

République algérienne démocratique et populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Mohamed El Bachir El-Ibrahimi

جامعة محمد البشير الابراهيمي

Faculté des Sciences et de la Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département des Sciences matière

قسم علوم المادة

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Physique des matériaux

Etude des propriétés structurales, optiques et électroniques de
Silicium

Présenter par : AMARI Loubna

Le : 19/09/2023

Devant le jury :

Pr. DAOUD Salah

Président

Univ.BBA

Dr. MOULA Baghdadi

Examineur

Univ.BBA

Dr. SAAD SAOUD Fatma

Encadreur

Univ.BBA

Année : 2022/2023

Remerciement :

Tout d'abord je remercie dieu le tout puissant qui m'a donné la force, la volonté et le courage pour achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à la lumière de mes jours, mon très cher fils (**GHAITH**), et mon mari (**Salah**) pour le soutien qu'il me donne.

A ma directrice de mémoire **D.R SAAD SAOUD Fatma** Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. J'adresse mes sincères remerciements à tous mes professeurs durant mon cursus éducatif. Je remercie mes très chers parents : Lahcen et Samia, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fière ». Je remercie ma frangine Hanane et surtout Fatima et pour le fait d'être la meilleure sœur dans le monde entier, mon petit frère Abdenour pour l'ambiance.

Je remercie mes amis Rim, Afef, qui ont toujours été là pour moi, pour leur soutien inconditionnel et leur encouragement.

Mes remerciements s'adressent enfin à messieurs les membres du jury d'avoir accepté de m'honorer par leur présence.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ...

L'âme de la légende de ma vie qui ne se répétera jamais, à l'âme de mon très cher « Papa ».

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Je vous dédie aujourd'hui ma réussite, rien que pour vous homme de ma vie, mon exemple éternel et source de ma joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation, et je donnerai ma vie entière pour un moment à nous.

Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis, à toi mon très cher papa.

Aussi...

A mon petit ange adoré, mon bébé « **GHAITH** », qui a apporté joie et bonheur à Mon petite famille.

Loubna

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur les matériaux et les cellules photovoltaïques	
I.1Généralités	3
I.1. Le silicium dans la nature.....	4
I.2. Structure cristalline du silicium	4
I.3. Le silicium comme semi-conducteur	6
1.4. Différents types de silicium	7
I.4.1 - Silicium monocristallin.....	7
- I.4.1.a. Caractéristiques	7
- I.4.1.b -Méthodes de fabrication.....	8
- I.4.c. Les cellules monocristallines	10
I.4.2. Silicium poly cristallin	10
I.4.3 Le silicium amorphe	11
I.5.Généralités sur l'énergie photovoltaïque	11
- I.5.1. L'effet photovoltaïque	12
- I.5.2 La cellule photovoltaïque	13
I.6. Le silicium et le photovoltaïque	14
c.7. Utilisations et applications.....	14
I.Références.....	17

Chapitre II: Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction	19
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II. 3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	21
II. 4. Approximation de Hartree	22
II. 5. Approximation de Hartree-fock	23
II. 6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
II. 6.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	24
II. 6. b.Les équations de Kohn-Sham	24
II. 7. Formalisme énergie d'échange et de corrélation	26
II Références.....	28

Chapitre III : Méthode du Pseudo-Potentiel

III.1. Introduction	30
III. 2. Théorème de Bloch	30
III. 3. Une base d'onde plane	31
III. 4. L'approximation du cœur gelé	32
III. 5. Technique du pseudo-potentiel	33
III. 6. Conclusion.....	34
III. Référence.....	35

Chapitre IV Résultats et discussios:

IV. 1. Introduction	36
IV. 2. Les propriétés structurales	37
IV. 3. Les propriétés électroniques	42
IV. 3. 1. Les structures de bandes électroniques	42
IV. 4. Les propriétés optiques	44
IV. 5. Conclusion	45
IV. Références.....	46
Conclusion générale.....	47

Résumé

Introduction générale :

Ce travail consiste à étudier les propriétés physiques du Silicium, le choix de ce matériau est basé sur plusieurs raisons, ce dernier, est considéré comme un matériau promoteur dans le domaine de photovoltaïque. Les cellules solaires à base de silicium sont largement utilisées pour la production d'énergie solaire, et l'amélioration de leur efficacité et leur rentabilité ; le photovoltaïque reste toujours un domaine de recherche. Demande l'étude des propriétés du Silicium et ses applications dans l'énergie renouvelable peuvent nous permettre d'explorer des solutions innovantes pour relever les défis énergétiques mondiaux, ainsi ayant d'autres applications dans l'industrie optoélectronique.

Le Silicium est utilisé dans les fabrications de la plupart des dispositifs électroniques, tels que les puces de processeur, les cellules photovoltaïques et les composants des circuits intégrés. L'étude du silicium peut offrir une compréhension approfondie de l'industrie des semi-conducteurs et de son impact sur la technologie.

Le silicium est continuellement étudié et développé pour améliorer ses propriétés et ses applications. De nouvelles techniques de fabrication, de nouveaux matériaux et de nouvelles structures cristallines sont constamment explorés pour repousser les limites de l'électronique et de l'énergie solaire. Nous avons choisi l'étude du silicium comme thème de mémoire, nous essayons de contribuer à l'amélioration de la recherche sur le silicium.

Le silicium est un élément chimique fondamental avec des propriétés uniques. Son étude peut fournir une base solide dans des domaines tels que la physique des semi-conducteurs, la chimie des matériaux et la science des surfaces. Il existe des travaux antérieurs autre dépôt des couches minces, le stockage de l'énergie et l'amélioration de rendement de cellule.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales optiques électroniques de Silicium monocristal massif, nous avons utilisé des méthodes théoriques basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). La présente étude se découpe en quatre principaux chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons présenté le Silicium, aussi les représentations du fonctionnement de l'effet photovoltaïque

Dans le deuxième chapitre présente la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en combinaient avec un certain ensemble d'approximations qui ont prouvé leur consistance et performance dans le traitement de la matière, pour obtenir les propriétés structurales ; optiques ; et électroniques.

Dans le troisième chapitre nous avons présente les techniques de la simulation numérique basée sur la méthode des pseudos potentiel, combiné avec la technique des ondes planes l'onde plane.

Dans le dernier chapitre, nous avons donné et discuter les résultats comme celles des paramètres structurales, les propriétés électroniques en particulièrement les structures des bandes et les densités d'états, ainsi quelques propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence de la lumière.

Chapitre I

Généralités sur le Silicium

I.1 Généralités :

Il est connu que Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14 et le deuxième plus abondant dans la croûte terrestre. Sa forme la plus répandue est le silicium cristallin, est largement utilisé dans l'industrie de l'électronique, en particulier pour la fabrication de circuits intégrés et de semi-conducteurs. On trouve également du silicium dans les alliages, les polymères, les céramiques, les produits de soin de la peau et les médicaments. Le silicium est un élément essentiel à la vie et joue un rôle important dans le maintien de la santé.

C'est un élément du groupe IV du système périodique, insère entre le carbone et le germanium d'une structure cubique à faces centrées ou chaque atome est positionnée au centre d'un tétraèdre et est attaché à ses quatre atomes par des liaisons covalentes. C'est aussi en semi-conducteur la résistivité diminue quand la température augmente ou quand les éclaires (les isolants), les propriétés électriques sont modifiables en introduisant dans la matrice cristalline des atomes tel que le Bore, dopage de type P, ou dopage de type N.

