Examineur
Mr. BELABBAS Imad	Chimie	Encadreur

2015-2016



Remerciements

Tout d'abord nous remercions le Bon Dieu de nous avoir donné la force et le courage d'achever ce modeste travail.

Notre profonde gratitude va à notre promoteur Mr BELABBAS.I pour l'honneur qu'il nous a fait en nous encadrant, pour ses précieux conseils, orientations et la confiance placée en nous et pour sa gentillesse et sa bonne humeur.

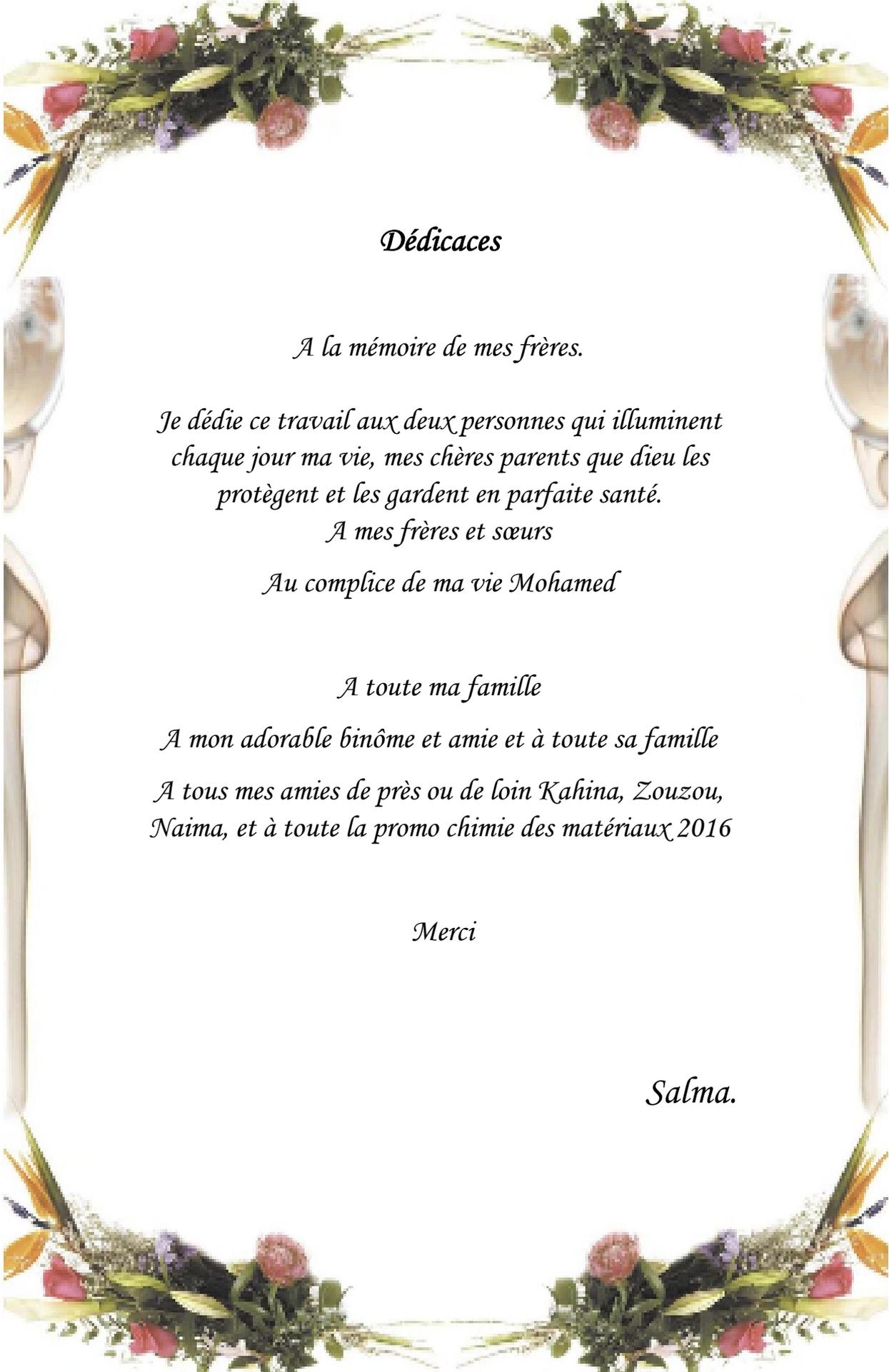
Nous remercions également M^{elle} BELKOFSI Chahra pour sa présence sa gentillesse et son aide.

Nous remercions les Membres du jury, Mr ZENIA.H et Mr BOUFALA. K pour avoir accepté d'examiner notre travail et Mr BENMERAD.B de présider le jury.

Nos remerciements les plus sincères et les plus chaleureux vont, également, à toute la promo Chimie des Matériaux 2016 et à toutes les personnes qui ont cru en nous et qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Sylia et Salma





Dédicaces

A la mémoire de mes frères.

*Je dédie ce travail aux deux personnes qui illuminent
chaque jour ma vie, mes chères parents que dieu les
protègent et les gardent en parfaite santé.*

A mes frères et sœurs

Au complice de ma vie Mohamed

A toute ma famille

A mon adorable binôme et amie et à toute sa famille

*A tous mes amies de près ou de loin Kahina, Zouzou,
Naima, et à toute la promo chimie des matériaux 2016*

Merci

Salma.



Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce travail à :

A Ma tendre Mère : Tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A Mon très cher Père : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A mes grands parents : Les deux personnes qui ont été présentes dans chaque étape de mon parcours.

A mes deux chers sœurs : Simou et Thereza.

A mon frère : Arines.

A mes chères tantes Zahra, Malika, Farida et Louiza.

A mon cher ami Sofiane.

A ma binôme et copine Salma et toute sa famille.

A toutes mes copines avec les quelles j'ai passé mes plus belles années de mon cursus Sylia, Sabrina, Soura, Ghania et Sérina.

A toute la promo Chimie des Matériaux 2016

Sylia

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Partie Théorique

I. 1 Introduction 2

I.2 Les semi-conducteurs 2

I.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques 2

I.2.2 Les semi-conducteurs extrinsèques 2

I.2.2.1 Les semi-conducteurs extrinsèques dopés N..... 2

I.2.2.2 Les semi-conducteurs extrinsèques type P 3

I.3 Cristallographie du Si..... 3

I.4 Propriétés physiques du Silicium 4

I.4.1 Propriétés structurale..... 4

I.4.2 Energie de cohésion 4

I.4.3 Constantes élastiques..... 4

I.4.3.1 La contrainte..... 4

I.4.3.2 La déformation 5

I.4.3.3 Elasticité 5

I.4.4 Module de compression 7

I.5 Problème à plusieurs corps..... 7

I.5.1 Approximation de Born-Oppenheimer 9

I.5.2 Approximation à un électron..... 10

I.5.3 Théories de la fonctionnelle de la densité : DFT 11

I.5.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn 11

I.5.3.2 Théorème de Kohn-Sham..... 13

I.5.3.3 Approximation de l'échange et corrélations 16

I.5.3.3.1 L'approximation locale de la densité (LDA) 16

I.5.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) 16

I.5.3.4 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch 17

I.5.3.5 Théorème de Hellmann-Feynman et relaxation atomique	19
I.5.3.6 Le code de calcul.....	20
I.6 Conclusion.....	21

Chapitre II: Partie Résultats

I. Introduction	22
II. Paramètre de la maille cristalline	22
II.1. Paramètre de maille sans relaxation.....	23
II.2. Paramètre de maille avec relaxation atomique	34
II.3. Détermination du paramètre de maille avec relaxation de la cellule.....	38
III. Energie de cohésion.....	38
IV. Constantes élastique	42
V. Module de compression.....	44
V.1. Première méthode	45
V.2. Deuxième méthode : Fit Birch-Murnaghen.....	47
V.3. Troisième méthode : les constantes élastiques	52
VI. Conclusion.....	53
Conclusion générale	55

Références bibliographiques

Résumé

Liste des abréviations.

a : Paramètre de la maille

B : Module de compression

CASTEP : Cambridge Serial Total Energie Package

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité

E_{cut} = Energie de coupure

Eg : Energie du gap

eV : Electron volt

GGA : Approximation du gradient généralisé

GPa : Giga pascal

K : Kelvin

Kg : Grille de points K

LDA : Approximation de la densité locale

PBE: Perdew Burk Ernzerhof

PZ: PerdewZunger

V : Volume de la maille

Å : Angstrom

Liste des tableaux

- Tableau I :** Valeurs du paramètre de la maille cristalline du Silicium pour $E_{\text{cut}} = 160\text{eV}$ et différentes grilles de points k. La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA)..... 27
- Tableau II:** Valeurs du paramètre de la maille cristalline du Silicium pour $k_g = 6 \times 6 \times 6$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut}). La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA). 32
- Tableau III :** Valeurs du paramètre de la maille conventionnelle du Silicium pour l'énergie de coupure égale à 160ev différentes grille de points K. La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA) 35
- Tableau IV:** Valeurs du paramètre de la maille conventionnelle du Silicium pour une grille de points K de $6 \times 6 \times 6$ et différentes valeurs de l'énergie cut-off. La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA) 36
- Tableau V :** Valeurs des énergies de liaison d'un atome du Silicium (ϵ_{atm}) pour différentes valeurs de la largeur de la cellule (L). La fonction adoptée est la PZ(LDA) 40
- Tableau VI :** Valeurs des constantes élastiques pour une grille points K $6 \times 6 \times 6$ et différentes énergies de coupure et valeurs expérimentales. La fonctionnelle utilisée est la PZ (LDA). 43
- Tableau VII :** Valeurs du module de compression (B) du cristal du Silicium pour une grille de points K $6 \times 6 \times 6$ et E_{cut} variée de 68 à 680ev. La fonctionnelle d'échange et corrélations utilisée est PZ-LDA..... 46
- Tableau VIII:** Valeurs du module de compression avec le fit de Birch-Murnaghan pour une grille de points K de $6 \times 6 \times 6$ et différentes valeurs de l'énergie cut-off. Pour la fonctionnelle PZ-LDA..... 51
- Tableau IX:** tableau récapitulatif des résultats des différentes propriétés simulés pour une grille de points K $6 \times 6 \times 6$ et $E_{\text{cut}} = 544\text{eV}$ des deux fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA et PBE-GGA 53

Liste des figures

Figure 1. Maille conventionnelle (I) et maille primitive (II) du cristal du Silicium.....	3
Figure 2. Schéma du cycle théorique de l'auto-cohérence proposé par Kohn et Sham	15
Figure3. Courbes d'énergie en fonction du paramètre de maille avec $E_{cut}=160\text{ev}$ pour différentes valeurs de K_g (LDA)	26
Figure 4. Evolution de paramètre de maille en fonction des points K.....	28
Figure 5. Courbe d'énergie en fonction du paramètre de maille avec $K_g=6\times 6\times 6$ pour les différentes valeurs de E_{cut}	31
Figure 6. Courbe de paramètre de maille en fonction de l'énergie de coupure (sans relaxation).....	33
Figure 7. Courbe des paramètres de maille en fonction des points K réduits.....	35
Figure 8. Courbe de paramètres de mailles en fonction de l'énergie de coupure (avec relaxation).....	37
Figure 9. Représente les deux courbes de variation d'énergie d'un atome (ϵ_{atm}) avec et sans polarisation du spin en fonction de la largeur (L).....	41
Figure 10. Courbe des constantes élastiques en fonction de l'énergie de coupure.....	44
Figure11. Courbe de module de compression en fonction d' E_{cut}	47
Figure12. Courbe d'énergie en fonction du paramètre de maille pour différentes énergies de coupures.....	50
Figure13. Courbe de module de compression en fonction de l'énergie (Birch-Murnaghen).....	51

Introduction

Introduction générale

Le silicium est un matériau qui appartient à la classe des semi-conducteurs [1], il est solide à température ambiante et son point de fusion est à 1687 K [2]. Dans le tableau périodique le Silicium se situe dans la quatorzième colonne (groupe IV A, et numéro atomique $Z=14$). Sa configuration électronique est : $[\text{Ne}]3s^23p^2$ [3]. Les différentes propriétés physiques et chimiques que possède ce matériau font de lui le sujet de plusieurs études.

L'utilisation du silicium en industrie est diverse, car elle est de plus en plus importante en électronique (optoélectronique et microélectronique); à titre d'exemples on peut citer : les circuits intégrés et les cellules solaires. Le silicium est le constituant principal de plusieurs matériaux, exemple des sables de silice qui rentrent avec 60-70% dans la composition du verre; le sable de cristobalite et le quartz de pureté élevée sont utilisés dans la fabrication de détergents ; on constate aussi son intérêt en bâtiment, en industrie du béton, céramique (vaisselle, les carrelages et les céramiques à hautes technologie) et notamment en médecine (prothèse dentaire) [4].

La technologie moderne touche plusieurs domaines, un bon rendement des systèmes est souvent limité par les propriétés des matériaux utilisés. Toutefois, si l'on veut prévoir le comportement de ces matériaux, il est nécessaire de descendre jusqu'à l'échelle atomique, c'est-à-dire relier leurs propriétés macroscopique à la structure élémentaire.

La physique du solide a connu un grand progrès dans la mise au point de nouvelles techniques de calcul, la rapidité et la précision d'obtenir les propriétés des solides et mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique. Par traitement informatique, certaines de ces méthodes de calcul reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce manuscrit, en premier lieu, nous présentons un aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour permettre au lecteur de mieux comprendre les concepts utilisés, par suite nous avons décrit le programme utilisé lors de nos simulations. Enfin dans la deuxième partie, nous avons présenté et interprété les résultats obtenus.

Chapitre I

Partie Théorique

I. 1 Introduction

Le Silicium est un semi-conducteur ayant une bande interdite de largeur égale à 1.1eV à 300 K. Du fait de son faible coût de production le Silicium est le plus utilisé dans l'industrie par rapport aux autres semi-conducteurs et ses applications en électronique spécialement les ordinateurs et les cellules photovoltaïques sont très connues. Ce matériau possède des propriétés intéressantes qui on fait de lui un sujet de recherche largement abordé ces dernières décennies. Pour traiter en théorie quantique le cristal du Silicium il faut d'abord résoudre l'équation de Schrödinger du système.

I.2 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des isolants et des conducteurs, ils sont caractérisés par la largeur (E_g) de la bande interdite qui sépare les deux bandes de valence et de conduction. Les semi-conducteurs les plus intéressants sont : le Silicium, le Germanium. Ces éléments ont quatre électrons de valence.

On distingue deux types de semi-conducteurs :

I.2.1 Les semi-conducteurs intrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques sont des matériaux purs, Ils se comportent comme des isolants à très basse température et conducteurs à des températures plus élevées. Sous l'effet de l'agitation thermique, certains électrons de valence passent dans la bande de conduction en laissant des trous électroniques appelés « lacunes électroniques ».

I.2.2 Les semi-conducteurs extrinsèques

Les semi-conducteurs extrinsèques sont créés en dopant des semi-conducteurs intrinsèques. Le dopage est l'ajout d'impuretés aux matériaux intrinsèques afin d'améliorer leur conductibilité tout en préservant leurs caractéristiques.

Il existe deux types de dopages; le dopage type N et type P :

I.2.2.1 Les semi-conducteurs extrinsèques dopés N

L'introduction d'un atome pentavalent (éléments de la colonne V_B du tableau périodique ; exemple du P ou As) dans le réseau du silicium qui est tétravalent, a la conséquence que certaines liaisons se cassent laissant place aux atomes étrangers qui ont

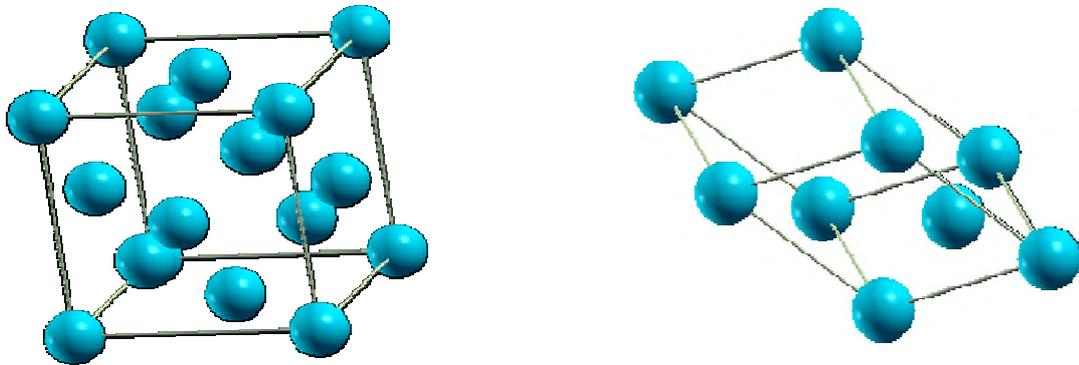
cinq électrons sur leur valence, du coup toutes les liaisons seront comblées en laissant un électron libre dans le cristal qui va assurer la conduction.