Qui a été découvert en 1824 par le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius. Il a été le premier à identifier le silicium et à le séparer par électrolyse. Il a également été le premier à le nommer "silicium" en référence à la silice, un composé minéral fréquemment trouvé dans la nature. Le silicium est devenu de plus en plus populaire avec la découverte de nouveaux usages au XXe siècle. À la fin des années 1940, le silicium a été utilisé pour créer des semi-conducteurs, ce qui a conduit à l'invention du transistor et à la création de l'industrie informatique. Dans les années 1960, le silicium a été utilisé pour créer des circuits intégrés et des puces électroniques, qui ont été.

Il existe trois isotopes naturels du silicium : ^{28}Si (92,18 %), ^{29}Si (4,71 %) et ^{30}Si (3,12 %). Il existe également des isotopes artificiels instables : ^{25}Si , ^{26}Si et ^{27}Si qui sont émetteurs β^+ , ainsi que ^{31}Si à ^{34}Si qui sont émetteurs β^- .

I.2.1 Le silicium dans la nature :

On obtient le silicium à partir de la silice que l'on trouve notamment dans le sable Figure (I. 1) et le quartz Figure (I. 1). La silice, dont le nom chimique est « dioxyde de silicium », est un assemblage d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène (SiO_2). Le raffinage du silicium consiste à séparer ces atomes dans un four, étape fortement consommatrice d'énergie. Elle permet d'obtenir du silicium liquide qualifié de « métallurgique »



Figure I.1 : Sable hollandais (grains 0.2 à 0.6 mm)



Figure I.2 : Quartz de la mine de la Gardette, Bourg d'Oisans, Isère, France.

I.2.2 Structure cristalline du silicium

Le Silicium (symbole Si, numéro atomique 14) constitué, sous forme de silice et de silicates, est un élément chimique de la famille des cristallogènes. Il possède de bonnes

propriétés électroniques. Ce sont ces quelques propriétés particulièrement remarquables des surfaces de silicium hydrogénées [1].

Le silicium cristallin présente une structure de type diamant (Figure 1.3). Les atomes de silicium occupent les positions d'un réseau cubique à faces centrées avec des atomes de silicium occupant un site tétraédrique sur deux de la maille [2]. Forme dérivée de la structure cubique faces centrées (CFC) est $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, avec un paramètre de maille de 0,543 nm. Chaque atome de silicium est entouré de quatre proches voisins avec lesquels il présente des liaisons de type covalent. En raison du caractère localisé de ces liaisons, le silicium est un matériau isolant, à l'état parfait, à 0°K [2].

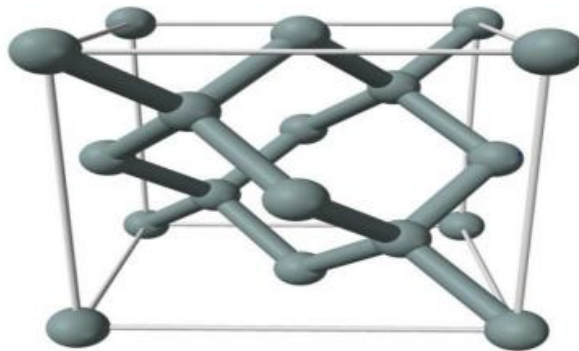


Figure I.3 : Structure cristallographique de silicium de type diamant.

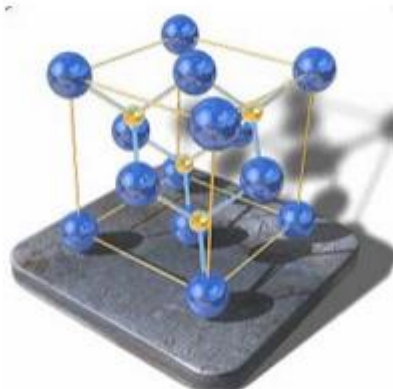


Figure I.4 : Le réseau cubique diamant CFC

Largement utilisé dans la fabrication des équipements photovoltaïques, représentant plus de 99% de ces dispositifs. Il existe différentes formes de siliciums utilisés, notamment le silicium monocristallin, le silicium poly cristallin et le silicium amorphe. Le silicium présente plusieurs avantages qui le rendent attrayant pour les applications photovoltaïques. Tout d'abord, il est abondant dans la croûte terrestre, ce qui en fait un matériau facilement accessible et économique.

De plus, il est non toxique, ce qui est essentiel pour la sécurité et l'impact environnemental des systèmes photovoltaïques. En plus de ses propriétés semi-conductrices, le silicium possède un oxyde naturel appelé SiO₂, connu sous le nom de dioxyde de silicium ou silice. Cet oxyde a de nombreuses applications en microélectronique et est souvent utilisé comme isolant ou comme couche de protection sur les surfaces de silicium [3].

Table (I.1) : Propriétés physiques et thermiques du silicium [4].

Propriété physique	Numéro atomique	Poids atomique (u.a)	Rayon atomique (nm)	Emissivité à 300 K	Densité à 293K (kg.m ⁻³)	Gap à 300K (eV)
		14	28,0855	0,117	0,58	2329
Propriétés thermique	Température °C		Chaleur spécifique (J kg ⁻¹ K ⁻¹)		Chaleur latente (kJ/kg)	
	Fusion	Ebullition	25°C	1414°C	Fusion	vaporisation
	1414	3265	700	1000	1800	13700

I.3. Le silicium comme semi-conducteur :

Le silicium est effectivement un matériau semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie électronique. Il possède des propriétés électriques qui lui permettent de conduire le courant électrique dans certaines conditions et de l'isoler dans d'autres.

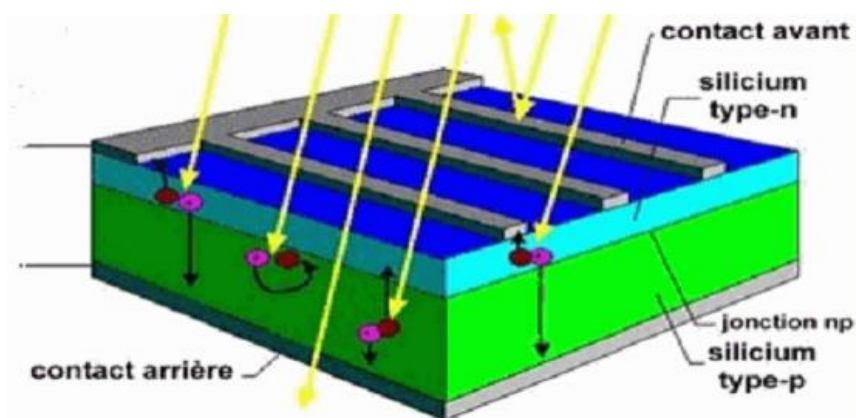


Figure I.5 : Mouvements électrons trous dans un matériau semi-conducteur [5].

1.4. Différents types de silicium

I.4.1 - Silicium monocristallin

Les panneaux solaires monocristallins sont plus chers que les panneaux solaires polycristallins, mais ils ont des rendements de conversion record en laboratoire, de l'ordre de 25% pour des cellules de 4cm² (Université de New South Wales, Australie) [6]. Le procédé de fabrication du silicium monocristallin est long et exigeant en énergie. Il existe deux méthodes par lesquelles il est possible d'obtenir du silicium monocristallin de qualité microélectronique. Le silicium obtenu sont appelés Cz. et FZ (Floating Zone) [7].

I.4.1.a. Caractéristiques

Silicium monocristallin de haute qualité avec une taille de grain supérieure à 10 cm [8], ce qui est important pour de nombreuses applications, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs et des cellules solaires. Est généralement obtenu par des procédés industriels tels que le tirage en creuset (méthode de Czochralski) ou la purification par fusion de zone (FZ). En effet, la structure cristallographique du silicium monocristallin (Figure 1.6) est une structure cubique diamant, qui est une forme particulière de la structure cristalline cubique à faces centrées (FCC). Dans cette structure, deux réseaux cubiques à faces centrées s'interpénètrent. Chaque atome de silicium dans l'un des réseaux est entouré par quatre atomes voisins équidistants de l'autre réseau, formant un arrangement tétraédrique. Cela signifie que chaque atome de silicium est lié à quatre atomes de silicium voisins, créant un motif tétraédrique tridimensionnel dans le réseau cristallin [9]. LA distance interatomique de silicium est 2.35 Å et un paramètre de maille $a=5.43 \text{ Å}$ [10]. La bande interdite de $E_g = 1.12 \text{ eV}$ à température ambiante, ce qui correspond à un gap indirect où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se produisent à des points différents dans la zone de Brillouin.

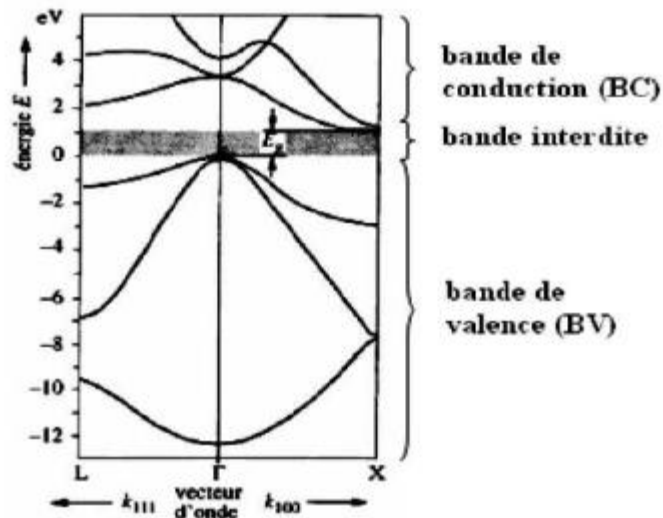


Figure I.6 : structure de bandes du silicium monocristallin [11]

I.4.1.b -Méthodes de fabrication

Le cristal de silicium employé dans l'industrie des semi-conducteurs est principalement élaboré en utilisant des techniques d'élaboration telles que la méthode Czochralski et la méthode de Fusion de zone.

- La méthode Czochralskie :

solide-liquide-vapeur. i (Figure 1.7) permet d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante.

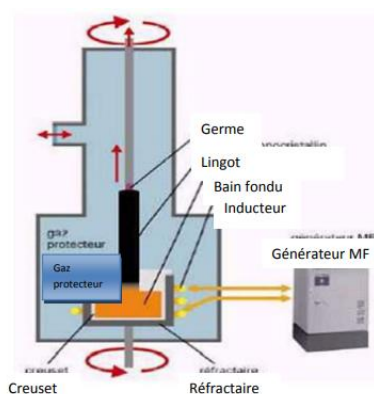


Figure I.7 : technique de tirage Czochralski [12]

Le germe en rotation est alors tiré lentement vers le haut pour permettre la cristallisation du silicium selon l'axe du germe. La méthode Czochralski (Cz) qui est une méthode de

croissance de cristaux utilisée pour produire des lingots de silicium monocristallin. Cette méthode est utilisée pour produire des lingots de silicium monocristallin (Figure 1.8) de grand diamètre ($> 10\text{cm}$) et d'une longueur considérable ($>1\text{m}$) [13]. La vitesse de tirage est continue et dépend du diamètre du lingot et varie entre 12 et 13 ms^{-1} . L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain 1. La contamination par l'oxygène à cause du creuset en silice est l'un des points faibles de la méthode Cz.



Figure I.8 : lingots de Si monocristallin [14]

- Méthode de la zone flottante (FZ) :

Cette méthode a été mise au point par KECK et GOLAY [15], par cette méthode nous pensons obtenir des diamètres jusqu'à 100mm. La méthode de la zone flottante, est une technique de purification du silicium qui permet de produire des barres de silicium monocristallin de haute qualité. Dans cette méthode, un lingot de silicium polycristallin est monté verticalement dans la chambre de croissance, sous vide ou sous atmosphère inerte. Le lingot est chauffé localement par induction jusqu'à ce qu'une étroite zone fondue soit formée. Ensuite, le lingot est lentement déplacé verticalement et tourné sur lui-même pour faire croître un cristal monocristallin à partir de la zone fondue. Cette méthode permet de résoudre les problèmes de contraintes et ceux qui résultent d'une haute réactivité des matériaux ou de contamination par les impuretés contenues dans le creuset. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour la fabrication de barreaux de silicium utilisés dans la production de dispositifs électroniques tels que les puces de circuits intégrés. Dans cette méthode, un

enroulement chauffant est utilisé pour créer une zone de fusion à l'extrémité d'un barreau de silicium poly-cristallin. Cette zone de fusion est maintenue stable entre les parties solides du barreau grâce à l'effet de capillarité, qui est la tendance des liquides à monter ou descendre dans de minuscules espaces en fonction de la tension superficielle. Selon la direction cristallographique voulue, suivant le schéma porté sur la (Figure 1.9).

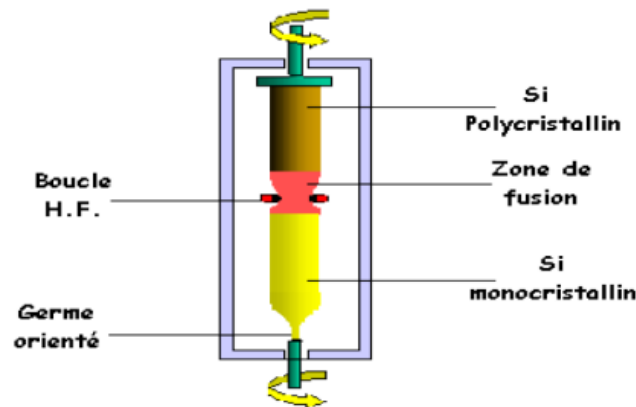


Figure I.9 : méthode de la zone flottante [16]

I.4.c. Les cellules monocristallines :

Les cellules solaires de type "Al-BSF" (aluminium back surface field) sont couramment utilisées. Cependant, une évolution vers des cellules de type "PERC" (passivated emitter and rear cell) permettra bientôt d'atteindre un rendement d'environ 23 %. Les cellules à hétérojonctions, quant à elles, promettent déjà un rendement de 26 % en laboratoire [17].