I.2.2.2 Les semi-conducteurs extrinsèques type P

Contrairement aux semi-conducteurs extrinsèques dopé N, ici il y a introduction d'atomes trivalents (éléments de la colonne III_B comme le B et le Ga), il manque donc un électron pour assurer les quatre liaisons avec les atomes du silicium. Pour tout atome trivalent dopant, il y'a création d'un trou lequel est susceptible d'assurer la conductivité électrique [1] [16].

I.3 Cristallographie du Si

Le Silicium dans son état cristallin a la même structure que le Carbone diamant qui se caractérise par un réseau cubique faces centrés (CFC) et deux atomes de base [18], de groupe ponctuel $Fd3m$ correspondant au numéro 227 [19]. Le Silicium est un cristal covalent, constitue un réseau d'atomes, chaque atome est hybridé sp^3 est lié à quatre atomes de Si par une liaison covalente, ces derniers occupent les sommets, les centres des faces et la moitié des sites tétraédriques du cube.



Maille -I-

Maille-II-

Figure 1. Maille conventionnelle (I) et maille primitive (II) du cristal du Silicium.

La figure (1) montre les différentes mailles du réseau Si, la maille (I) est dite conventionnelle car elle contient des atomes sur les sommets et les centre des faces. La maille (II) est appelé primitive car elle ne contient des nœuds que sur les sommets c'est un

rhomboèdre régulier d'angle $\alpha = 60^\circ$ et de paramètre $a_R = \frac{\sqrt{2}}{2} a$, elle représente le plus petit volume dans le cristal [18].

-La maille conventionnelle du Si contient 8 atomes de positions :

000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$

-la maille élémentaire comporte 2 atomes placés en : 000, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ [2].

I.4 Propriétés physiques du Silicium

I.4.1 Propriétés structurales

Un réseau cristallin est caractérisé par une répartition des atomes d'une façon périodique suivant les trois directions de l'espace avec un arrangement strict qui définit la structure cristalline, cette dernière est produite par la juxtaposition des mailles de base parallélépipédique semblables de cotés a, b et c qui se répètent dans le réseau.

Les longueurs a, b et c constituent les arêtes de la maille ; elles sont appelées paramètres de maille [20].

Le paramètre de maille du Silicium déterminé par la fluorescence des rayons X est égale à $a = 5.431 \text{ \AA}$ ($a = b = c$) [21].

I.4.2 Energie de cohésion

Energie de cohésion peut être définie comme l'énergie minimale qu'il faut fournir à un système pour le dissocier en ses éléments constitutifs. L'énergie de cohésion dépend de type de liaison entre les atomes, c'est-à-dire elle est plus grande pour le cristal dont ses atomes sont reliés par des liaisons fortes que dans un autre corps où ses éléments constitutif sont reliés par des liaisons faibles [20] [22]. L'énergie de cohésion du Silicium est de l'ordre de : $E_{cohésion} = -4.63 \text{ eV/atm}$ [2]

I.4.3 Constantes élastiques

I.4.3.1 La contrainte

Par définition la contrainte est une sollicitation qui s'applique sur une unité de surface d'un matériau [2] elle s'exprime par un tenseur de rang 2 :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \dots\dots\dots(1)$$

Où i et j indiquent respectivement la direction de la force et la face sur laquelle s'applique la force.

I.4.3.2 La déformation

La déformation est le changement des dimensions d'un cristal sous l'effet d'une contrainte, la déformation est un tenseur de rang 2

$$\bar{\epsilon}_{kl} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \dots\dots (2)$$

Les composantes de la diagonale sont les allongements ou compression et les autres sont des composantes des déformations de cisaillement.

Les tenseurs des déformations et des contraintes sont symétriques [23] [24].

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \dots\dots\dots (3.a)$$

et

$$\epsilon_{kl} = \epsilon_{lk} \dots\dots\dots (3.b)$$

I.4.3.3 Elasticité

L'élasticité est la réponse d'un solide aux contraintes extérieures qui peuvent engendrer des déformations. Selon la loi de Hooke pour de faibles déformations ces dernières sont directement proportionnelles aux contraintes appliquées. La déformation ϵ_{kl} et les contraintes σ_{ij} sont reliées par un tenseur des constantes élastiques de 81 composantes (9×9)

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \dots\dots\dots (4)$$

Les C_{ijkl} sont appelées les modules d'élasticité ou constantes de rigidité et ont les dimensions d'une (force)/(surface) ou d'une (énergie)/(volume).

i, j, k et l sont des indices allant de 1 à 3.

Du fait de la symétrie des tenseurs de contraintes et de déformations, le nombre de composantes pour décrire la propriété élastique se réduit à 36 (Les composantes de $\sigma_{ij}(i \neq j)$ et celles de $\varepsilon_{kl}(k \neq l)$, se réduisent à 6) alors que le tenseur élastique étant d'ordre 4 et comporte 81 composantes.

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \dots (5)$$

Le tenseur des constantes élastiques d'un cristal cubique est de la forme suivante (avec 12 composantes non nulles et 03 indépendantes) :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \dots\dots (6)$$

Les composantes nulles sont dues à la symétrie du système cristallin.

Les valeurs des constantes élastiques du Silicium à 300K sont :

$$\begin{aligned} C_{11} &= 166 \text{ GPa} \\ C_{12} &= 63.9 \text{ GPa} \\ C_{44} &= 79.6 \text{ GPa} \end{aligned}$$

On pose :

$$C_{44} = \mu, \quad C_{12} = \lambda, \quad \text{et} \quad C_{11} = \lambda + 2\mu$$

$$E = \frac{2(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)} \dots\dots\dots (7)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \dots\dots\dots (8)$$

$$G = \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \dots\dots\dots (9)$$

E est le module d'élasticité longitudinale ou de *Young* exprimé en MPa ou GPa, ν est le coefficient de *Poisson*, étant un nombre sans unité. G est le module d'élasticité de glissement ou module de *Coulomb* [2] [24].

I.4.4 Module de compression

La compressibilité est une caractéristique d'un solide définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée, ainsi le module de compression est défini comme étant l'énergie requise pour produire une déformation du volume dans les solides et donne une estimation de la réponse élastique du matériau. Son expression [25] est donnée par :

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} \dots\dots\dots(10)$$

Où V est le volume de la maille unitaire, et P la pression nécessaire pour maintenir la maille unitaire au volume V .

Le module de compression peut être exprimé aussi en fonction des constantes élastiques comme suit :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \dots\dots\dots (11)$$

Le module de compression du silicium vaut 98.8 GPa [2].

I.5 Problème à plusieurs corps

La matière est constituée par un assemblage d'électrons et de noyaux. La chimie quantique permet de comprendre le comportement de ces particules en interaction ainsi que leurs propriétés physiques. Ceci se fait à travers la résolution de l'équation de Schrödinger d'un tel système:

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot} = E_{tot} \Psi_{tot} \dots\dots\dots(12)$$

Avec E_{tot} représentant l'énergie totale du système et Ψ_{tot} la fonction d'onde totale du système. \hat{H}_{tot} est l'opérateur Hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les

contributions énergétiques (cinétiques et d'interactions) mises en jeux dans le système. L'Hamiltonien du système a la forme suivante:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \dots \dots \dots (13)$$

Où, $\hat{T}_e, \hat{T}_N, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{eN}$ et \hat{V}_{NN} présentent respectivement, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie potentielle d'interaction électrons-électrons, l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux et l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux.

En introduisant les expressions des différents termes de l'Hamiltonien dans l'équation (12), on obtient :

$$\left\{ - \sum_{i=1}^{ZN} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{ZN} \sum_{j=1}^{ZN} k \frac{e^2}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} + \sum_{i=1}^{ZN} \sum_{j=1}^N k \frac{Ze^2}{|\hat{r}_i - \hat{R}_j|} + \right. \\ \left. 12i=1Nj=1NkZ2e2RI-RJ\Psi\text{totri},RI=Etot\Psi\text{totri},RI\dots\dots(14) \right.$$

Où, m et M représentent respectivement la masse de l'électron et celle du noyau. Z et N représentent, respectivement, le numéro atomique et le nombre de noyaux. Les indices i et j concernent les électrons, I et J concernent les noyaux. $\{\vec{r}_i\}$ et $\{\vec{R}_j\}$ représentent respectivement les positions des électrons et des noyaux.

L'équation de Schrödinger exprimée par (14) ne peut être résolue en pratique. Ceci est dû à sa dépendance à travers des coordonnées de tous les électrons ainsi que celles de tous les noyaux, dont le nombre peut être faramineux en pratique. En effet, un petit volume d'un solide cristallin simple contient généralement plusieurs moles de l'élément qui le compose, ce qui conduit à une équation de Schrödinger qui dépend de plusieurs fois $3 \times (NZ + N) \times 10^{23}$ variables.

Il est clair que le problème à plusieurs corps, tel que présenté précédemment, ne peut être résolu. Pour cela, il est plus que nécessaire d'adopter différentes approximations visant à simplifier le problème [5].

I.5.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Une première étape vers la simplification du problème à plusieurs corps serait l'adoption de l'approximation de Born-Oppenheimer. Appelée aussi approximation adiabatique, elle permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. La vitesse des électrons est plus grande que celle des noyaux du fait que la masse de ces derniers est plus élevée. Les noyaux sont considérés comme immobiles, leur énergie cinétique est donc négligeable et leur énergie potentiel pratiquement constante [6]. Ceci permet d'écrire la fonction d'onde totale sous une forme séparée :

$$\Psi_{tot}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \Psi_N(\{\vec{R}_I\})\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \dots \dots \dots (15)$$

Dans cette relation, $\Psi_N(\{\vec{R}_I\})$ est la fonction d'onde des noyaux et $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ est la fonction d'onde des électrons. Cette dernière dépend des coordonnées de tous les électrons et la configuration des noyaux.

En remplaçant la relation (15) dans l'équation de Schrödinger à plusieurs corps (12), deux relations sont obtenues (16.a) et (16.b) :

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}\}\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\})\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \dots \dots \dots (16.a)$$

$$\{\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_e(\{\vec{R}_I\})\}\Psi_N(\{\vec{R}_I\}) = E_{tot}\Psi_N(\{\vec{R}_I\}) \dots \dots \dots (16.b)$$

Ces dernières décrivent, respectivement, le comportement électronique et celui des noyaux du système.

L'énergie totale du système peut donc s'exprimer comme la somme de l'énergie électronique (E_e) et celle des noyaux (E_N), comme :

$$E_{tot} = E_e + E_N \dots \dots \dots (17)$$

I.5.2 Approximation à un électron

Malgré l'adoption de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de réduire le problème à plusieurs corps en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux, le nombre de variables dont dépend l'équation de Schrödinger électronique (16-a) est

toujours grand. Pour simplifier le problème électronique d'avantage, on adopte l'approximation dite à un électron.

L'approximation à un électron permet de passer d'un problème à plusieurs électrons à un problème à un seul électron en interaction. Il est assumé que chaque électron est décrit par sa propre fonction d'onde $\phi_i(\vec{r}_i)$ qui ne dépend que de ses coordonnées. Plusieurs formes ont été proposées pour la fonction d'onde électronique Ψ_e en fonction des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$. La forme la plus courante est celle d'un système d'électrons indépendants qui s'écrit sous forme d'un produit :

$$\Psi_e(\{\vec{r}_i\}) = \prod_{i=1}^{NZ} \phi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots (18)$$

La fonction d'onde du système électronique indépendant peut aussi s'exprimer sous forme d'un déterminant de Slater [7]:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{NZ!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_{NZ}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{NZ}(\vec{r}_1) & \dots & \phi_{NZ}(\vec{r}_{NZ}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{NZ!}} \det [\phi_i(\vec{r}_i)] \dots\dots\dots (19)$$

L'approximation à un électron permet en principe d'arriver à une équation de type Schrödinger qui décrit le comportement un électron du système en interaction avec l'ensemble des noyaux ainsi que les autres électrons. Cette équation a une forme générale comme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots (20)$$

Où $V_i(\vec{r}_i)$ représente le potentiel effectif qui décrit l'interaction de l'électron (i) avec l'ensemble des noyaux ainsi tous les autres électrons. ε_i représente l'énergie totale de l'électron (i).

La détermination du potentiel effectif $V_i(\vec{r}_i)$ constitue un des objectifs centraux de la théorie quantique des systèmes à plusieurs électrons. Il existe dans la littérature différentes méthodes proposant différentes forme du potentiel effectif dont la méthode de Hartree [8], la méthode de Hartree-Fock [9].

I.5.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est l’une des méthodes qui permettent de résoudre efficacement l’équation mono-électronique (20). Cette Théorie a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [10] et puis Kohn et Sham en 1965 [11]. La DFT est une théorie qui considère l’énergie comme fonctionnelle de la densité de charge et que cette dernière est suffisante pour accéder aux propriétés du système électronique.

La densité de charge est une fonction à trois variables contrairement à la fonction d’onde du système électronique qui dépend d’un nombre extrêmement grand de variables. L’introduction de cette fonction a simplifié le problème à plusieurs corps. La densité s’exprime en fonction de la fonction d’onde du système électronique, comme suit :

$$n(\vec{r}_1) = \int |\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \dots\dots\dots (21)$$

I.5.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

a) Le premier théorème

Pour un système d’électrons en présence d’un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique.

Démonstration :

On suppose qu’on a deux potentiels extérieurs différents $V_{ext}(\vec{r})$ et $V'_{ext}(\vec{r})$ produisant des densités de charges différentes respectivement, $n(\vec{r})$ et $n'(\vec{r})$. Les Hamiltoniens des deux systèmes s’écrivent respectivement :

$$H_{el} = T + V_{ee} + V_{ext} \dots\dots\dots (22.a)$$

$$H'_{el} = T' + V_{ee} + V'_{ext} \dots\dots\dots (22.b)$$

En utilisant les informations précédentes on aura l’inégalité ci-dessous :

$$E'_e = \langle \Psi'_e | H'_{el} | \Psi'_e \rangle < \langle \Psi_e | H'_{el} | \Psi_e \rangle \dots\dots\dots (23)$$

Où

$$\langle \Psi_e | H'_{el} | \Psi_e \rangle = E_e + \int n(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d\tau \dots (24)$$

Tenant compte de (23) et (24), on aura :

$$E'_e < E_e + \int n(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d\tau \dots \dots (25)$$

Avec,

$$E_e = \langle \Psi_e | H_{el} | \Psi_e \rangle < \langle \Psi'_e | H_{el} | \Psi'_e \rangle \dots \dots \dots (26)$$

De même on peut obtenir une relation similaire à (14) :

$$E_e < E'_{el} + \int n'(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\tau \dots \dots \dots (27)$$

Pour démontrer que deux potentiels différents peuvent produire la même densité de charge, on pose : $n(\vec{r}) = n'(\vec{r})$ dans (25) et (27), ce qui conduit à :

$$E_e + E'_e < E'_e + E_e \dots \dots \dots (28)$$

La relation (28) constitue une contradiction, ce qui implique que les hypothèses de départ sont fausses. Ainsi, deux potentiels externes différents ne peuvent produire deux densités de charges différentes. Ceci constitue une démonstration au premier théorème de Hohenberg et Kohn.

L'énergie du système électronique s'exprime donc sous forme d'une fonctionnelle unique de la densité de charge :

$$E_e[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\tau + F_{HK}[n(\vec{r})] \dots \dots (29)$$

et

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle \dots \dots \dots (30)$$

F_{HK} est la fonctionnelle dite de Hohenberg et Khon qui est une fonctionnelle universelle identique pour tous les systèmes électroniques.

b) Le deuxième théorème

La densité de charge électronique qui minimise l'énergie totale d'un système est celle de l'état fondamental.

Démonstration

Supposons un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ qui correspond une densité de charge $n_0(\vec{r})$ et une fonction d'onde électronique Ψ_e^0 dans l'état fondamental, et $n(\vec{r})$ et Ψ_e dans un autre état.

En appliquant le principe variationnel :

$$E_e[\Psi_e] > E_e[\Psi_e^0] \dots \dots \dots (31)$$

D'après le premier théorème :

$$\int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\tau + F_{HK}[n(\vec{r})] > \int n_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\tau + F_{HK}[n_0(\vec{r})] \dots \dots (32)$$

Ce qui donne :

$$E_e[n(\vec{r})] > E_e[n_0(\vec{r})] \dots \dots \dots (33)$$

I.5.3.2 Théorème de Kohn-Sham

Nous savons maintenant d'après les théorèmes de Hohenberg et Kohn que la fonctionnelle universelle F_{HK} existe, mais on ignore son expression analytique et aucune indication n'est donnée par rapport à la méthode exacte de la déterminer.

En 1965 Kohn et Sham ont proposé une méthode dans laquelle une forme générale de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est proposée conduisant à une équation mono-électronique de type Schrödinger, nommée équation de Kohn et Sham. Ils proposèrent aussi une méthode auto-cohérente pour résoudre l'équation de Kohn et Sham en s'appuyant sur un système d'électrons indépendants.

Selon Kohn et Sham, la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn s'écrit :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \dots\dots\dots (34)$$

Le premier terme de la somme représente l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants, le deuxième est l'énergie électrostatique de Hartree et le dernier est l'énergie dite d'échange et corrélation.

La densité de charge du système s'écrit comme:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{\text{états occupés}} |\phi_i(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots (35)$$

Les fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$ sont déterminées à l'issue de la résolution de l'équation de Kohn-Sham :

$$\mathcal{E} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \dots\dots\dots (36)$$

où, le potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ s'exprime comme suit :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \dots\dots\dots (37)$$

Les trois termes intervenant dans l'expression du potentiel effectif de Kohn et Sham représentent, respectivement, le potentiel extérieur dû aux noyaux, celui de Hartree dû à l'interaction entre les densités de charges produites par les électrons, et enfin le potentiel dit d'échange et corrélations.

La résolution de l'équation de Kohn-Sham se fait par le biais d'une procédure itérative, dite procédure auto-cohérente (self-consistent en anglais).

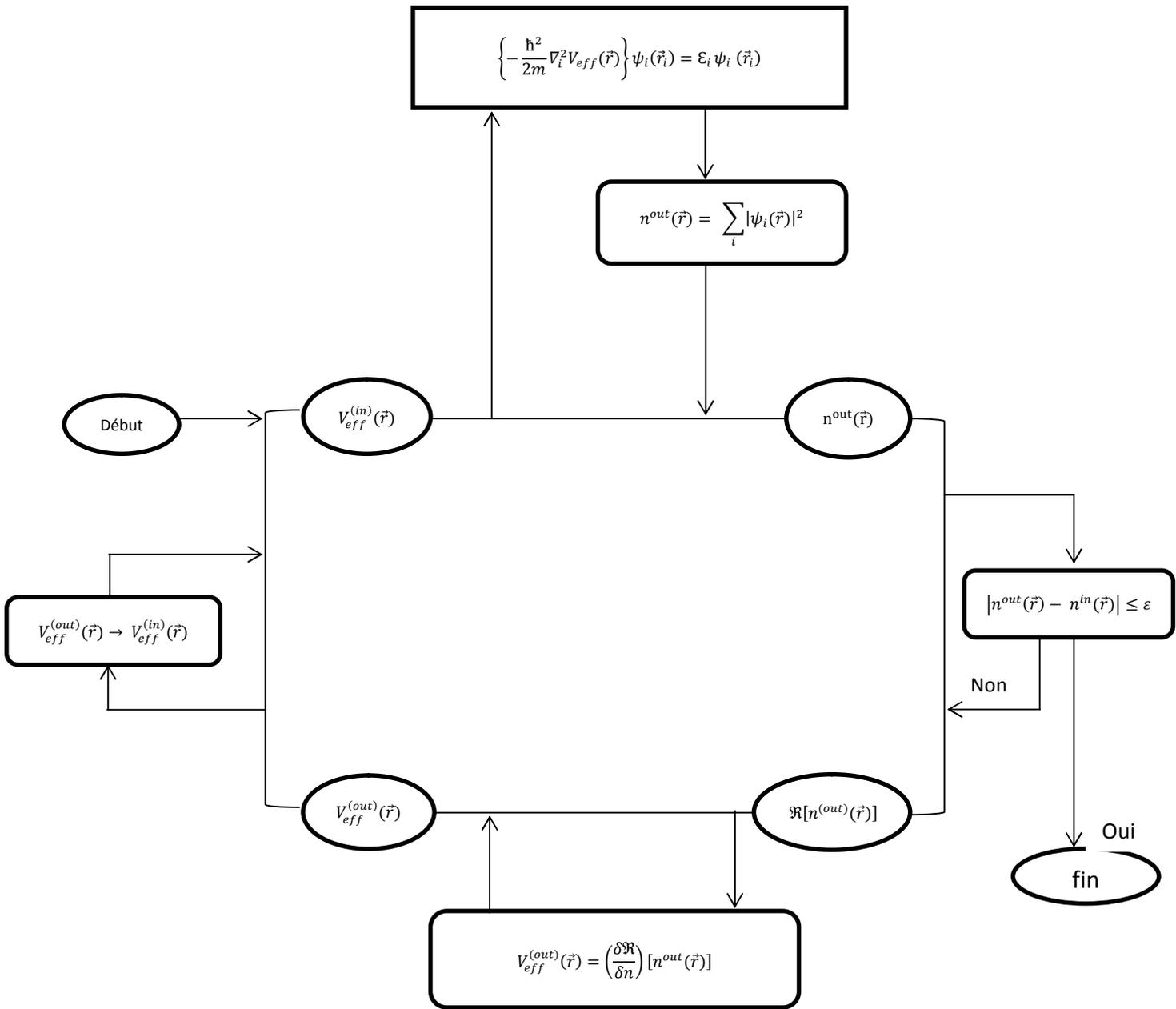


Figure 2. Schéma du cycle théorique de l’auto-cohérence proposé par Kohn et Sham [12].

La procédure débute par une estimation du potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Pour avoir les fonctions et les énergies de Kohn-Sham on suppose qu’on est au $n^{\text{ème}}$ cycle, ça veut dire qu’on a déjà évalué la densité d’entrée $n^{in}(\vec{r})$ et le potentiel effectif d’entrée $V_{eff}^{in}(\vec{r})$ dans le cycle précédant qu’on va utiliser pour avoir les fonctions et les énergies propres de Kohn-Sham qui vont être utilisés à leur tour pour calculer la densité de sortie $n^{out}(\vec{r})$.

Dans cette étape les densités d'entrée et de sortie, un test de convergence est fait par rapport à une quantité ε .

Si la condition suivante est vérifiée $|n^{out}(\vec{r}) - n^{in}(\vec{r})| \leq \varepsilon$ le calcul est fini, sinon il va encore tourner et passer au cycle prochain en évaluant la fonctionnelle $\mathfrak{R}[n^{(out)}(\vec{r})]$ pour trouver un nouveau potentiel effectif $V_{eff}^{out}(\vec{r})$ qui sera comme potentiel d'entrée $V_{eff}^{in}(\vec{r})$ qu'on utilise au cycle suivant.

I.5.3.3 Approximation de l'échange et corrélations

La résolution de l'équation de Kohn-Sham ne peut se faire en pratique car la forme exacte de la fonctionnelle ou du potentiel d'échange et corrélations est inconnue. Afin de palier à ce problème, des formes approximatives de la fonctionnelle ou du potentiel d'échange et corrélations sont adoptées.

I.5.3.3.1 L'approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation locale de la densité [13] est une méthode qui assimile la densité des électrons en interaction à celui d'un gaz électronique uniforme. La fonctionnelle d'échange et corrélations est évaluée par la méthode de Monte Carlo [14]. La fonctionnelle s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\tau \dots \dots \dots (38)$$

Avec ε_{XC} représente l'énergie échange et corrélation par électron.

Les propriétés physiques du cristal détermine par la théorie de la fonctionnelle de la densité incorporé dans un code de calcul.

I.5.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Contrairement à l'approximation LDA, dans l'approximation GGA [15] on considère que le gaz d'électron n'est pas homogène et pour cela on introduit un gradient de densité pour exprimer cette variation :

$$E_{XC}^{GGA}[n, \nabla n] = \int \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\tau \dots \dots \dots (39)$$

I.5.3.4 Les systèmes périodiques et le théorème de Bloch

Les systèmes cristallins sont caractérisés par une symétrie de translation dans les trois directions de l'espace. Cette dernière permet une prévision de la forme générale de la fonction d'onde électronique. Ces systèmes sont assimilés à des milieux infinis triplement périodiques caractérisés par un motif occupant les points du réseau cristallin (ou direct), dont les positions sont définies par:

$$\vec{T} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \dots \dots \dots (40)$$

avec $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ et (m_1, m_2, m_3) définissant respectivement, les vecteurs primitifs de translation et un ensemble de nombres entiers.

A partir du réseau direct, il est possible de définir un autre réseau dit "réciproque" dont les vecteurs primitifs de translation $\{\vec{b}_i\}$ sont définis par:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k)} \dots \dots \dots (41)$$

avec $i, j, k = 1, 2, 3$.

En exploitant la symétrie de translation du cristal, le théorème de Bloch [16] permet de fournir une forme générale de la fonction d'onde électronique. Celle-ci s'écrit :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \dots \dots \dots (42)$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde de Bloch qui appartient à la 1^{ère} zone de Brillouin. Les valeurs possibles du vecteur sont déterminées en appliquant les conditions aux limites périodiques. Ces valeurs constituent un quasi-continuum. La fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est à priori inconnue et a la même périodicité du réseau direct :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \dots \dots \dots (43)$$

La fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, intervenant dans la fonction de Bloch (42), étant périodique, elle peut se développer sous forme d'une série de Fourier où se développer dans une base d'ondes planes :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \dots \dots \dots (44)$$

Où, les $\{C_{\vec{G}}\}$ représentent les coefficients de développement de la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ sur la base d'ondes planes. \vec{G} représente un vecteur du réseau réciproque qui peut s'exprimer comme :

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \dots \dots \dots (45)$$

En remplaçant (45) dans (43), la fonction de Bloch devient :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \dots \dots \dots (46)$$

La description d'une fonction d'onde mono-électronique de Bloch $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ nécessite un nombre infini d'ondes planes, car la somme intervenant dans (46) s'opère sur tous les vecteurs du réseau réciproque dont le nombre est infini.

Pour permettre, la détermination en pratique de la fonction d'onde mono-électronique de Bloch, la somme intervenant dans (46) est souvent tronquée à un vecteur du réseau réciproque dont le module est noté G_{\max} . On adopte ainsi, une base d'ondes planes de dimension finie.

La taille de la base d'ondes planes utilisée est souvent spécifiée à travers non pas G_{\max} mais l'énergie dite de coupure E_{cut} . Celle-ci est reliée à G_{\max} à travers la relation :

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} G_{\max}^2 \dots \dots \dots (47)$$

Une grande valeur de E_{cut} traduit une base dont la taille est importante, c'est-à-dire elle comporte un grand nombre d'ondes planes.

L'exploitation du théorème de Bloch ainsi que de la symétrie de translation, caractéristique des systèmes cristallins, permet dans le cadre de la théorie de la DFT d'évaluer la densité de charge par une intégrale portant sur le volume de la 1^{ère} zone de Brillouin:

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \int_{ZB} |\phi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2 d^3k \dots \dots \dots (48)$$

L'intégrale intervenant dans la relation précédente peut être approximée par une somme pondérée:

$$n(\vec{r}) \cong \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_i \sum_q \omega_q |\phi_i(\vec{r}, \vec{k}_q)|^2 \dots \dots \dots (49)$$

Qui est évaluée pour un nombre restreint (N_{kpt}) de points \vec{k}_q , dit spéciaux; c'est la technique de "l'échantillonnage des points-k". Cette dernière procédure permet des simplifications considérables dans l'évaluation de la densité de charge et par conséquent de l'énergie totale. Une méthode systématique a été introduite par Monkhorst et Pack [26]. Dans cette dernière, une grille régulière de points \vec{k}_q est générée dans la 1^{ère} zone de Brillouin. Un calcul DFT est d'autant plus précis que le nombre de points k utilisés dans l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin est grand.

I.5.3.5 Théorème de Hellmann-Feynman et relaxation atomique

L'évaluation des forces atomiques constitue une tâche de la plus haute importance car, indispensable à la simulation atomistique, elle conduit à la détermination des structures d'équilibre des différents édifices moléculaires et cristallins. Effectivement, l'état d'équilibre d'un système est défini comme un état où la force moyenne agissant sur chaque atome est nulle.

La force subie par un atome I de la part de tous les autres atomes formant le système étudié est définie par la relation:

$$\vec{F}_I = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I} \dots \dots \dots (50)$$

La relation précédente permet d'aboutir à :

$$\vec{F}_I = - \int d\tau n(\vec{r}) \frac{Z_I (\vec{r} - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{R}_I|^3} + \sum_{J(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J (\vec{R}_I - \vec{R}_J)}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|^3} \dots\dots\dots (51)$$

La relaxation atomique est une procédure qui permet de déterminer la configuration dite d'équilibre, d'un système atomique. L'état d'équilibre est défini comme l'état du système où tous les atomes subissent une force résultante nulle :

$$\forall I, \quad \vec{F}_I = \frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I} = 0 \dots\dots\dots (52)$$

La détermination la configuration se fait en utilisant différents algorithmes de calcul. Parmi ces derniers on peut citer : l'algorithme de la descente optimale (steepest descent), l'algorithme du gradient conjugué et l'algorithme BFGS. Ces algorithmes permettent de déplacer les atomes du système de manière intelligente conduisant au minimum d'énergie du système en question.

I.5.3.6 Le code de calcul

Dans ce travail nous avons utilisé le logiciel nommé : « Materials Studio », initialement développé par l'entreprise Accelrys et maintenant par l'entreprise BOAVIA, une filiale de Dassault Systèmes. Materials studio, possède une interface graphique qui permet de construire et de manipuler des systèmes cristallins ou moléculaires et incorpore plusieurs codes de calculs de chimie quantique et de physique des matériaux. Pour notre part, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans CASTEP, seuls les électrons de valence des éléments constituant le système traité sont explicitement pris en charge dans le calcul. Leurs fonctions d'ondes sont développées dans une base d'onde planes et leur interaction avec les électrons du cœur et les noyaux sont décrites à travers des pseudo-potentiels.

I.6 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons décrit brièvement quelques propriétés du cristal du Silicium telle que : les propriétés structurales, l'énergie de cohésion, l'élasticité et le module de compression. Puis la suite de ce chapitre est consacré à l'étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi on a montré l'évolution de cette théorie après le fondement de l'équation de Schrödinger jusqu'à ce qu'elle devient une méthode choisi dans les calculs quantiques et les structures électroniques, passant par les théorèmes de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham.

Chapitre II

Partie Résultats

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats relatifs à une étude par simulation atomistique du Silicium, basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant le code CASTEP.

Dans nos calculs avec CASTEP, les électrons 3s et 3p ont été considérés comme des électrons de valence, et donc traités explicitement dans les calculs, alors que le reste des électrons ont été inclus dans le cœur. Pour décrire l'interaction entre les électrons de valence et ceux du cœur ainsi que les noyaux, nous avons utilisé un pseudo-potentiel de type ultra-doux. Dans ces calculs deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations ont été adoptées. La version de Perdew-Zunger (PZ) de la fonctionnelle LDA et la version de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) de la fonctionnelle GGA. L'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin a été fait en adoptant des grilles uniformes de type Monkhorst-Pack, décalées de (0.5, 0.5, 0.5).

La description du Silicium s'est faite à travers une maille conventionnelle de structure diamant (cubique à faces centrées avec deux atomes de base), comportant 8 atomes [2]. A travers, nos calculs nous avons essayé de retrouver et de reproduire les valeurs de certaines propriétés physiques du Silicium. Les propriétés ayant été étudiées sont : le paramètre de la maille cristalline, le module de compression, les constantes élastiques ainsi que l'énergie de cohésion.

Pour chacune des propriétés étudiées, nous avons réalisé une étude de convergence par rapport à deux paramètres fondamentaux, à savoir, la grille des points k, utilisée pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin, ainsi que la taille de la base d'ondes planes. La densité de la grille des points k contrôle la précision avec laquelle la densité de charge est évaluée ainsi que l'énergie du système, alors que la taille de la base des ondes planes, à travers la valeur de l'énergie de coupure, définit la précision avec laquelle la fonction d'onde électronique est évaluée.

II. Paramètre de la maille cristalline

Pour la détermination du paramètre de la maille conventionnelle du Silicium, nous avons adopté trois procédures différentes. La première consiste à faire varier la valeur du paramètre de la maille manuellement et de calculer l'énergie du système pour chaque valeur du paramètre de maille. Le paramètre de la maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe d'énergie. La deuxième méthode qui a été adoptée est similaire à la précédente sauf

qu'à chaque valeur du paramètre de la maille, l'énergie du système est obtenue à l'issue d'une relaxation atomique de la maille. La troisième et dernière méthode consiste en une relaxation simultanée des positions atomiques et des parois de la maille cristalline. Le paramètre de maille à l'équilibre est ainsi obtenu directement.