I.4.2. Silicium poly cristallin :

Le silicium poly-cristallin est un matériau utilisé dans la fabrication de cellules solaires, principalement en raison de son coût relativement faible par rapport au silicium monocristallin. Il est produit en faisant fondre du silicium puis en le laissant se solidifier rapidement, ce qui forme une structure cristalline avec de nombreux petits cristaux ou grains. Les rendements de conversion industriels pour les cellules solaires en silicium poly cristallin sont d'environ 16 à 17%. Cela signifie que ces cellules convertissent environ 16 à 17% de

l'énergie solaire incidente en électricité. Les grandes plaquettes de 1000 cm² sont couramment utilisées pour la fabrication de cellules solaires à grande échelle.

I.4.3 Le silicium amorphe

Le silicium amorphe est en effet un matériau avec une structure atomique désordonnée, non cristalline, ce qui lui confère une apparence vitreuse. Sa principale caractéristique est son coefficient d'absorption de la lumière, qui est environ 1000 fois supérieur à celui du silicium cristallin. Cela signifie qu'une fine couche de silicium amorphe d'une épaisseur de seulement 0,3 mm est capable d'absorber la majeure partie du spectre visible de la lumière.

Les rendements des cellules solaires en silicium amorphe sont relativement faibles, généralement de l'ordre de 5 à 6 %. Cela signifie que seule une petite fraction de l'énergie lumineuse capturée.

I.5. Généralités sur l'énergie photovoltaïque :

L'énergie photovoltaïque est une énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire grâce à des capteurs ou à des centrales solaires photovoltaïques. C'est une énergie renouvelable.

En 1839 Le scientifique français, Edmond Becquerel, fut le premier à découvrir l'effet photovoltaïque L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière et λ sa longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein le prix Nobel en 1905.

Cette relation met en évidence le caractère quantique de la lumière, où l'énergie est discrète et transportée par des particules individuelles. Albert Einstein a formulé cette théorie de la nature quantique de la lumière en 1905, ce qui lui a valu le prix Nobel de physique en 1921. Ses travaux sur l'effet photoélectrique ont jeté les bases de la mécanique quantique et ont contribué à la compréhension de la dualité onde-particule de la lumière.

En 1955, les chercheurs américains Chapin, Fuller, Pearson et Prince travaillant pour les laboratoires Bell Téléphone (aujourd'hui connus sous le nom d'Alcatel-Lucent Bell Labs) ont développé une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6%. Cette cellule photovoltaïque était basée sur le silicium et a marqué une avancée significative dans la conversion de l'énergie solaire en électricité. En 1958, trois ans après le développement de cette cellule photovoltaïque, le premier engin spatial alimenté par énergie photovoltaïque a été lancé dans l'espace. Il s'agissait du satellite Vanguard, qui utilisait des cellules solaires pour alimenter ses systèmes électriques à bord [18].

Le satellite Vanguard lancé par les Américains en 1959 n'était pas alimenté par des piles photovoltaïques. Le satellite Vanguard était propulsé par des batteries chimiques classiques, et non par des panneaux solaires.

La première maison avec une installation photovoltaïque a été mise en place en 1973 à l'université de Delaware aux États-Unis d'Amérique. Cette installation a marqué le début de l'utilisation de l'énergie solaire à des fins résidentielles. En ce qui concerne la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque, elle a parcouru 4000 kilomètres en Australie en 1983. Cela a été une étape importante dans le développement des technologies solaires pour les véhicules

En ce qui concerne le rendement des panneaux photovoltaïques, il est effectivement d'environ 20% en moyenne. Cela signifie que ces panneaux sont capables de convertir environ 20% de l'énergie solaire incidente en électricité [19].

I.5.1. L'effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est le processus par lequel la lumière est directement convertie en électricité. Lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière, les photons d'énergie suffisante peuvent être absorbés par le matériau. L'énergie des photons est transférée aux électrons du matériau lors de collisions. Plus précisément, lorsqu'un photon d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite (gap énergétique) du matériau est absorbé, il transfère son énergie à un électron dans le matériau semi-conducteur. Cela permet à l'électron de surmonter l'énergie de la bande interdite et de passer de la bande de valence (la bande

d'énergie occupée par les électrons) à la bande de conduction (la bande d'énergie accessible aux électrons pour se déplacer librement) [20].

I.5.2 La cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques ou plaques solaires sont en effet des dispositifs optoélectroniques qui convertissent directement la lumière solaire en électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Cette découverte a été réalisée par Edmond Becquerel en 1839 [21]. Les cellules photovoltaïques sont fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs, qui possèdent des propriétés intermédiaires entre les conducteurs et les isolants.

Le fonctionnement d'une photopile, également connue sous le nom de cellule solaire, repose sur les propriétés électroniques du silicium dopé. Le dopage consiste à introduire délibérément des impuretés dans un matériau cristallin, comme le silicium, pour modifier ses propriétés électriques. Lorsque des atomes étrangers en petit nombre sont substitués dans le réseau cristallin du silicium, cela crée des déséquilibres dans la structure électronique du matériau. Les deux types de dopage couramment utilisés sont le dopage de type N et le dopage de type P, qui introduisent respectivement des électrons libres en excès et des trous (déficits d'électrons) dans le matériau dopé. Dans le cas du dopage de type N, on substitue des atomes d'impuretés ayant plus d'électrons que le silicium, comme le phosphore, dans le réseau cristallin. Les atomes de phosphore ont cinq électrons de valence, alors que le silicium en a quatre. Le cinquième électron du phosphore est relativement libre et mobile, ce qui crée des électrons libres en excès dans le matériau dopé au phosphore. Ces électrons libres contribuent à la conduction électrique du matériau [22].

I.6. Le silicium et le photovoltaïque :

La filière silicium représente actuellement 99% du marché des modules photovoltaïques (Figure 1.11).

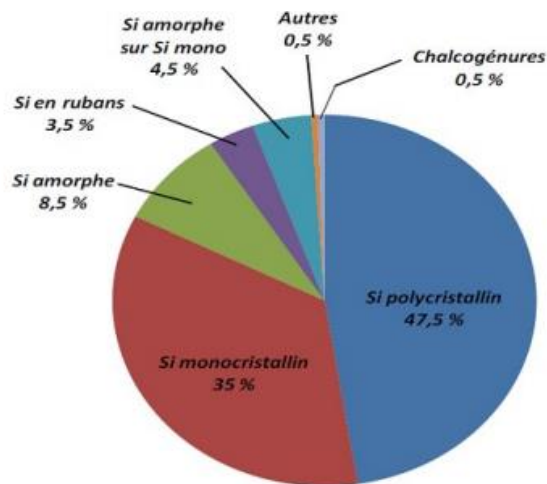


Figure I.10 Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque [23].

I.7. Utilisations et applications :

- Les cellules solaires :

Les cellules solaires sont des dispositifs qui convertissent la lumière du soleil en électricité. Elles ont des applications variées, allant des calculatrices et montre-bracelet aux tuiles solaires intégrées dans les bâtiments. Les cellules solaires sont également utilisées pour alimenter des bornes téléphoniques, des refuges de montagne, des abribus, des réverbères et des balises de bateaux de manière autonome. Ces cellules sont généralement fabriquées à partir de petits disques en silicium.