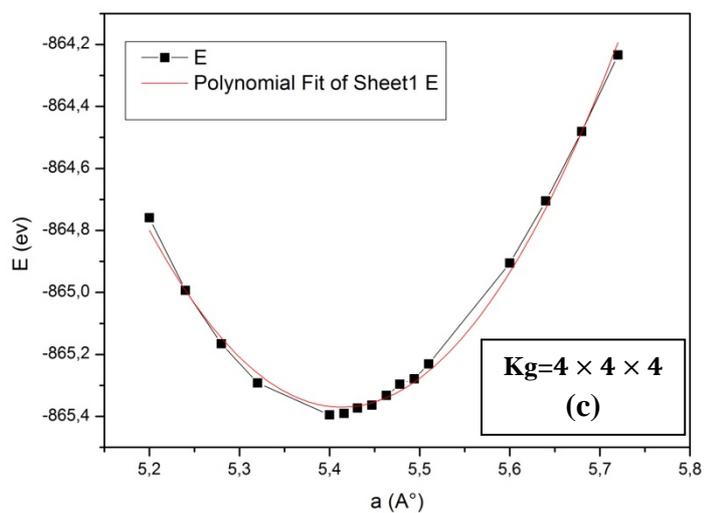
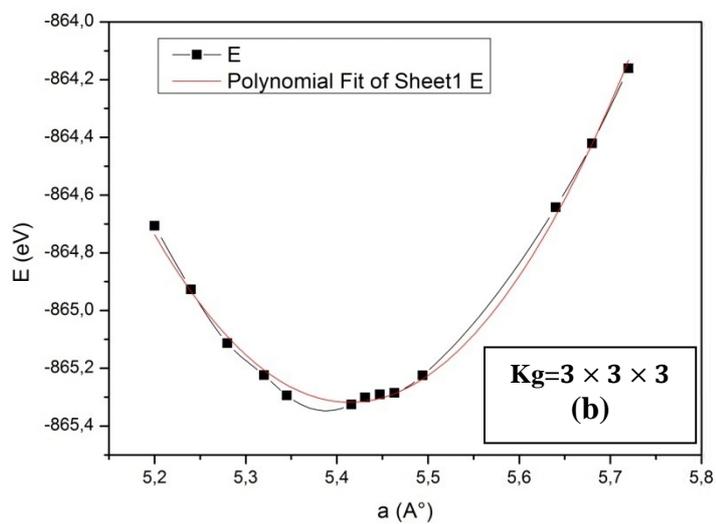
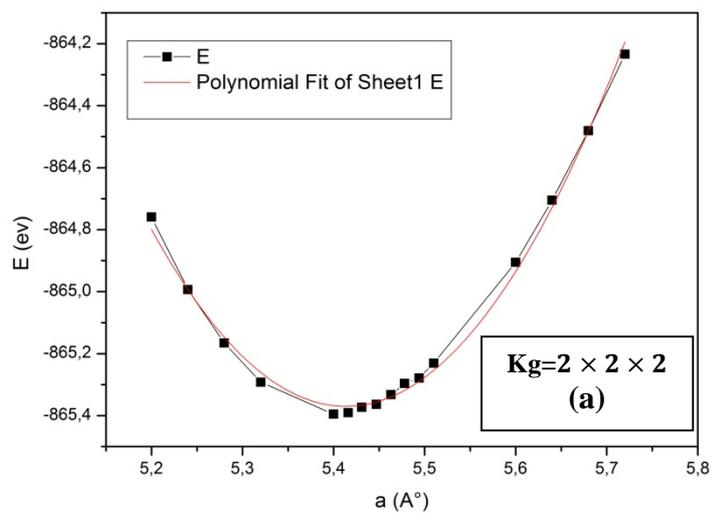
Pour chacune des trois méthodes précédentes, nous avons procédé à une étude systématique de la convergence du paramètre de la maille par rapport à la densité de la grille des points k (K_g), utilisés pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone Brillouin, ainsi que par rapport à la taille de la base utilisée, à travers la valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}). Les résultats obtenus pour chaque méthode ont été comparés pour les fonctionnelles d'échange et corrélations LDA et GGA.

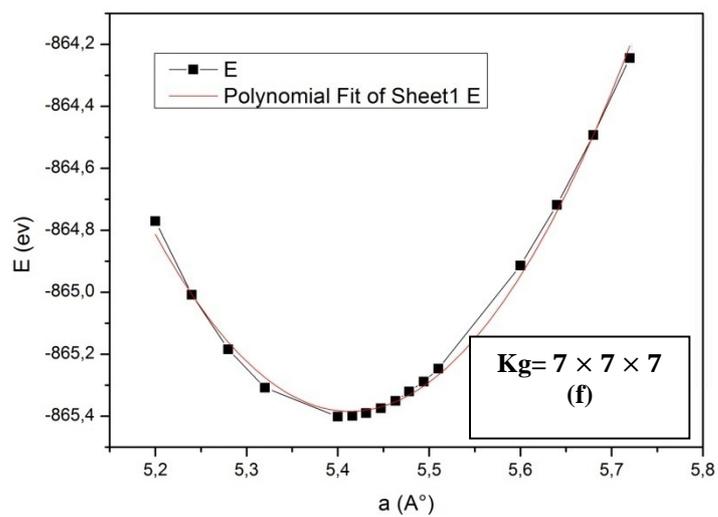
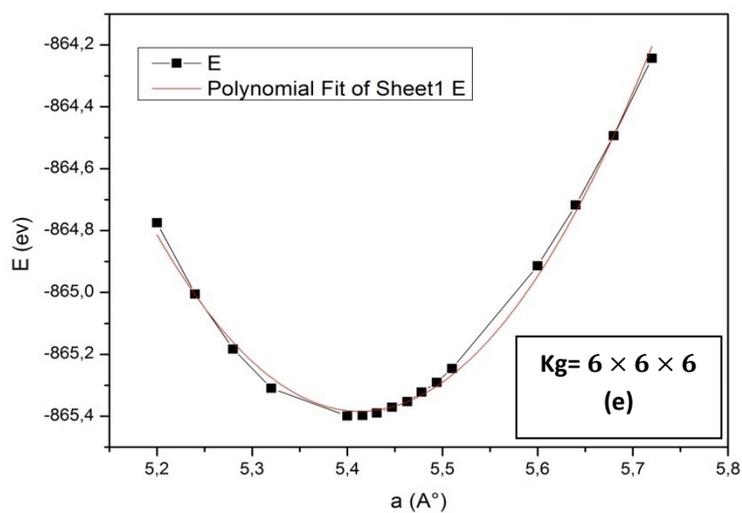
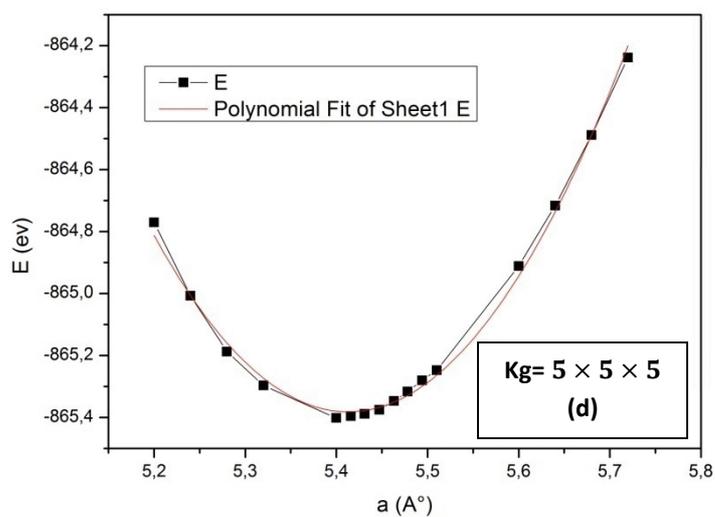
II.1. Paramètre de maille sans relaxation

Comme cela a été précisé précédemment, dans cette méthode le paramètre de la maille cristalline est modifié manuellement, autour de la valeur expérimentale, et pour chaque valeur du paramètre, l'énergie est calculée à l'issue d'une convergence des cycles d'auto-cohérence de Kohn-Sham. Le paramètre de maille a été donc varié entre 5.2 et 5.72 Å et le critère de convergence adopté pour l'énergie est 2×10^{-6} eV/atome.

L'étude de convergence du paramètre de la maille cristalline par rapport à la densité de la grille des points k et l'énergie de coupure (E_{cut}) a été menée, en adoptant une fonctionnelle d'échange et corrélations LDA, comme suit :

Nous avons initialement fixé la valeur de E_{cut} à une valeur raisonnable (pas trop faible) de 160 eV et nous avons fait varier la grille des point k en suivant la procédure de Monkhorst-Pack. Des grilles de type $N \times N \times N$, tel que N varie de 1 à 10 (tableau.1), décalées de (0.5, 0.5, 0.5) ont été utilisées. Les nombre des points k associé à chaque grille a été réduit par symétrie. Ainsi, par exemple pour la grille $4 \times 4 \times 4$, le nombre initial des points k utilisés pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin étant 64, il a été réduit par symétrie à seulement 4 et cela sans altérer la précision du calcul. Pour chaque grille de point k , le paramètre de la maille cristalline (a) a été varié entre 5.2 et 5.72Å.





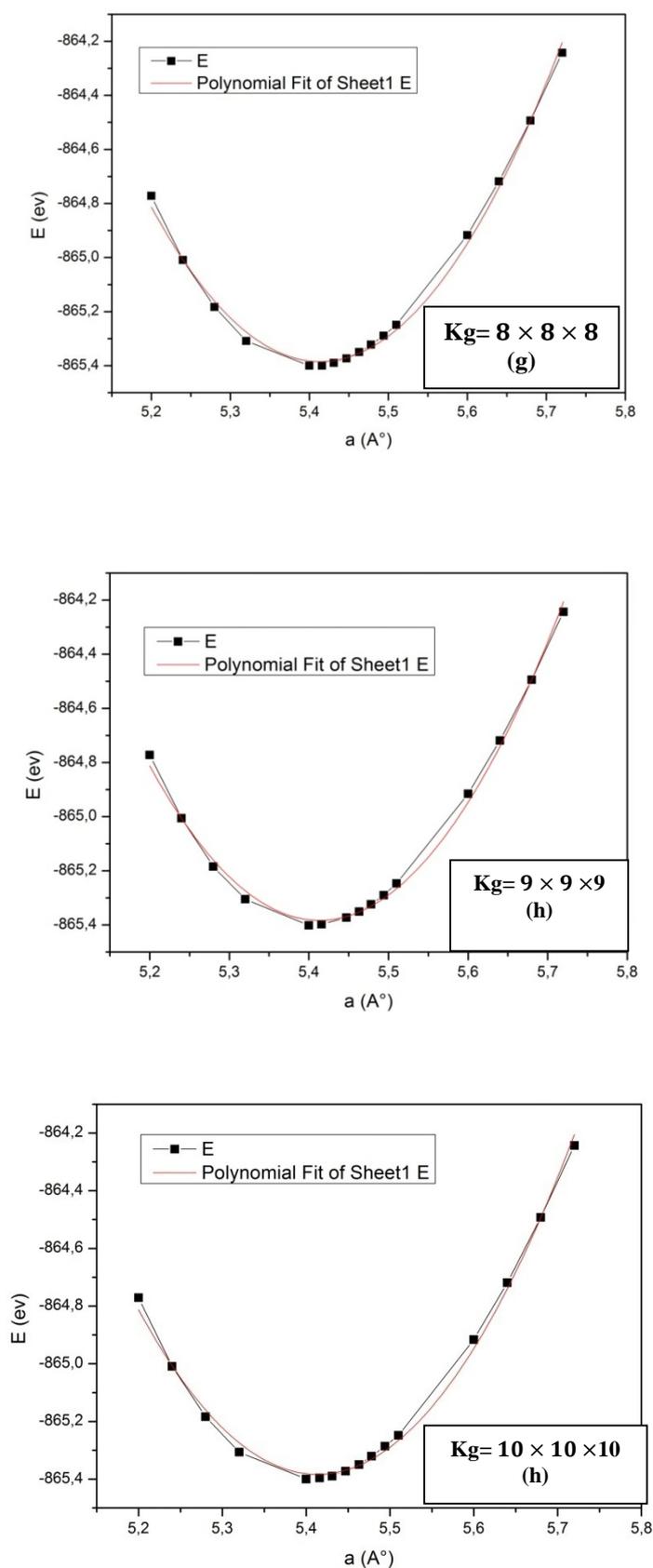


Figure3. Evolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille avec $E_{cut}=160$ eV pour différentes valeurs de K_g (LDA).

Les figures.3 représentent les courbes de variation de l'énergie (E) en fonction du paramètre de la maille cristalline (a). Chaque courbe correspond à une grille particulière des points k et à une valeur de l'énergie de coupure $E_{cut} = 160$ eV. Le tracé de ces courbes montre qu'elles sont des paraboles, où les paramètres d'équilibre correspondent aux minima des courbes.

La détermination des paramètres de maille s'est faite en procédant à un ajustement par une fonction polynomiale du second degré des courbes $E = f(a)$. La fonction utilisée a la forme générale :

$$y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma \dots \dots \dots (1)$$

Où α , β et γ correspondent à des constantes à déterminer. Le minimum de la courbe correspond à :

$$a_0 = x_0 = -\frac{\beta}{2\alpha} \dots \dots \dots (2)$$

Les valeurs obtenues du paramètre de maille pour différentes grille de points k et une valeur de l'énergie de coupure $E_{cut} = 160$ eV sont listées dans le tableau I.

Tableau I : Valeurs du paramètre de la maille cristalline du Silicium pour $E_{cut} = 160$ eV et différentes grilles de points k. La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA).

Kg	Points K réduits	a(Å)
2×2×2	1	5.418
3×3×3	4	5.414
4×4×4	4	5.413
5×5×5	10	5.413
6×6×6	10	5.413
7×7×7	20	5.413
8×8×8	20	5.413
9×9×9	35	5.413
10×10×10	35	5.413

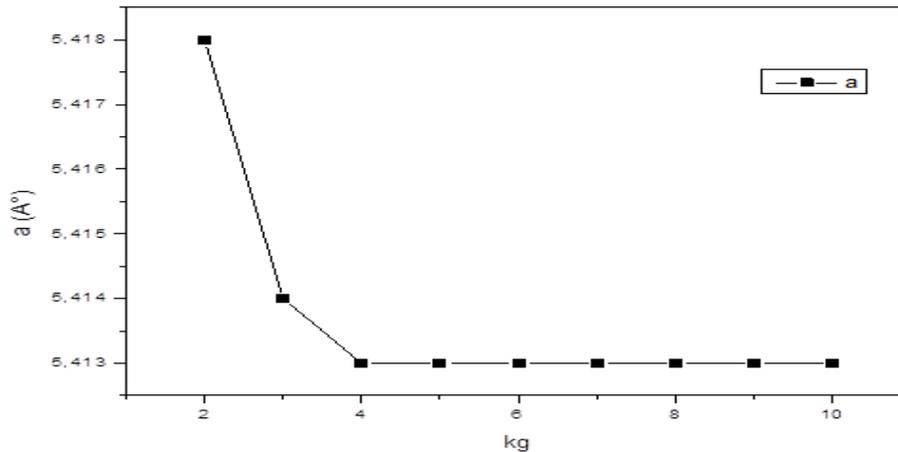
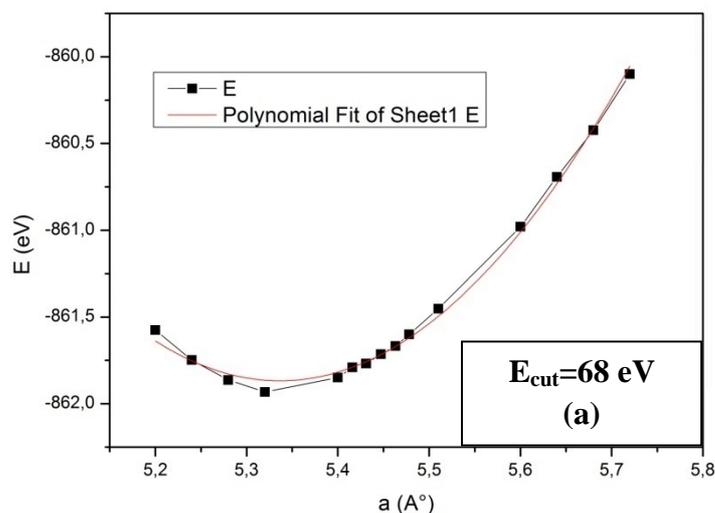
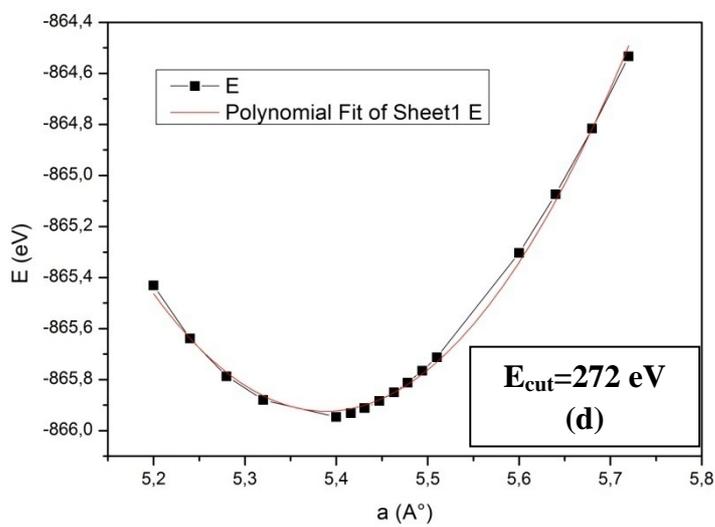
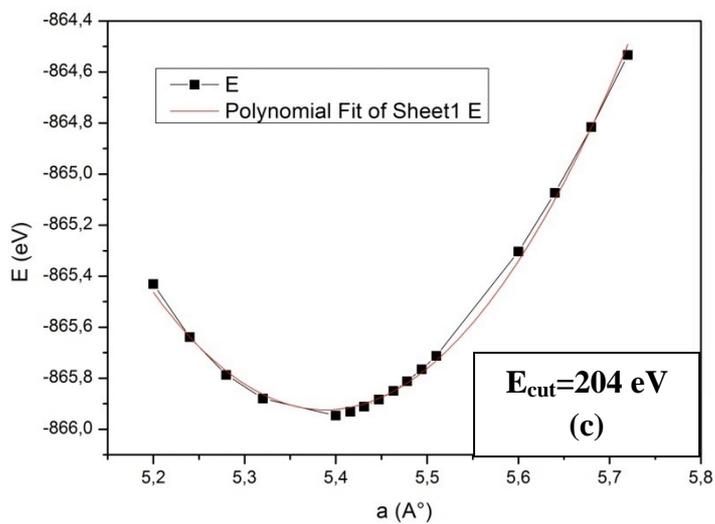
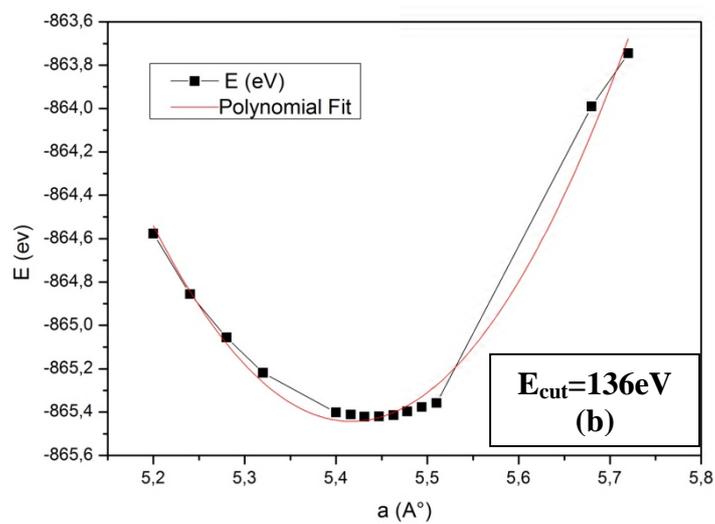


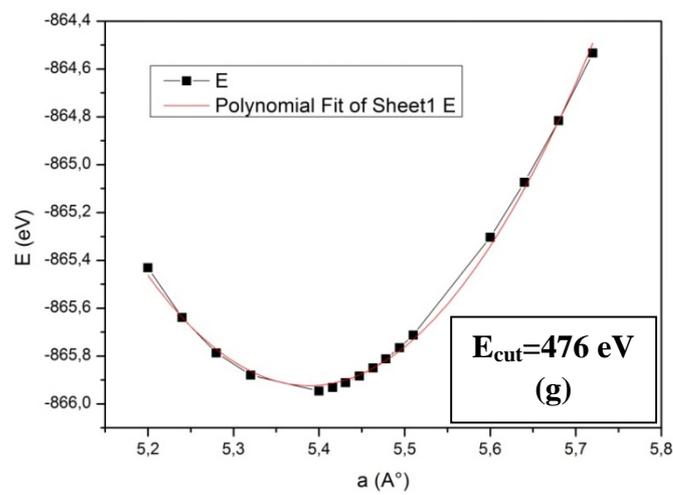
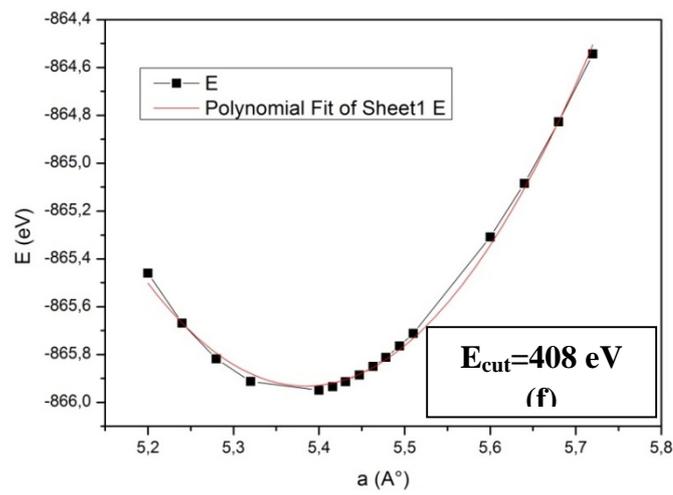
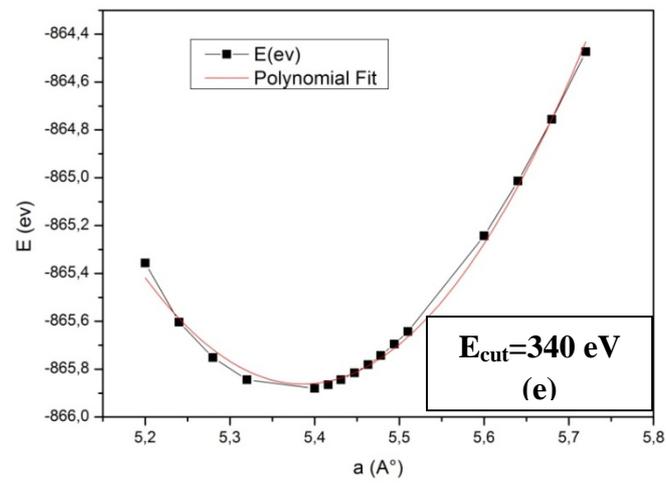
Figure 4. Evolution de paramètre de maille en fonction du nombre des points K

Les résultats listés dans le tableau.1 ont été représenté dans la courbe de la figure.4. Cette courbe présente une décroissance puis une stabilisation du paramètre de maille au-delà d'un nombre donné de points k, ce qui traduit une convergence. Le paramètre de la maille (a) converge à une valeur de 5.413Å, pour une grille de point k de 6×6×6 correspondant à 10 points k.

En deuxième étape nous avons mené une étude concernant la convergence du paramètre de maille (a) par rapport à l'énergie de coupure (E_{cut}). Pour cela nous avons fixé la grille des points k à 6×6×6 (grille de convergence) et nous avons fait varier E_{cut} entre 68 et 680eV tout en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ (LDA). Le paramètre de maille a été varié entre 5.2 à 5.72Å.







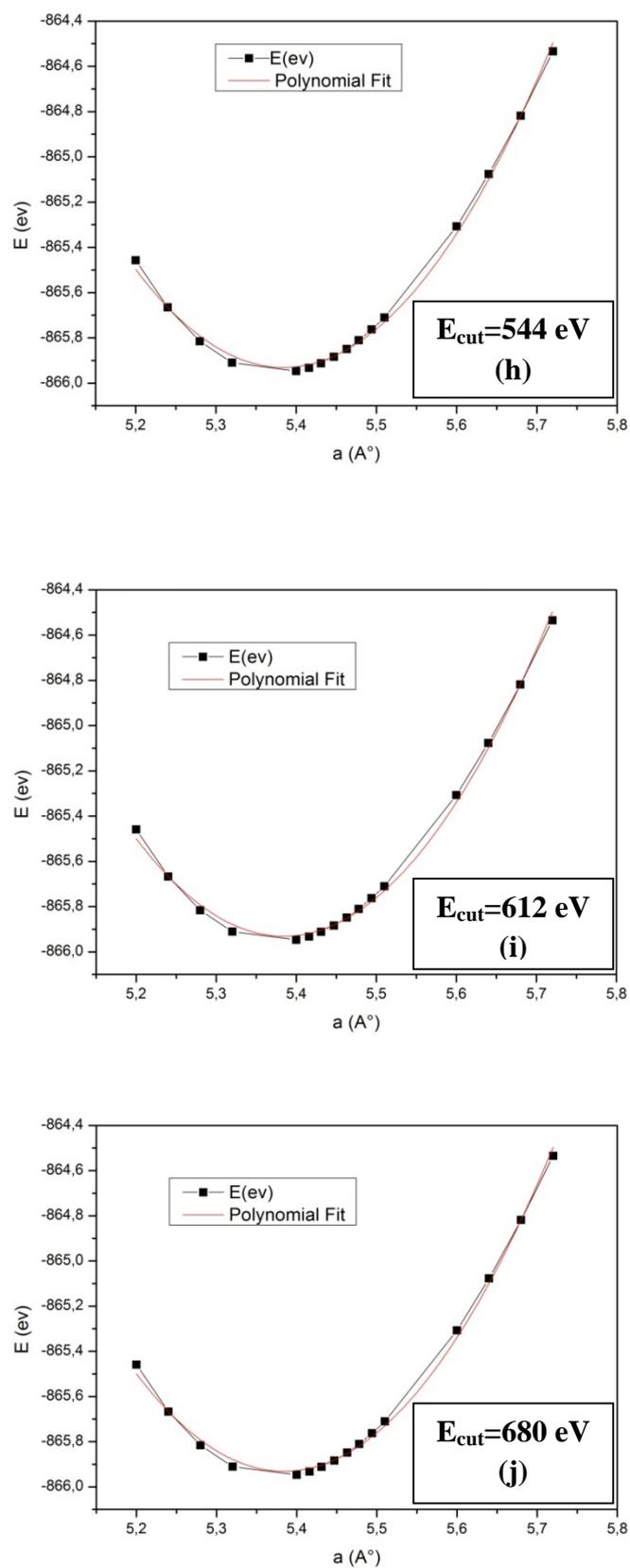


Figure 5. Evolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille avec $K_g=6 \times 6 \times 6$ pour différentes valeurs de E_{cut} .

Les figures.5 représentent les courbes de l'énergie en fonction du paramètre de maille pour chaque valeur de l'énergie de coupure E_{cut} . Nous avons procédé, comme précédemment, à un ajustement parabolique en utilisant l'équation (1), pour déterminer les paramètres de maille à l'équilibre. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau II.

Tableau II: Valeurs du paramètre de la maille cristalline du Silicium pour $kg = 6 \times 6 \times 6$ et différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut}). La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA).

$Kg=6 \times 6 \times 6 / E_{\text{cut}}(\text{eV})$	Paramètre de maille (\AA)
68	5.336
136	5.411
204	5.394
272	5.386
340	5.388
408	5.384
476	5.384
544	5.384
612	5.384
680	5.384

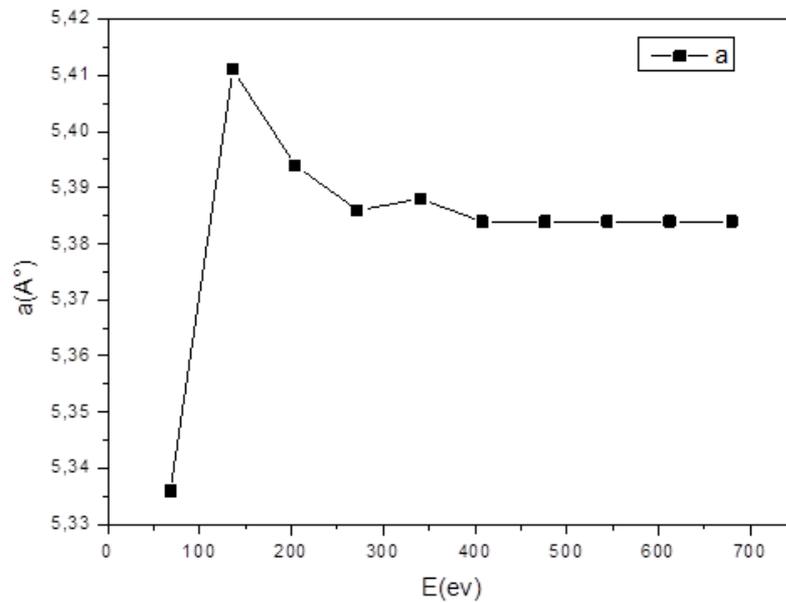


Figure6. Evolution de paramètre de maille en fonction de l'énergie de coupure (sans relaxation)

Les valeurs du tableau.2 ont été représentées dans la figure 6. La courbe montre une forte variation du paramètre de maille pour les faibles valeurs de E_{cut} , suivie d'une stabilisation au-delà de 400eV, signe d'une convergence. La valeur de convergence de E_{cut} adoptée est de 544eV, qui correspond à une valeur du paramètre de la maille : $a_{LDA} = 5.384 \text{ \AA}$.

Une étude de convergence du paramètre de la maille cristalline par rapport à la densité de la grille des points k ainsi que l'énergie de coupure a été menée de manière similaire au cas de la fonctionnelle PZ-LDA, en utilisant cette fois-ci la fonctionnelle PBE-GGA. Cette étude a démontré que, pour les deux fonctionnelles utilisées, le paramètre de maille converge pour les mêmes grilles de points k et valeur de l'énergie de coupure, à savoir $k_g=6 \times 6 \times 6$ et $E_{cut}=544\text{eV}$. La valeur du paramètre de maille pour la fonctionnelle PBE-GGA est $a_{GGA} = 5.476 \text{ \AA}$.

L'écart de la valeur du paramètre de maille calculée par rapport à la valeur expérimentale de 5.431 \AA a été évalué comme suit :

$$\Delta a\% = \frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} \dots \dots \dots (3)$$

Les valeurs obtenues du paramètre de la maille cristalline pour les deux fonctionnelles montrent, que la valeur PZ-LDA sous-estime la valeur expérimentale de 0.8%, alors que la valeur PBE-GGA la surestime de 0.8%.

II.2. Paramètre de maille avec relaxation atomique

La procédure de Kohn-Sham permet de déterminer l'état fondamental électronique d'un système correspondant à un ensemble de positions atomiques données. De là, il est possible de calculer les forces s'exerçant sur chaque atome à travers théorème de Hellmann-Feynman. La procédure de relaxation se fait à l'aide d'un algorithme de minimisation (BFGS) qui permet à chaque fois d'aller vers une configuration du système de plus basse énergie. La procédure est répétée automatiquement, jusqu'à ce que la force maximale qui agit sur les atomes du système soit inférieure ou égale à 0.03 eV/\AA . La configuration finale dont l'énergie totale est minimale correspond à l'état d'équilibre. Comme dans la méthode précédente, on a fait varier manuellement le paramètre de la maille cristalline entre des valeurs inférieures et supérieures autour de la valeur expérimentale, c'est-à-dire entre 5.2 et 5.72 \AA .

Pour assurer la convergence de l'énergie totale, nous avons utilisé dans ce calcul tout comme précédemment la méthode de Monkhorst-Pack pour différents maillages pour la description de la 1^{ère} zone de Brillouin et différentes énergies de coupures (E_{cut}). Nous avons effectué ces calculs avec la fonctionnelle d'échange et corrélations LDA:

Tout d'abord nous avons fixé la valeur de E_{cut} à une valeur suffisamment précise de 160 eV et nous avons fait varier la grille des points k de type $N \times N \times N$ allant de 1 à 10 (tableau.3), décalées de $(0.5, 0.5, 0.5)$. Nous avons modifié le paramètre de la maille cristalline entre 5.2 et 5.72 \AA pour chaque grille de point k . Nous avons procédé comme précédemment dans la détermination des paramètres d'équilibre en utilisant des **fits** polynomiaux de second degré et la relation (2).

Les résultats des paramètres de maille sont regroupés dans le tableau III.

Tableau III : Valeurs du paramètre de la maille conventionnelle du Silicium pour l'énergie de coupure égale à 160 eV différentes grille de points K. La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA).

Les points K	Les points K réduits	Les paramètres de maille (Å)
2×2×2	4	5.420
3×3×3	14	5.414
4×4×4	32	5.414
5×5×5	63	5.414
6×6×6	108	5.414
7×7×7	172	5.414
8×8×8	256	5.414
9×9×9	365	5.414
10×10×10	500	5.414

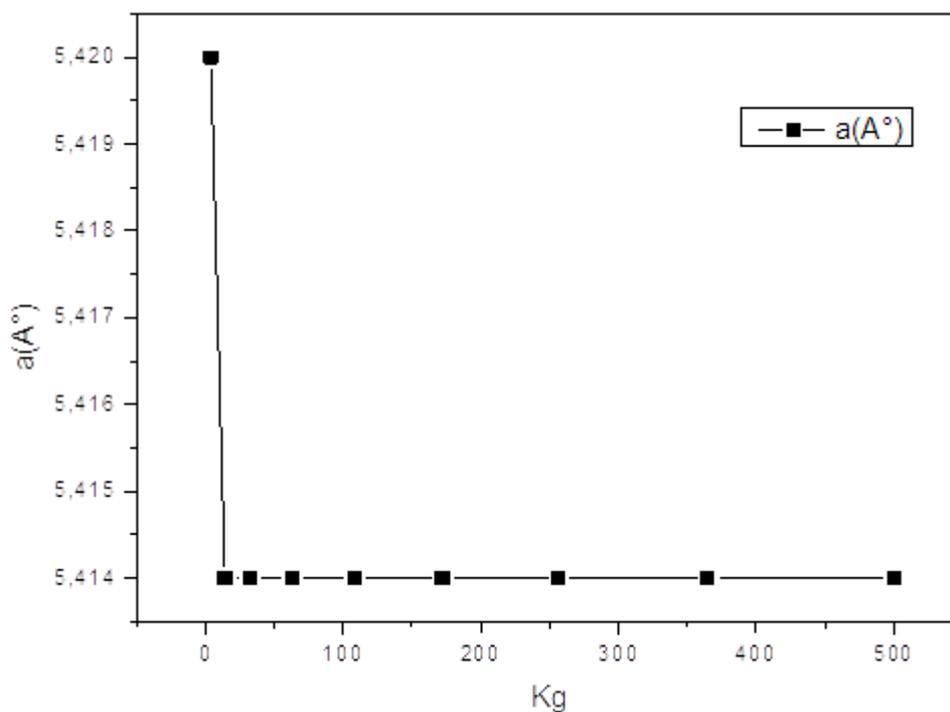


Figure 7. Courbe des paramètres de maille en fonction des points K réduits.