- Les puces électroniques :

Les cristaux de silicium sont utilisés pour fabriquer du matériel micro-électronique. Pour créer une puce, un cristal de silicium très pur est découpé en fines plaques. Des procédés physiques et chimiques permettent d'assembler de petits composants sur ces plaques ultra-

minces, formant ainsi des lignes très étroites, d'environ 0,1 micromètre (μm) ou 1/100 000ème de centimètre. Ces puces électroniques, de la taille d'un ongle, sont essentielles pour recevoir des signaux radio et TV, ainsi que pour la reproduction précise des enregistreurs de cassettes et de vidéo. Elles jouent également un rôle de copilote dans les trains à grande vitesse et les avions à réaction, contrôlent les émissions des moteurs et les capteurs des airbags.

- Composants mécaniques :

Le silicium pur présente une grande résistance mécanique, ce qui le rend adapté à la fabrication de petites pièces pour des micros mécanismes et même de ressorts spiraux pour des montres mécaniques haut de gamme.

- Alliages aluminium-silicium :

Le silicium est principalement utilisé comme élément d'alliage avec l'aluminium, formant ainsi des alliages aluminium-silicium (AS ou série 40000 selon la norme NF EN 1780-1). Ces alliages, également appelés "saluions", sont largement utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique pour la fabrication de pièces moulées telles que les jantes en alliage et les éléments de moteurs électriques embarqués. Les alliages aluminium-silicium représentent environ 55 % de la consommation mondiale de silicium. L'Alpax est l'alliage le plus connu de cette famille, caractérisé par une composition proche de l'eutectique avec environ 13 % en poids de silicium.

- Micro et nanostructure :

Du fait de la performance des procédés de gravure et de formation de forme avec le silicium, le silicium est utilisé pour :

- la formation de silicium nano poreux pour dissocier l'hydrogène de l'oxygène de molécule d'eau dans les piles à combustibles.

- la formation de nano pics sur une surface de silicium par Gravure Ionique Réactive (RIE) en vue de relier des puces de semi-conducteur.

I. Références :

- [1]- Anne Faucheux, Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour la microélectronique, Matériaux. Ecole polytechnique X, 2005, page 27,22.
- [2]- Damien Aureau. Interface silicium/couche organique : Maitrise des propriétés et fonctionnalisation. Engineering Sciences [physics]. Ecole Polytechnique X, 2008, page 17, 38, 164.
- [3] Hadjab Moufdi, "développement des performances d'un système photovoltaïque", mémoire de magister, université Djilali liabes sidi belabbes, 2011.
- [4] M. Rafik Benrabbah, "développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque -dépôt de couches minces épitaxiales de silicium par pecvd -mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1414°C) par libs", écoles doctorales génie des procédés et technologies avancées & sciences mécanique acoustique, électronique & robotique de paris, université pierre et marie curie, 2015.
- [5] Doumane Radhia, "modélisation du vieillissement d'une cellule photovoltaïque au silicium et de ses matériaux d'encapsulation", thèse de doctorat, université M'Hamed bougera Boumerdes, 2018.
- [6] R. Hill, Clean electricity from photovoltaics, Series on Photoconversion of Solar Energy, Vol 1, London, 2001. Références bibliographiques 71
- [7] Y. Kawazoe, Crystal Growth of Si for Solar Cells, Tohoku University, Japan, 2009
- [8]. B.Loic, thèse doctorat « cellules photovoltaïques organiques souples à grandes surfaces », université bordeaux 1, (2008).
- [9]. Henry Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques, 6ème Edition, DUNOD, 2009
- [10]. Mme Benahmed Benabdallah Nadia. Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe-URMER -Juillet 2006.
- [11]. E. H. Rhoderick et R. H. Williams, "Metal-Semiconductor Contacts». 2ème édition. Oxford University Press, USA, sept. 1988.
- [12]. S.gall, « semiconductors for solar cell applications », progression materiel science, (1991), 205-418
- [13]. Amal Nadri. Modélisation de la microstructure des grains dans le silicium multicristallin pour le photovoltaïque. Université de grenoble, 2012.

- [14]. Mme Benahmed Benabdallah Nadia, propriétés physiques des semi-conducteurs (si monocristallin et ge) et simulation des cellules solaires à base de si et sige-urmer -juillet 2006.
- [15]. Aberlea. G. Fabrication and characterization of crystalline silicon thin-filmmaterials for solar cells. Thin solid films, 2006, vol. 511-512, pp. 26 – 34
- [16]. mysmae. Hexabyt.tn.
- [17] Birchall, J. D. (1990) The role of silicon in biology. Chemistry in Britain: 141- 144
- [18]. Zabardjade SAID BACAR, Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe, universite paris sud, page 12.
- [19] <http://www.energie-photovoltaïque-et-solaire.com/historique.html>
- [20] A. Labouret, M. Viloz, Energie solaire photovoltaïque, 3 ème édition, Dunod Paris, 2006.
- [21] O.BENSEDDIK, F. DJALLOUD. Etude et optimisation du fonctionnement d'un système photovoltaïque. Université d'Ouargla. Mémoire de master. (2012)
- [22] B. Wafa, « Modélisation et simulation d'un système photovoltaïque adapté par une commande MPPT ». Université d'Ouargla. Mémoire de master. (2012)
- [23].MELOUKI Mohamed. Mémoire Magister « Réalisation et caractérisation des couches minces SnO₂, TiO₂ pour cellules solaires de type Gratzel ».Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF -2012.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction :

Notre méthode de travail est basée sur la mécanique quantique. Ce qui nous oblige à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe (à n corps).

La résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit les propriétés des composants, nécessite souvent des approximations pour simplifier les calculs, ceci a été souligné par Paul Dirac [1]. La complexité des composants réels a provoqué la difficulté de la solution de l'équation de Schrödinger de manière exacte [2]. Plusieurs décennies plus tard, les physiciens P. Hohenberg [2], W. Kohn et L. Sham [3] ont fait développer une méthode nommée par **la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**. Cette théorie repose sur la notion que l'Hamiltonien d'un système quantique peut être exprimé comme une fonctionnelle de la densité électronique du système. C'est-à-dire que cette théorie permet de résoudre l'équation de Schrödinger par l'utilisation de la densité électronique comme variable, ce qui facilite les techniques et les formalismes des calculs.

II. 2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Est une théorie largement utilisée pour explorer les caractéristiques des composants. Cette théorie a été développée par Walter Kohn et Pierre Hohenberg dans les années 1960, ceci a donné et a valu à Walter Kohn le prix Nobel de chimie en 1998. [4]

La théorie de la DFT a été initialement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste, en utilisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'approximation de Born-Oppenheimer est également couramment utilisée, ce qui suppose une séparation entre les mouvements électroniques et noyaux dans un système moléculaire. L'idée de la DFT remonte principalement aux travaux de Thomas [12] et Fermi [13] à la fin des années 1930, qui ont suggéré que les fonctions d'ondes peuvent être exprimées en fonctionnelles de la densité électronique. La théorie de la densité fonctionnelle est l'approche clé utilisée pour calculer ces propriétés en minimisant l'énergie totale du système en fonction de la densité électronique.

La DFT a donné une naissance de nouveau à l'équation de Schrödinger, cette dernière exprime un formalisme fondamental en physique quantique décrivant les états quantiques des électrons. Elle a été formulée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925[1].