La courbe de la figure.7 traduit les résultats cités dans le tableau.3, cette courbe diminue puis se stabilise après un certain nombre de points k, donc la convergence du paramètre de la maille (a) est atteinte à une valeur de 5.414Å, pour un maillage de point k de 6×6×6 correspondant à 108 points k.

En second lieu nous avons fait une étude de convergence du paramètre de maille (a) par rapport à l'énergie de coupure (E_{cut}). On a fixé donc la grille des points k à 6×6×6 (grille de convergence) et nous avons fait varier l'énergie de coupure entre 68 et 680eV. Nous avons exécuté le calcul avec la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ (LDA). Le paramètre de maille a été modifié entre 5.2 à 5.72Å pour chaque valeur de E_{cut} .

Les résultats des paramètres de maille obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV: Valeurs du paramètre de la maille conventionnelle du Silicium pour une grille de points K de 6×6×6 et différentes valeurs de l'énergie cut-off. La fonctionnelle E_{xc} utilisée est la PZ (LDA).

$K_g=6\times6\times6/E_{cut}(ev)$	Paramètre de maille (Å)
68	5.416
136	5.385
204	5.380
272	5.382
340	5.384
408	5.384
476	5.384
544	5.384
612	5.384
680	5.384

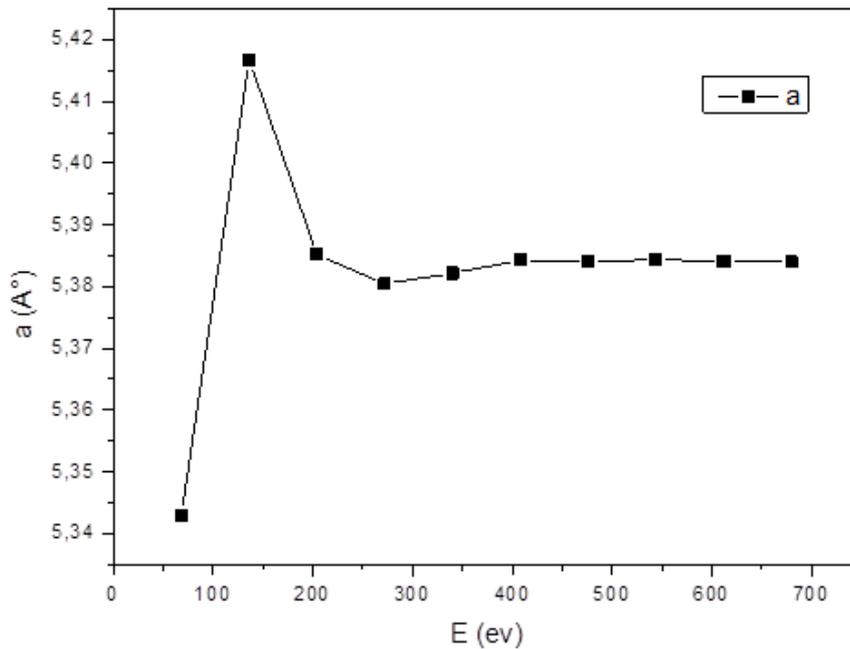


Figure 8. Courbe de paramètres de mailles en fonction de l'énergie de coupure (avec relaxation).

Les résultats cités dans tableau.4 ont été représentés dans la figure 8. La courbe montre une croissance du paramètre de maille proportionnelle à l'énergie de coupure, puis une stabilisation au-delà de 400 eV, la valeur de convergence de E_{cut} choisi est de 544 eV, qui correspond à une valeur du paramètre de la maille : $a_{LDA} = 5.384 \text{ \AA}$.

D'autre part nous avons évalué le paramètre de la maille cristalline en faisant une même étude de convergence par rapport à l'énergie de coupure et à la densité de la grille des points k en adoptant cette fois-ci la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE-GGA. La valeur de paramètre de maille cristalline obtenu avec cette fonctionnelle converge pour les mêmes grilles de points k et valeur de l'énergie de coupure qu'avec la fonctionnelle PZ-LDA, ($k_g=6 \times 6 \times 6$ et $E_{\text{cut}}=544 \text{ eV}$). La valeur du paramètre de maille pour la fonctionnelle PBE-GGA est $a_{GGA} = 5.477 \text{ \AA}$.

On voit clairement que le paramètre de maille obtenu avec PZ-LDA est sous-estimé de 0.8% par rapport à la valeur expérimentale, alors que celui obtenu avec PBE-GGA est surestimé de 0.8% en comparaison avec la valeur expérimentale.

II.3. Détermination du paramètre de maille avec relaxation de la cellule

Dans cette méthode nous avons déterminé le paramètre de maille cristalline sans passer par des calculs manuels. Dans cette méthode une relaxation simultanée des positions atomiques ainsi que les dimensions de la maille est opérée en utilisant l'algorithme BFGS. Dans cette procédure les forces ainsi que les contraintes agissant sur les parois de la cellule sont évaluées. La configuration d'équilibre de la maille cristalline est définie comme celle qui correspond à des valeurs absolues des contraintes inférieures ou égales à 0.05 GPa.

Nous avons fixé les paramètres de précision, la grille de points $k_g=6 \times 6 \times 6$ et l'énergie de coupure à 544 eV. La modification du paramètre de maille s'est faite numériquement en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA. Le résultat du paramètre de la maille cristalline obtenu est : $a = 5.375 \text{ \AA}$

Pour la même densité de la grille des points $K6 \times 6 \times 6$ et énergie de coupure 544 eV un calcul a été fait avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE-GGA et nous avons eu comme résultat : $a = 5.453 \text{ \AA}$

Selon les valeurs obtenues, le paramètre de maille calculé est sous-estimé avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA de 1% et surestimé avec la fonctionnelle PBE-GGA de 0.7% en comparaison avec la valeur expérimentale.

Au cours de la détermination du paramètre de la maille cristalline (a) nous avons remarqué que les résultats avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA pour les différentes techniques utilisés sont similaires et de même pour les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE-GGA.

III. Energie de cohésion

L'énergie de cohésion est définie comme étant l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour dissocier les liaisons entre atomes [20].

L'expression qui nous permet de calculer l'énergie de cohésion d'un cristal est donnée par :

$$E_{cohésion} = (E_{maille} - n \epsilon_{atm})/n \dots\dots\dots (4)$$

Où n est le nombre d'atome dans la maille (maille conventionnelle) qui est égale à 8 dans notre cas, ϵ_{atm} est l'énergie d'un seul atome de Silicium et E_{maille} représente l'énergie de la maille du Si.

- **L'énergie d'un atome**

Afin de déterminer l'énergie de cohésion, on doit passer par la détermination de l'énergie correspondant à un atome et l'énergie d'une maille Silicium.

Un atome isolé est modélisé au centre d'un grand cube dont la longueur L est assez grande afin de minimiser l'interaction de ce dernier et ceux générés par l'application des conditions aux limites périodiques. Nous avons fait varier la largeur (L) de la cellule manuellement et calculer directement l'énergie correspondant à chaque valeur de (L).

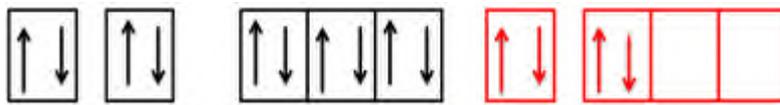
Une étude de convergence de l'énergie d'un atome par rapport à la longueur L qui le sépare des autres atomes est faite, et cela en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélations LDA pour les électrons de valence à l'état fondamentale et l'état excité.

Règle de Hund

Dans un niveau dégénéré, on occupe d'abord tous les sous niveaux par des électrons parallèles. Chaque orbitale contient au maximum deux électrons de spin opposé ($+1/2$ et $-1/2$) et le remplissage des sous couches se fait en introduisant les électrons du spin haut puis ceux du spin bas.

Le silicium ($_{14}\text{Si}$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

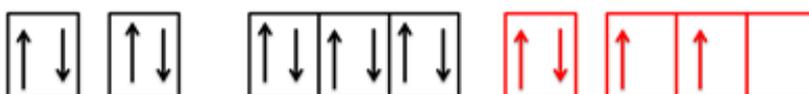
- Etat excité : (spin=0)



Electrons du cœur

Electrons de valences

- Etat fondamental : (spin=1)



On a précisé auparavant que nos calculs traitent les électrons de valence. On a effectué en premier lieu le calcul sans polarisation de spin c'est-à-dire (spin=0), puis avec polarisation du spin (spin=1). Pour cela, on a fixé l'énergie de coupure à 544 eV qui est la même fixée pour le calcul de l'énergie du cristal, la grille des points K fixée à $1 \times 1 \times 1$ décalée de (0.5, 0.5, 0.5) et la variation manuelle de la largeur de la cellule (L) est de 2 à 10Å.

Une comparaison de résultats est faite pour l'état fondamental et l'état excité avec les deux fonctionnelle d'échange et corrélations LDA et GGA.

Tableau V : Valeurs des énergies de liaison d'un atome du Silicium (ϵ_{atm}) pour différentes valeurs de la largeur de la cellule (L). La fonction adoptée est la PZ(LDA).

L(Å)	ϵ_{atome} (eV) LDA Spin=0	ϵ_{atome} (eV) LDA Spin =1
2	-64,3860	-67.9575
3	-93,8543	-96.1898
4	-102,0250	-102.2901
5	-102,5202	-103.0959
6	-102,4683	-103.0672
7	-102,3760	-102.9802
8	-102,3294	-102.9399
9	-102,3112	-102.9252
10	-102,3047	-102.9203

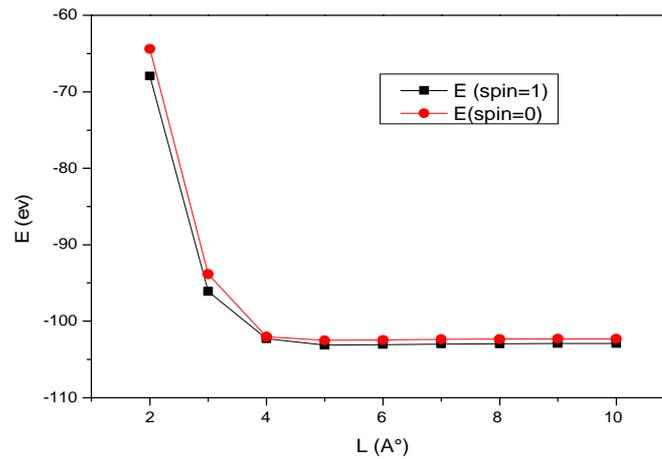


Figure 9. Variation de l'énergie d'un atome (ε_{atm}) avec et sans polarisation du spin en fonction de la largeur (L).

Les résultats listés dans le tableau.5 ont été représentés dans des courbes de la figure.9. Les décroissances puis stabilisation de l'énergie se traduisent par des convergences des courbes. On constate aussi la superposition des deux courbes avec une légère différence. L'énergie (ε_{atm}) converge à des valeurs de -102.5202eV (spin=0) et -103.0959eV (spin=1), pour une largeur $L=5\text{\AA}$.

- **L'Énergie de la maille (E_{maille})**

La valeur de l'énergie totale de la maille est évaluée directement lors de détermination des paramètres de maille à l'équilibre, pour une gille de points K $6\times 6\times 6$ décalée de (0.5, 0.5, 0.5) et une énergie de coupure $E_{cut}=544\text{eV}$.

Une fois avoir remplacé dans la relation (4), on aboutit à une énergie de cohésion $E_{cohésion} = -5.3194\text{eV /atome}$ en utilisant la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ-LDA.

On procède de la même manière pour la détermination de l'énergie de cohésion, mais cette fois on adopte la fonctionnelle d'échange et corrélations PBE-GGA. La valeur de l'énergie de cohésion obtenue est $E_{cohésion} = -4.5778\text{eV /atome}$.

En comparant les valeurs obtenues pour les deux fonctionnelles utilisées dans nos calculs à la valeur expérimentale $E_{cohésion}^{exp} = -4.63\text{eV/atome}$, on déduit que contrairement au

paramètre de maille, l'énergie de cohésion calculée est surestimée avec la fonctionnelle PZ-LDA de 14% par rapport à la valeur expérimentale et sous-estimée avec la fonctionnelle PBE-GGA de 1%.

IV. Constantes élastique

Pour déterminer les constantes élastiques du cristal, on s'est basé sur un calcul de l'énergie de déformation (U), cette dernière est considérée comme une fonction quadratique dans l'approximation de la loi de Hooke [2]. On applique une déformation au cristal et on étudie sa réponse. Trois différentes déformations doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentant ici celles qu'on a choisies :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_1 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad \bar{\bar{\epsilon}}_2 = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/1 - \delta^2 \end{pmatrix} \quad \bar{\bar{\epsilon}}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix}$$

Avec δ paramètre de déformation

La formule de l'énergie du cristal qui correspond à chaque déformation est de forme suivante :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_1 \Rightarrow U_1 = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 \dots\dots\dots (4)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_2 \Rightarrow U_2 = (C_{11} - C_{12})\delta^2 + \frac{1}{2}C_{11} \frac{\delta^4}{(1-\delta^2)^2} \dots\dots\dots (5)$$

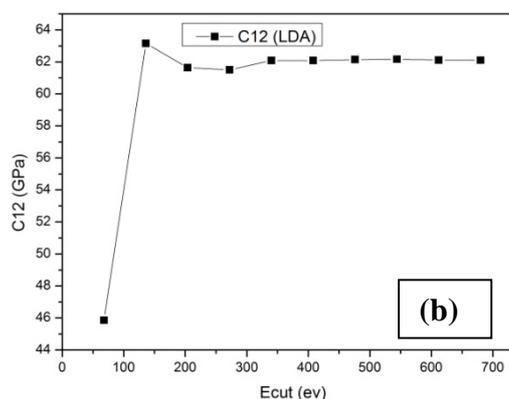
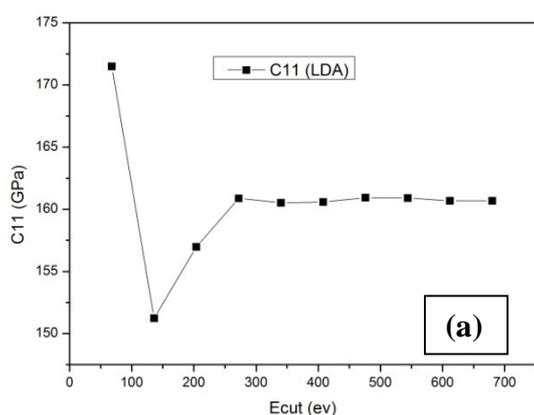
$$\bar{\bar{\epsilon}}_3 \Rightarrow U_3 = 2C_{44}\delta^2 \dots\dots\dots (6)$$

Nous avons imposé au paramètre de la maille cristalline les déformations cités dessus tout en conservant les coordonnées fractionnelles des atomes du Silicium. La variation de l'énergie du solide pour plusieurs valeurs de δ génère des courbes paraboliques, des fit ont été fais numériquement pour déterminer les constantes élastiques d'équilibre (qui correspondent au minimum de la courbe).

On a effectué une étude convergence par rapport à l'énergie de coupure en fixant la grille de points K 6×6×6 et le paramètre de déformation δ a été varié de -7 à +7. Pour la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA, le résultat des constantes élastiques sont listés dans le tableau VI.

Tableau VI : Valeurs des constantes élastiques pour une grille points K 6×6×6 et différentes énergies de coupure et valeurs expérimentales. La fonctionnelle utilisée est la PZ (LDA).

Kg6×6×6/ E _{cut} (eV)	Valeurs calculées (GPa) LDA			Valeurs expérimentales		
	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
68	171.4917	45.8658	90.6935	166	63.9	79.6
136	151.2316	63.1553	74.6106			
204	156.9726	61.6388	75.9944			
272	160.8833	61.5113	76.5946			
340	160.5234	62.0821	78.6238			
408	160.5891	62.0910	78.5755			
476	160.9261	62.1477	78.7691			
544	160.9125	62.1720	78.9588			
612	160.6755	62.1149	78.4841			
680	160.6748	62.1105	78.4951			



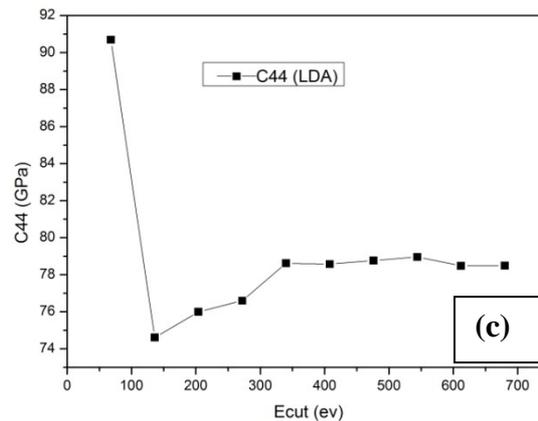


Figure 10. Evolution des constantes élastiques en fonction de l'énergie de coupure

La figure.10 a été représenté avec les valeurs du tableau.6, la courbe (a) montre une décroissance puis une augmentation de la valeur de la constante élastique C_{11} , suivie d'une stabilisation après une valeur donné de C_{11} ce qui signifie une convergence. La constante élastique converge à 160.912 GPa qui correspond à une énergie de coupure de 544 eV. La convergence a été observé aussi pour la même valeur d'énergie de coupure (544 eV) dans les courbe (b) et (c) qui correspond respectivement aux valeurs des constantes élastiques $C_{12}=62.172$ GPa et $C_{44}=78.958$ GPa.

Une autre étude est faite de la même manière que la fonctionnelle PZ-LDA pour déterminer les constantes élastiques en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE-GGA. Cette dernière montre des convergences à même valeur d'énergie de coupure 544 eV, les valeurs de constantes élastiques convergées C_{11} , C_{12} et C_{44} sont respectivement 172.753 GPa, 72.821 GPa 72.292 GPa.

D'après les résultats obtenus pour les constantes élastiques on a constaté que la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA a sous-estimé C_{11} et C_{12} de 3% par rapport aux valeurs expérimentales et surestimé C_{44} de 0.8%. Le résultat est inversé avec la fonctionnelle PBE-GGA, les constantes élastiques C_{11} et C_{12} sont surestimées de 4% en comparant avec les résultats expérimentaux et la constante C_{44} sous-estimé de 9%.

V. Module de compression

Dans cette partie, plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer le module de compression du Silicium, l'idée principale est d'exploiter les résultats qu'on a obtenu dans les parties paramètre de maille et constantes élastiques.

Pour le module de compression nous avons procédé par trois méthodes différentes afin de déterminer le module de compression du cristal du silicium. La première méthode le module de compression est évalué en fonction du paramètre de maille calculé à l'équilibre pour une grille de points K $6 \times 6 \times 6$ et une énergie de coupure $E_{\text{cut}}=544$ eV. Pour la deuxième méthode le module de compression est donné en fonction des constantes élastique du cristal. Et enfin, la troisième méthode consiste à utiliser la fonction d'état de Birch-Murnaghan

V.1. Première méthode

Le module de compression est déterminé en fonction du paramètre de maille, la grille des points K est fixée à $6 \times 6 \times 6$ et l'énergie de coupure est variée de 68 à 680 eV, la courbe étant une parabole, au voisinage du minimum la courbe d'énergie en fonction des paramètres de maille a la forme quadratique suivante :

$$E(a) = E_0 + \alpha(a - a_0)^2 \dots (7)$$

$$\text{Où : } \alpha = \frac{d^2E}{da^2} \dots \dots \dots (8)$$

Les valeurs de α sont directement déterminés dans le calcul de paramètre de maille à l'équilibre pour les différentes valeurs de l'énergie de coupure (E_{cut}).

$$\text{Le module de compression s'écrit : } B = V \frac{d^2E}{dV^2} \dots \dots \dots (9)$$

$$\text{A l'équilibre : } B = B_0$$

$$B_0 = \frac{2}{9} \left(\frac{1}{a_0} \right) \alpha \dots \dots \dots (10)$$

En remplaçant les différentes valeurs de a_0 et de α dans l'équation (10), on a obtenu les valeurs du module de compression correspondants. Cela en adoptant la fonctionnelle d'échange et corrélations PZ-LDA. Les résultats sont illustrés dans le tableau VII.

Tableau VII : Valeurs du module de compression (B) du cristal du Silicium pour une grille de points K $6 \times 6 \times 6$ et E_{cut} variée de 68 à 680 eV. La fonctionnelle d'échange et corrélations utilisée est PZ-LDA.

E_{cut} (eV)	a_0 (Å)	α	Valeurs calculés (GPa)	Valeur expérimentale (GPa)
68	5.416	13.47171	88.5599	98.8
136	5.385	18.91397	124.319	
204	5.380	11.16767	71.6465	
272	5.382	10.83675	73.9002	
340	5.384	12.60051	83.3539	
408	5.384	12.74437	84.2727	
476	5.384	12.78345	84.5358	
544	5.384	12.79664	84.5802	
612	5.384	12.71408	84.0755	
680	5.384	12.72015	83.9564	

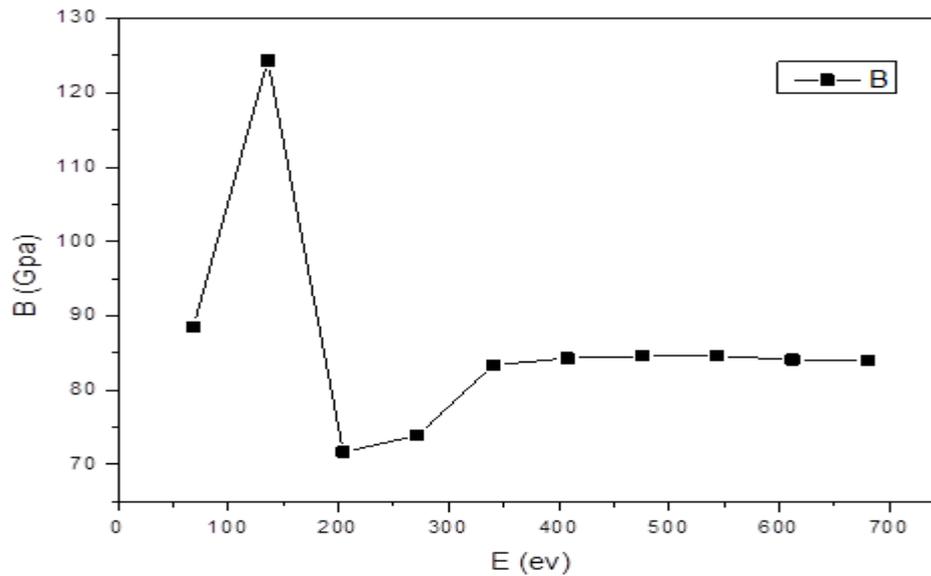


Figure 11. Evolution du module de compression en fonction de l'énergie de coupure.

Les valeurs du tableau 7 ont été représentées dans la figure.11. La courbe montre que pour de faibles valeurs de E_{cut} , on constate une forte variation du module de compression puis une stabilisation au-delà de 400 eV, qui se traduit par une convergence. La valeur de E_{cut} convergée est de 544eV correspondant au module de compression $B_{LDA}=84.5802$ GPa.

Une étude similaire du module de compression du cristal du Silicium a été faite, on utilisant cette fois la fonctionnelle PBE-GGA en tenant compte de la grille de points k fixée à $6 \times 6 \times 6$ et la variation des E_{cut} . La valeur du module de compression est $B_{GGA}=91.1124$ GPa.

Le module de compression calculé par la fonctionnelle PZ-LDA est sous-estimé par rapport à la valeur expérimente $B=98.8$ GPa de 14%, tandis que la fonctionnelle PBE-GGA la sous-estime de 7%.

V.2. Deuxième méthode : Fit Birch-Murnaghan

Le comportement d'un matériau sous une pression est décrit par une équation d'état. Le module de compression permet de décrire la réponse d'un solide au changement de son volume. B_0 désigne le module de compression à l'équilibre il est déterminé par l'ajustement d'une équation d'état $E(V)$ [27].

Nous avons tracé des courbes de variation d'énergie en fonction du volume de la maille cristalline, et nous avons fait une étude de convergence par rapport à l'énergie de coupure.

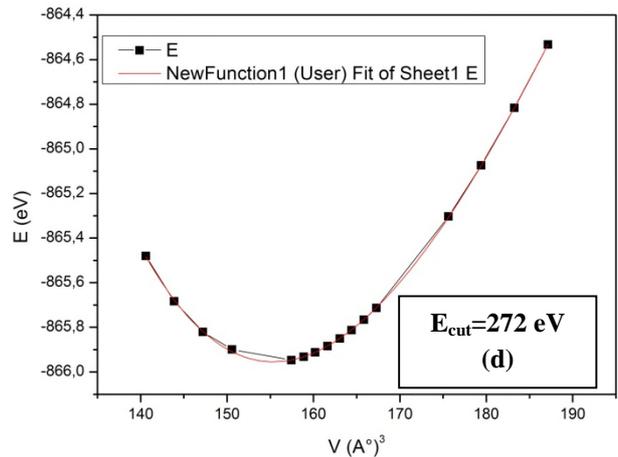
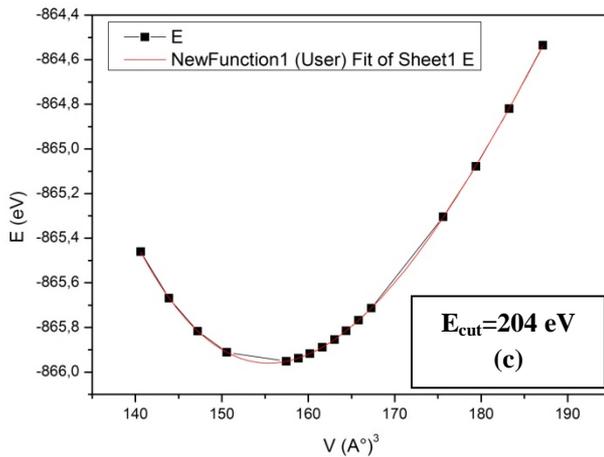
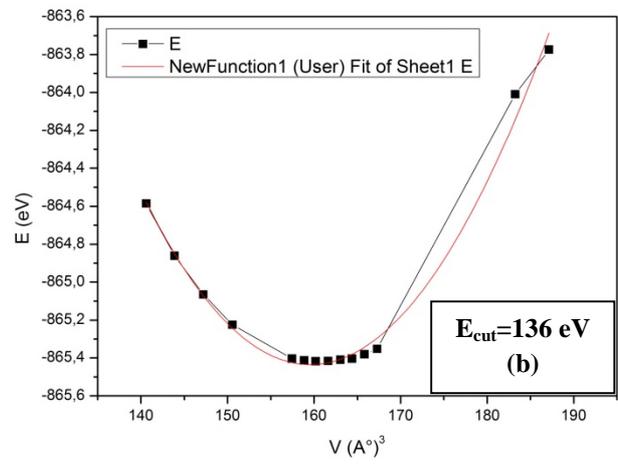
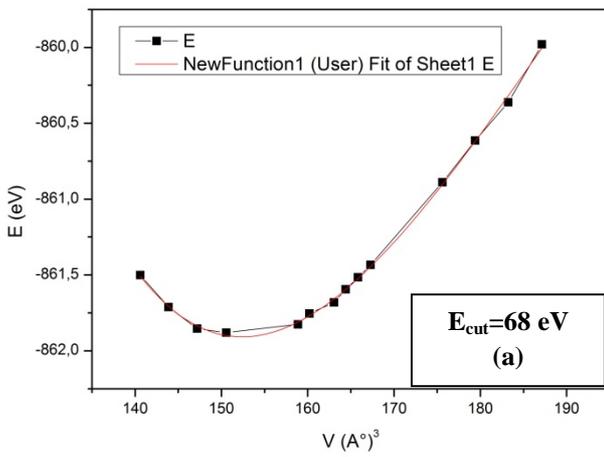
Pour déterminer le module de compression d'équilibre nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan qui donne un très bon fit de l'énergie en fonction de volume

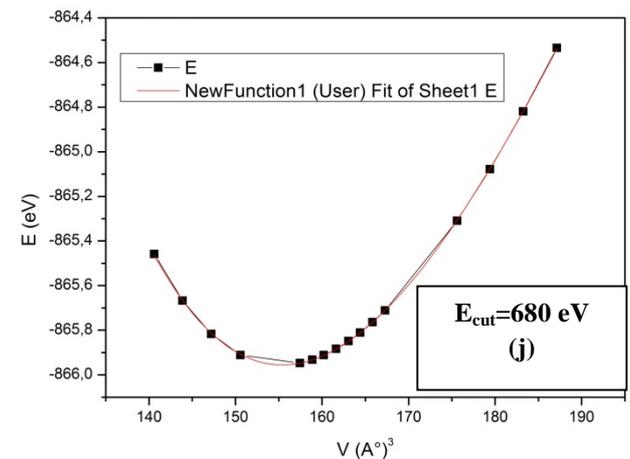
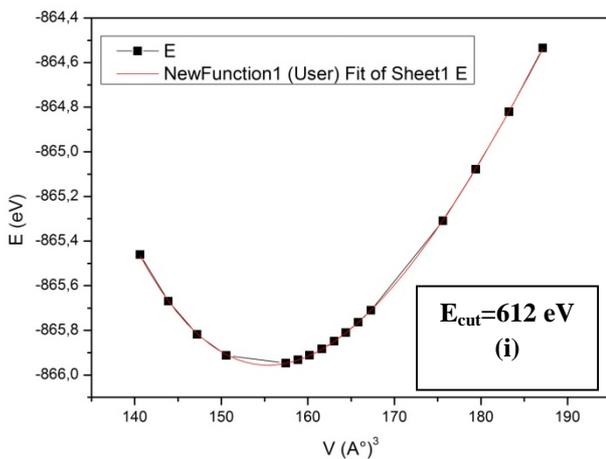
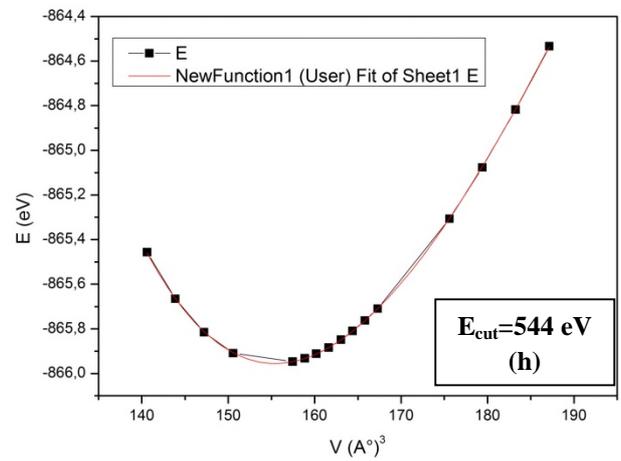
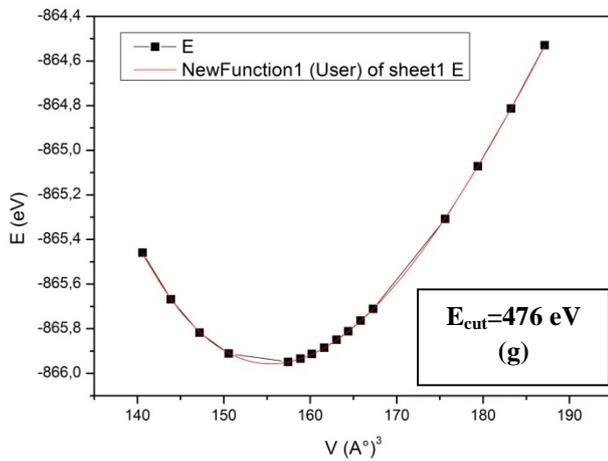
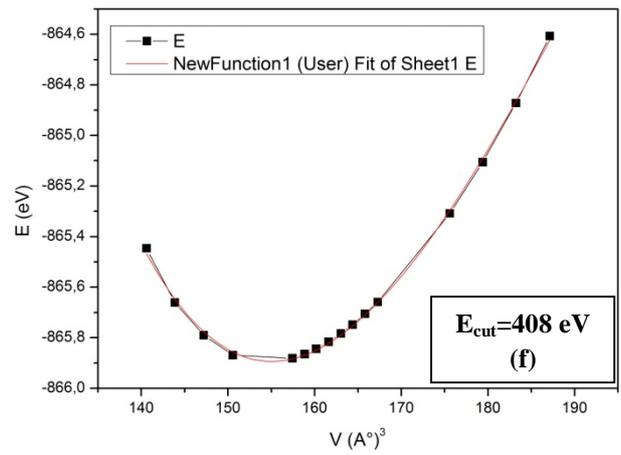
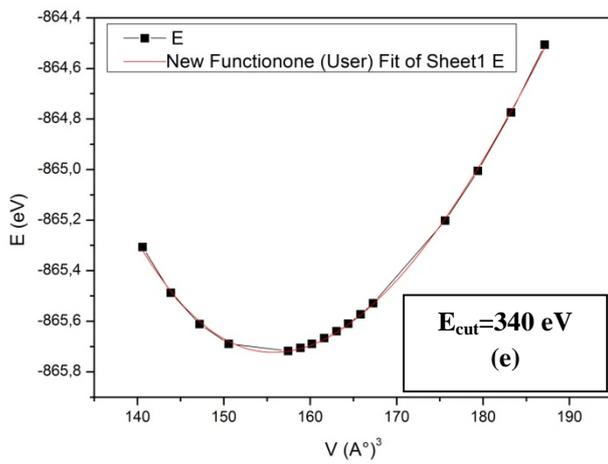
$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} B_0 V_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \dots \dots (11)$$

E_0, V_0 énergie totale et volume de la maille à l'équilibre

B_0, B' module de compression et sa dérivé.