L'équation de Schrödinger pour un composant

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

Où H est l'opérateur l'Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde des électrons et E représente la valeur propre de l'Hamiltonien, c-à-d l'énergie totale du solide.

$$H\psi (r_i, R_\alpha) = E\psi (r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

Où : r_i , ($i = 1, 2, \dots, N$) représente les coordonnées des électrons et R_α , ($1, 2, \dots, n$) celles des noyaux, H est l'opérateur Hamiltonien du système ($n + N$) et s'écrit comme suit :

$$H = T_e + V_{ee} (r) + V_{en} (r, R) + T_n + V_{nn} (R) \quad (\text{II.3})$$

Avec

- ✓ T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.
- ✓ V_{ee} : terme d'interaction électrons-électrons.
- ✓ V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- ✓ T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- ✓ V_{nn} : terme d'interaction noyaux-noyaux.
- ✓ r_i : vecteur des $3N$ positions électroniques.
- ✓ R_α : vecteur des $3n$ positions des noyaux.

Pour certains systèmes très simples, il est possible de trouver des solutions analytiques exactes à ces équations. Par exemple, l'atome d'hydrogène peut être résolu de manière analytique en utilisant l'équation de Schrödinger, ce qui permet d'obtenir les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde correspondantes. Cependant, dès que l'on considère des systèmes avec plusieurs électrons ou des interactions plus complexes, les équations deviennent in-traitables et il est souvent impossible de trouver des solutions exactes [5].

L'état de système est complètement déterminé par sa fonction d'onde $\psi (r_i, R_\alpha)$. Le carré du module de cette fonction définit la distribution des probabilités de trouver un électron à la position r_i à un instant donné ; par définition, la fonction d'onde doit vérifier la condition de normalisation suivante [5].:

$$\int |\psi(r_i, R_\alpha)|^2 dr = 1 \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution temporelle d'une fonction d'onde, qui représente l'état quantique d'un système physique. L'équation de Schrödinger la plus générale est donnée par [5]:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (\text{II.5})$$

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, étant la constante de Planck. On associe à une fonction d'onde son énergie E selon le produit hermitien défini par H :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.6})$$

L'opérateur Hamiltonien (H) est l'opérateur qui représente l'énergie totale du système dans l'équation de Schrödinger. Il est hermitien, ce qui signifie que son opérateur adjoint est égal à lui-même. Cela implique que les états propres de l'opérateur Hamiltonien forment un ensemble complet et orthogonal.

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (\text{II.7})$$

L'état fondamental d'un système est en effet l'état d'énergie la plus basse possible. Il s'agit de l'état dans lequel le système est le plus stable et où ses particules ou ses constituants sont dans leur configuration la plus basse en énergie. L'énergie de l'état fondamental est souvent notée ε_0 .

La valeur moyenne de l'énergie d'un état est supérieure ou égale à l'énergie propre de l'état fondamental. Elle dépend des conditions thermodynamiques et des propriétés spécifiques du système considéré.

$$\varepsilon[\Psi] \geq \varepsilon_0 \quad (\text{II.8})$$

II. 3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Born et Oppenheimer ont été négligé le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est justifiée par la grande différence de masse entre les masses des noyaux et celle des électrons. Par conséquent, dans un premier temps, En négligeant l'énergie cinétique des noyaux, on peut considérer l'énergie potentielle comme une constante. Cette constante

peut être choisie comme la nouvelle origine des énergies, ce qui facilite les calculs et les analyses [6]. C.à.d. que les électrons se meuvent dans un champ électrostatique créé par les noyaux fixes, on peut obtenir des solutions approximatives pour les propriétés électroniques des systèmes atomiques ou moléculaires[7]. On peut exprimer l'Hamiltonien électronique comme suit :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.10})$$

Avec Ψ_e et E_e : L'état propre et l'énergie propre du système de N électrons.

Bien que la résolution exacte de cette équation quantique (1.1) pour les systèmes à plusieurs électrons soit difficile, les techniques ab-initio permettent d'obtenir une estimation de l'état fondamental et de l'énergie associée en utilisant des méthodes de minimisation d'énergie. Ces techniques sont essentielles pour résoudre l'équation (1.1) des systèmes complexes [7].

II. 4. Approximation de Hartree :

La résolution exacte de l'équation (1.1) pour un grand nombre de particules soit difficile, L'approche du champ moyen c'est une technique de calculs qui permet de réduire le problème à une seule particule $\Psi_i(\vec{r}_i)$ comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II.11})$$

Donc :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \prod_{i=1}^{Ne} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

L'équation de Schrödinger pour chaque électron devient une équation indépendante, appelée équation de Hartree. Chaque électron se déplace dans le potentiel moyen généré par la densité de charge totale du système, qui est déterminée par la distribution des autres électrons. L'équation de Hartree, écrit sous la forme [8] :

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.13})$$

Où l'Hamiltonien h_i à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Les interactions noyaux -noyaux et celle des autres électrons-noyaux dans le système est comme suit [8] :

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.15})$$

$V_i(\vec{r})$ Le potentiel de Hartree approxime cette interaction en supposant que chaque électron se déplace dans un potentiel moyen créé par tous les autres électrons [12].

II. 5. Approximation de Hartree-fock :

Les solutions de l'Hamiltonien présentées par Hartree ne respectaient pas le principe d'exclusion de Pauli en raison de leur absence d'antisymétrie par rapport à l'échange de deux électrons [8]. Cependant, des développements ultérieurs, tels que la théorie de Hartree-Fock, ont permis de prendre en compte correctement l'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques. Ils prirent la fonction d'onde à la forme d'un produit des fonctions d'ondes des électrons et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit [9] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \Pi \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.16})$$

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

La théorie de la DFT a été initialement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste, en utilisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'approximation de Born-Oppenheimer est également couramment utilisée, ce qui suppose une séparation entre les mouvements électroniques et nucléaires dans un système moléculaire. L'idée de la DFT remonte principalement aux travaux de Thomas [10] et Fermi [11] à la fin des années 1930, qui ont suggéré que les propriétés électroniques peuvent être exprimées en termes de fonctionnelles de la densité électronique. , les propriétés électroniques des systèmes peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique ρ , qui fournissent une description mathématique de la répartition des électrons dans l'espace tridimensionnel. La théorie de la densité fonctionnelle est l'approche clé

utilisée pour calculer ces propriétés en minimisant l'énergie totale du système par rapport à la densité électronique.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une quantité définie comme la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en un point donné de l'espace, représenté par le vecteur de position \mathbf{r} . Ce théorème a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui ont reçu le prix Nobel de chimie en 1998 pour leur travail dans le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) [12].

$$E = E(\rho)$$

II. 6.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité électronique de l'état fondamental d'un système quantique contient toute l'information nécessaire sur les propriétés du système [13].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.17})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $E[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn [13], avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn énonce que pour un système d'électrons dans un potentiel externe fixé, l'énergie totale du système ainsi que la densité de charge sont entièrement déterminées par la densité électronique [13].

II. 6. b. Les équations de Kohn-Sham :

Pour les systèmes électroniques, il est souvent nécessaire de déterminer les fonctions d'ondes qui minimisent l'énergie totale du système, ce qui nécessite une approche légèrement différente ou l'Hamiltonien est donné comme suit [12] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron i

$V_{ion}(\vec{r})$: Représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \quad (\text{II.21})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.22})$$

Alors les équations de Kohn-Sham (K-S) s'écrivent sous la forme [12] :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \nabla_{eff} \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Donc la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons est donnée par l'équation suivante :

$$\nabla_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Solution de l'équation de Kohn-Sham donne les expressions dans Les orbitales des (K-S) est :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

$\phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base et C_{ij} : Les coefficients de développement.