Les énergies sont calculés pour une grille de point K $6 \times 6 \times 6$ et différentes valeurs d'énergie de coupure avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA.





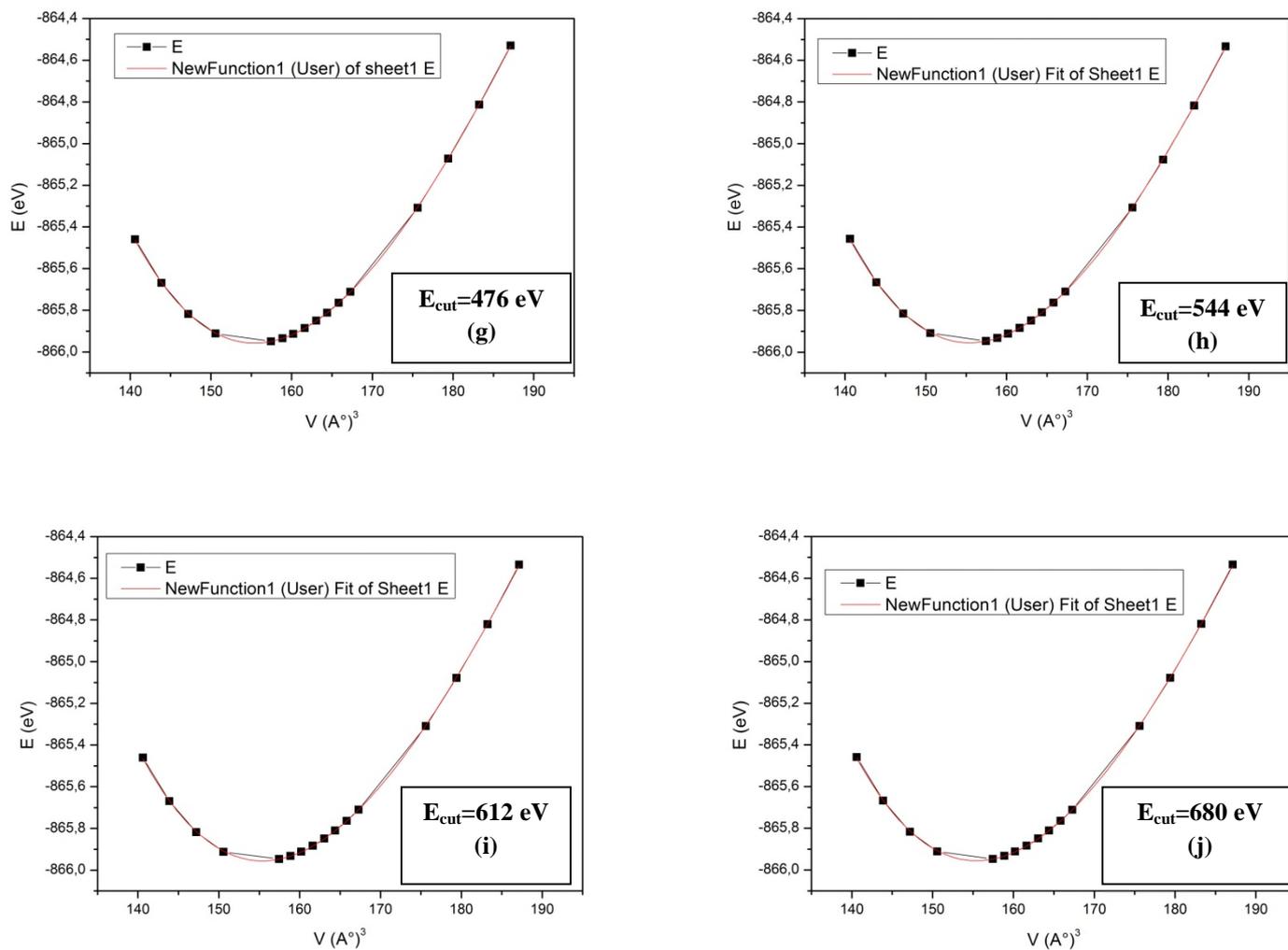


Figure12. Evolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille pour différentes énergies de coupures

Les valeurs du module de compression sont rapportées dans le tableau VIII

Tableau VIII: Valeurs du module de compression avec le fit de Birch-Murnaghen pour une grille de points K de 6×6×6 et différentes valeurs de l'énergie cut-off, pour la fonctionnelle PZ-LDA.

Kg6×6×6 Ecut (ev)	Valeurs calculées (GPa)	Valeur expérimentale
68	122.5793	98.8 GPa
136	120.0110	
204	78.2454	
272	87.7383	
340	94.8344	
408	97.5853	
476	97.6478	
544	98.0532	
612	97.1607	
680	97.0230	

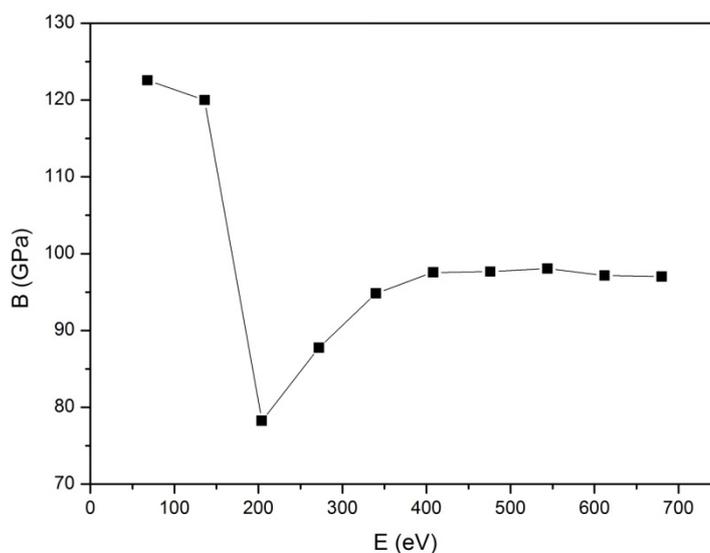


Figure13. Evolution du module de compression en fonction de l'énergie (Birch-Murnaghen)

Les valeurs des modules de compression citées dans le tableau.8 sont représentées dans la figure13, on remarque une décroissance des valeurs de module de compression vers les petites valeurs de l'énergie de coupure puis elle croit, après une certaine valeur donné de E_{cut} la courbe se stabilise. Le module de compression convergé est de 98.0532 GPa qui correspond à une valeur d'énergie de coupure 544eV .

On a procédé de la même manière pour une autre étude de convergence avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE-GGA. Les résultats montrent une convergence du module de compression à une valeur 92.0466 GPa correspondant à $E_{cut}=544\text{eV}$.

Le module de compression calculé avec l'approximation d'échange et corrélation PZ- LDA est quasiment inférieur de 1% par rapport au module de compression expérimental, et celui calculé avec la fonctionnelle PBE-GGA est 7% plus faible que la valeur expérimentale.

V.3. Troisième méthode : les constantes élastiques

Cette méthode consiste à déterminer le module de compression directement en remplaçant les valeurs des constantes élastiques obtenues dans l'expression du module de compression (12), et ceci se fait pour les deux fonctionnelle d'échange et corrélations PZ-LDA et PBE-GGA.

La formule du module de compression est donnée par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \dots \quad (12)$$

Les valeurs du module de compression obtenues respectivement pour les deux fonctionnelle d'échange et corrélation PZ-LDA et PBE-GGA sont : $B^{LDA}=95.085\text{GPa}$ et $B^{GGA}=106.130\text{GPa}$.

La valeur du module de compression calculé avec la fonctionnelle PZ-LDA est de 3.7% plus faible que la valeur expérimentale et du 6% plus grand avec la PBE-GGA.

Les résultats montrent l'impact de chaque une des deux approximations d'échange et corrélation PZ-LDA et PBE-GGA sur la prédiction de la valeur du module de compression, dans la première méthode le B^{LDA} n'est pas en bon accord avec la valeur expérimentale (l'erreur est de 14%) par ailleurs B^{GGA} est de 7% inférieur à B_{exp} . Pour la seconde technique on a remarqué que le module de compression calculé avec PBE-GGA est beaucoup plus faible

que celui obtenu avec PZ-LDA. Quant à la dernière méthode, le module de compression est sous-estimé avec PZ-LDA de 4% d'écart et surestimé avec PBE-GGA.

Les résultats obtenus par les trois méthodes sont comparés, la méthode présentant un minimum pourcentage d'erreurs et des valeurs proches de celle de l'expérience est la méthode de Birch-Murnaghan (0.7% PZ-LDA).

Tableau IX: tableau récapitulatif des résultats des différentes propriétés simulés pour une grille de points $K6 \times 6 \times 6$ et $E_{\text{cut}} = 544 \text{ eV}$ des deux fonctionnelles d'échange et corrélation PZ-LDA et PBE-GGA.

Les propriétés		PZ-LDA	PBE-GGA	Valeurs expérimentales
$a(\text{Å})$	1 ^{ère} méthode	5.384	5.476	5.431
	2 ^{ème} méthode	5.384	5.477	
	3 ^{ème} méthode	5.375	5.453	
$B(\text{GPa})$	1 ^{ère} méthode	84.580	91.118	98.8
	2 ^{ème} méthode	98.083	92.046	
	3 ^{ème} méthode	95.085	106.130	
$C_{ij}(\text{GPa})$	C_{44}	160.906	172.753	166
	C_{12}	62.164	72.821	63.9
	C_{12}	76.965	72.292	79.6
$E_l(\text{ev/atm})$		5.319	4.577	4.63

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté nos résultats relatifs à l'étude par DFT de quelques propriétés physiques du silicium. Les propriétés étudiées sont : le paramètre de la maille cristalline, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques et le module de compression. Nous avons mené une étude de convergence par rapport à la grille des points $-k$

ainsi que l'énergie de coupure en adoptant deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations. La version de Perdew-Zunger (PZ) de la fonctionnelle LDA et la version de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) de la fonctionnelle GGA. Notre étude a montré que toutes les propriétés étudiées convergent pour une grille de points k de $6 \times 6 \times 6$ et une énergie de coupure de 544eV.

La valeur du paramètre de la maille cristalline est déterminée par trois techniques différentes, les résultats obtenus par calcul sont en bon accord avec la valeur expérimentale. La valeur obtenue par la fonctionnelle PZ-LDA est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale de 0.8%, alors que celle correspondant à la fonctionnelle PBE-GGA est surestimée de 0.8%. Contrairement au paramètre de maille, l'énergie de cohésion calculée avec la fonctionnelle PZ-LDA est surestimée par rapport à la valeur expérimentale de 14%, alors que celle obtenue avec la fonctionnelle PBE-GGA est sous-estimée de 1%. Ceci montre que la fonctionnelle PBE-GGA reproduit mieux l'énergie de cohésion du cristal de Silicium que la PZ-LDA.

Les résultats des constantes élastiques C_{11} et C_{12} calculés par la fonctionnelle PZ-LDA sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales de 3% et surestimés de 4% avec la fonctionnelle PBE-GGA, par contre la constante C_{44} est surestimée de 0.8% par la PZ-LDA et sous-estimée de 9% par la fonctionnelle PBE-GGA.

Le module de compression est aussi calculé par trois méthodes différentes, les résultats de la première et la deuxième méthode sont sous-estimés par rapport à la valeur expérimentale avec les deux fonctionnelles PZ-LDA et PBE-GGA, tandis que pour la troisième méthode ce dernier est déterminé directement avec une relation qui dépend des constantes élastiques ainsi sa valeur obtenue avec PZ-LDA sous-estime la valeur expérimentale et la valeur obtenue avec la fonctionnelle PBE-GGA la surestime.

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons mené une étude par simulation atomistique de quelques propriétés physiques du silicium, à savoir : les propriétés structurales, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques et le module de compression. Notre étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où nous avons adopté deux types de fonctionnelles d'échange et corrélations. La version de Perdew-Zunger (PZ) de la fonctionnelle LDA et la version de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) de la fonctionnelle GGA. Dans nos calculs nous avons utilisé le code CASTEP. Dans ce dernier, les fonctions d'ondes décrivant électrons de valence sont représentées dans une base d'ondes planes et l'interaction entre les électrons de valence avec les électrons du cœur et les noyaux est décrite à travers des pseudo-potentiels.

Nos calculs reproduisent les tendances générales de la DFT dans sa description des différentes propriétés physiques des solides cristallins. La valeur du paramètre de la maille cristalline obtenu par calcul est en bon accord avec la valeur expérimentale. La valeur obtenue par la fonctionnelle PZ-LDA est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale alors que celle correspondant à la fonctionnelle PBE-GGA est surestimée. Contrairement au paramètre de maille, l'énergie de cohésion calculée avec la fonctionnelle PZ-LDA est surestimée par rapport à la valeur expérimentale, alors que celle obtenue avec la fonctionnelle PBE-GGA est sous-estimée. Par ailleurs, Les valeurs des constantes élastiques et du module de compression calculés sont en bon accord avec valeurs expérimentales.

Références bibliographiques

Références Bibliographie :

- [1] : B. CHALMERS. Structure et propriétés des solides ; Introduction à la science des matériaux. MASSON 1987 p56 57 58.
- [2] : C. KITTEL. Physique de l'état solide. DUNOD. 1998
- [3] : J-F MARRUCO. Chimie du solide. EDP Sciences 2004
- [4]: P. DEPOVERE. La classification périodique des éléments. La merveille fondamentale de l'univers 2^{ème} édition.
- [5]: I. BELABBAS. Structure électronique des dislocations dans le nitrure de Galium (GaN). Mémoire de Magister. Université Abderrahmane MIRA, BEJAIA 2001
- [6] : R. LISSILOUR. Chimie Théorique, Applications à la spectroscopie. DUNOD 2001.
- [7] :C. LEFORESTIER. Introduction à la chimie quantique. DUNOD 2005.
- [8]: D. R. Hartree, Proc.Cambridge Philos, Soc. 24 89 (1928).
- [9]: J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solid, Vol.4 : The Self Consistent Field for Molecules and Solids, McGraw- Hill (1974).
- [10]: P. HOHENBERG et W. KOHN. Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [11] :W. KOHN et L. J.SHAM. Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [12]: M. FOULKS, R. HAYDOCK, Phys. Rev. B 39, 12520 (1989).
- [13]:U. VON BARTH, Lectures on Methods of Electronique Structure Calculations, ed. V. Kumar, O.K. Andersen, A. Mookerjee, World Scientific (1992).
- [14]: K.OHNO, K, ESFARJANI and Y.KAWAZOE, Computational Materials Science from Ab-initio to Monte Carlo Methods, Springer (1999).
- [15]: S. KURTH, J. PERDEW and P. BLAHA, International Journal of Quantum Chemistry Vol.75, 889-909 (1999).
- [16]: C. KITTEL. Physique de l'état solide. DUNOD Université (1983).

- [17]: J-P BAILON, J-M DORLOT. Des matériaux. PADIÉ 3^{ème} édition 2000.
- [18] : J-J ROUSSEAU. Cristallographie géométrique et radiocristallographie. DUNOD 2000.
- [19] : C. ESNOUF. Caractérisation microstructurale des matériaux, Analyse par le rayonnement X et électronique. Presses polytechnique et universitaires Romandes 2011.
- [20]: J-P. MERCIER, Gerald ZAMBELLI, W. KURZ. INTRODUCTION Á LA SCIENCE DES MATÉRIAUX. Presses polytechniques et universitaires Romandes 2002.
- [21] : R E. Von. GRIEKEN, A A. MARKOWICZ. Hand Book of X Ray sperctrometry. Methodes and techniques 1992.
- [22] : M.GUYMONT. Structure de la matière ; Atomes, liaisons chimiques et cristallographie. Edition Belin 2001.
- [23] : M F. ASHBY, D R.H.JONES. Matériaux; Propriétés, applications et conception. 4^{ème} Edition DUNOD 2013.
- [24]: A. CORNET, Françoise HLAWKA. Propriétés et comportements des matériaux ; Du microscopique au macroscopique. Ellipses Edition Marketing S.A.2010.
- [25]: C. MALGRANGE, CristianRicolleau, Françoise Lefauchoux. Symétries et propriétés physique des cristaux. CNRS édition 2011.
- [26] :H.J.MONKHORST and J.D.Pack.Phys.Rev.B.8,p5747(1973).
- [27]: F. D. MURNUGHAN, Proc,Nat. Acad.Sci. USA 50, 697 (1944).

Résumé

Ce manuscrit est intitulé "Simulation atomistique de quelques propriétés physique du Silicium", concerne la détermination des propriétés du silicium en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les pseudo-potentiels avec le code de calcul CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package).

Dans ces calculs, deux fonctionnelles d'échange et corrélations ont été adoptées: la version de Perdew Zunger (PZ) de la fonctionnelle LDA et la version de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) de la fonctionnelle GGA.

Pour chacune des propriétés étudiées, nous avons réalisé une étude de convergence par rapport à deux paramètres fondamentaux: la grille des points K, utilisée pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin, ainsi que la taille de la base d'ondes planes

Mots clés : Silicium, Simulation, DFT, CASTEP , PZ-LDA, PBE-GGA.