L'équation (1.25) est utilisée pour déterminer les coefficients des orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale du système. Elle est obtenue en diagonalisant la matrice Hamiltonienne comme suit [17] :

$$(H - \phi_i S) C_{ij} = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$H_{ij} = \int dv \phi_j H \phi_i \quad (\text{II.27})$$

II. 7. Formalisme Energie D'échange et de corrélation

L'énergie d'échange-corrélation, nécessite une certaine approximation pour que cette méthode soit calculable. Une approximation simple et bonne est l'approximation de densité locale (LDA), qui est basée sur l'énergie d'échange-corrélation connue du gaz d'électrons uniforme (Hedin et Lundqvist, 1971 ; Ceperley et Alder, 1980 ; Lundqvist et March, 1983). Des représentations analytiques ont été réalisées par plusieurs chercheurs (Hedin et Lundqvist, 1971 ; Ceperley et Alder, 1980 ; von Barth et Hedin, 1972 ; Vosko et al. 1980 ; Perdew et Wang, 1992). L'approximation de la densité locale suppose que la densité de charge varie lentement à l'échelle atomique (c'est-à-dire que chaque région d'une molécule ressemble en fait à un gaz d'électrons uniforme). L'Approximation LDA (Local Density Approximation) est souvent utilisée en physique des matériaux et en chimie pour étudier les propriétés physiques des systèmes. Elle est basée sur l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation, qui est une contribution à l'énergie totale d'un système due aux interactions entre les électrons, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ s'écrit [14] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II.28})$$

Où $\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho)dr$ représenter le potentiel d'échange-corrélation correspondant à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$ est généralement noté $V_{XC}[\rho]$. Il représente l'effet global de l'échange et de la corrélation électronique sur le système. Le potentiel d'échange corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (1.29)$$

La fonction $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{II.30})$$

Dans l'approche de la LDA, on fait l'hypothèse que l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène peut être obtenue en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans de petites régions infinitésimales [15].

Effectivement, les résultats provenant d'un calcul LDA (Local Densité Approximation) sont souvent adéquats pour de nombreux systèmes, mais l'approximation du gradient

généralisé, GGA (Generalized Gradient Approximation), donne généralement de meilleurs résultats en ce qui concerne les énergies de cohésion et les paramètres de mail l'approximation du gradient généralisé, telle que le GGA, améliore la description des propriétés électroniques et structurales des matériaux en prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique par l'introduction de termes dépendant du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation[16]. Cela permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les énergies de cohésion et les paramètres de maille. L'énergie d'échange -corrélation en GGA s'écrit de la manière suivante [17].

$$E_{XC}^{GGA} = \int F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \overline{d\vec{r}} \quad (\text{II.31})$$

Ou E_{XC} une fonctionnelle de la densité locale et du gradient de la densité locale[18]

II Références :

- [1] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, Van derWaals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 22–25.
- [2] H. Kwee, S. Zhang, H. Krakauer, Finite-size correction in many-body electronic structure calculations, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 1–4
- [3] H. Kwee, S. Zhang, H. Krakauer, Many-body dispersion interactions in molecular crystal polymorphisme, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 6629–6632.
- [4]-Florent Tournus Etude du dopage de matériaux covalents nanostructures l'université Claude Bernard Lyon 2003.
- [5] F.saad Saoud,thèse de doctorat,à université Farhat Abbas-Sétif(2010).
- [6] M.Born and J.R.Oppenheimer, *Ann.Phys.*87, (1427)457.
- [7] Ouled Ali Mohamed, mémoire de magister,à Écoulé Normale Supérieure de l'enseignement Technologique d'Oran.
- [8] V.A.Fock, *Z.Phys.* 15 (1930)126.
- [9] I.Hernández Calderon,New York.(2002) 113-170.
- [10] L.H.Thomas, *Proc.Camb.Phil.Soc.*23 (1927) 542.
- [11] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928) 140.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [13] Hohenberg, P. ; Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B*, **136**, 864-871 (1964).
- [14] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [15] D. M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [16] Jihane Souhabi, thèse de doctorat, à l'université de Paul Verlaine – Metz(2010).

[17] Ayoub Nassour. Thèse de doctorat, à l'université de Paul Verlaine - Metz(2008). [28]

[18] Anouar Benali, thèse de doctorat, à Université de Toulouse (2010).

Chapitre III

Méthode du Pseudo-Potentiel

III.1. Introduction:

Fermi c'est le premier qui introduit la technique de pseudo-potentiel en 1934 pour étudier les niveaux atomiques observés. Après Helmand [2] a été proposée une approximation du pseudo-potentiel.

A partir les années cinquante les activités commencèrent à s'accélère et l'état du solide en matière condensée continua à se développer avec une évaluation rapide jusqu'à présent. Mais la technique du pseudo-potentiel a été utilisé pour les calculs de la relation de dispersion $E(K)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques, ceci n'est que vers 1958 [1].

Ainsi, le théorème d'annulation de phyllips-kheinman [3]. Qui ont été prouvé que les électrons de valence présentent expérimentalement un potentiel répulsif lorsqu'ils ces électrons en dehors du cœur (moins liés aux noyaux).

III. 2. Théorème de Bloch :

En 1928, Felix Bloch [4] a utilisé les propriétés symétriques des monocristaux pour explorer le formalisme des fonctions d'onde. Ce formalisme est nommé par le théorème de Bloch qui indique que chaque fonction d'onde dans un solide périodique, peut être écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})$, ayant la périodicité du réseau de Bravais[5], c'est-à-dire on peut écrire :

$$\psi_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = u_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.1)$$

Avec

$$u_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = u_i(\mathbf{r}^{\rightarrow} + \mathbf{R}^{\rightarrow}) \quad (1.2)$$

\mathbf{K} : c'est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct. Pour la fonction $u_i(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \sum_G C_{IG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (1.3)$$

Où \mathbf{G}^{\rightarrow} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier). En remplaçant $u_i(\mathbf{r}^{\rightarrow})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes plane.

$$\psi(\mathbf{r}^{\rightarrow}) = \sum_G C_{i,G+\vec{K}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \quad (1.4)$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points k déterminés par les conditions aux limites. Le nombre fini d'électrons dans le solide a été pris en compte par un nombre infini de points k , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point k . Les états occupés à chaque point k contribuent dans le calcul de la densité $n(\mathbf{r})$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points k , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers $n(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$, E [6].

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points k identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace k par une fonction d'onde en un seul point k . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie totale du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points k [7].

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux k dans la zone de Brillouin. Suite à l'insuffisance de points k , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points k [8].

III. 3. Une base d'onde plane :

En physique de la matière condensée, le théorème de Bloch a eu pu de décrire les propriétés des électrons dans un cristal périodique. Selon ce théorème, la fonction d'onde d'un électron dans un cristal peut être représentée par une combinaison linéaire d'ondes planes de la forme $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$, où \mathbf{k} est le vecteur d'onde et \mathbf{r} est le vecteur de position de l'électron dans le réseau direct. En utilisant une base discrète d'ondes planes, on peut approximer la fonction d'onde en chaque point k par une somme finie de termes. En principe, pour représenter précisément la fonction d'onde, on aurait besoin d'un grand nombre d'ondes planes [5]. Cependant, il y a une propriété intéressante dans le théorème de Bloch qui permet de simplifier cette représentation. Les coefficients C_i , $+G$ associés aux ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m}|K + G|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique. Ici, \hbar est la constante de Planck et m est la masse de l'électron. G est un vecteur de la réciproque du réseau cristallin. Cela signifie que pour représenter la fonction d'onde de manière précise, on peut négliger les termes avec de grandes énergies cinétiques et se concentrer sur les termes avec de petites énergies cinétiques. Cette approximation est justifiée par le fait que les coefficients

correspondants à ces termes sont plus importants, ce qui permet de réduire le nombre total de termes nécessaires pour décrire la fonction d'onde. En pratique, cette approximation est souvent utilisée dans les calculs et les simulations numériques pour simplifier la représentation des fonctions d'onde dans les matériaux cristallins. Cela permet de réduire considérablement la taille des bases de données et d'accélérer les calculs, tout en conservant une précision raisonnable dans la description des propriétés électroniques des matériaux [9].

La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d'énergie Cut off détermine le degré d'exactitude du calcul. Autres avantages des ondes planes :

- ✓ Il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- ✓ La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes.

III. 4. L'approximation du cœur gelé :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique.

Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [10]. Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [9,10].

III. 5. Technique du pseudo-potentiel :

La technique du pseudo-potentiel fut introduite par Fermi en 1939 [11] pour étudier les états atomiques des couches minces avec l'approche de Hartree-Fock afin de déterminer les orbitales de valence des molécules de méthane, éthylène et acétylène aux leurs états fondamentaux. Durant l'année suivante, Hellman [12] proposa cette technique, pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des matériaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Philips et Kleinman en 1959 [13]. Elle utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur. L'effet d'orthogonalité est incluse dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudo-potentiel [12].

La DFT " Density Functional Theory" est un théorème puissant traitant le problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la projection des fonctions d'ondes et la résolution de l'équation de Schrödinger par l'approximation de Kohn-Sham [14].

Les électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons du « cœur », extrêmement localisés, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham [14]. L'approximation du pseudo potentiel consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur.

D'après la technique du pseudo-potentiel, les fonctions d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi(r)$ (figure II.1). L'égalité $\Psi(r) = \Psi(\mathbf{r})$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c (rayon critique) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisse [15].

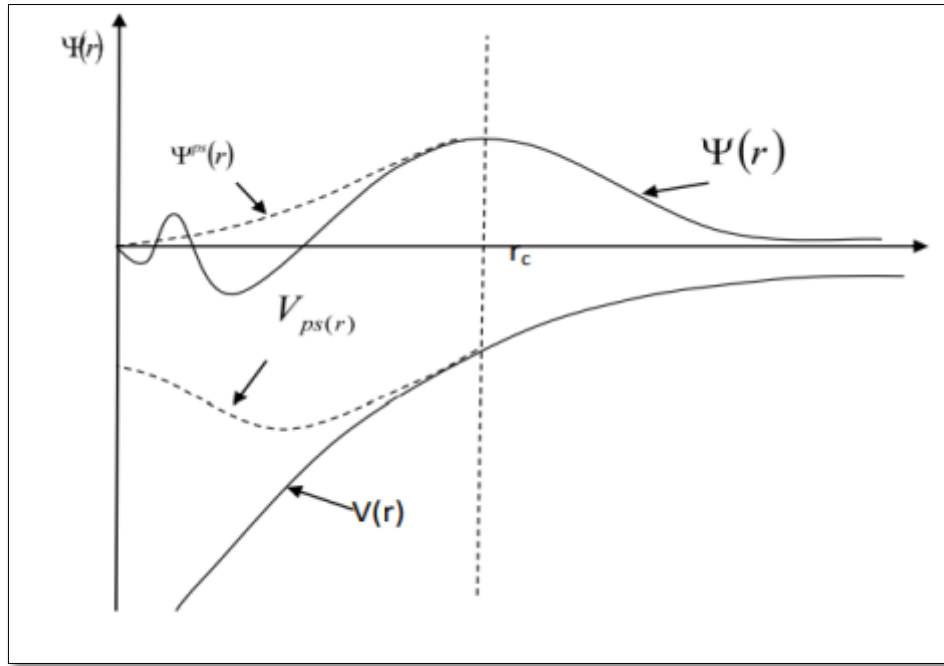


Figure 1:1 : Pseudo-fonction et pseudo potentiel [16]

III. 6. Conclusion :

L'idée centrale de la théorie de pseudo potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, moléculaire, cristal) sans avoir à calculer les états de cœur qui ne sont pas nécessaire pour la description des propriétés physique chaque fonction d'onde représentant un état réel de valence est remplacé par pseudo fonction d'onde que :

- a- Coïncide avec la fonction d'onde réelle au déjà cœur.
- b- Se prolonge à l'intérieur du cœur sans oscillation et de la manière la plus possible.

Ces pseudo fonction d'onde offrent l'avantage d'être représentées, considérablement les calculs par un nombre très réduit d'onde planes et cela réduirait considérablement les calculs numériques quand on calculera la structure électronique des cristaux.

III. Références :

- [1] W. H. Bragg and J. A. Darbyshire, *J. Meteorol.* **6**, 238 (1954).
- [2] H. Hellman, W. Kassatotschkin, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **5**, 23 (1936).
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, (1959) 287.
- [4] C. Fong and M. Schlüter, « Electronic structure of some layer compounds, » in *Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures*, ed: Springer, pp. 145-315, (1979).
- [5] C. KITTEL. *Introduction to solid-state physics.* (2005)
- [6] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B.* (1990).
- [7] X.L. Xua, S.P. Luan, J.S. Chena, Z. Suna, B.K. Taya, J.W. Chaib, *Materials Science in Semiconductor Processing* **4**, (2001) .
- [8] S. Raoux, *Phase Change Materials Science and Applications*, Springer, USA, (2009).
- [9] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846-851, (1937).
- [10] J.C. Slater, *Volume 2, Ch. 8*, (1965).
- [11] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169-1177, (1940).
- [12] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846-851, (1937).
- [13] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060-3083, (1975).
- [14] W. Khon, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140A** 1133 (1965).
- [15] Paul Sand Moussounda, thèse de doctorat, à l'Université Louis Pasteur (strasbourg I) (2006).
- [16] M.C. Payne, et al, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* (1992).

Chapitre IV

Résultats Et discussions

IV. 1. Introduction :

Ce travail consiste à étudier les propriétés physiques du Silicium par la méthode théorique nommée par la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT** : Density Functional Theory), cette théorie est une approche quantique pour décrire les propriétés physiques des systèmes. La DFT résout l'équation de Schrödinger pour les électrons en termes de densité électronique plutôt que d'onde électronique. Cela permet d'obtenir des résultats précis tout en réduisant considérablement la complexité des calculs par rapport à d'autres méthodes ab initio plus coûteuses. La simulation est faite par un numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et al. [1,2]

CASTEP utilise le formalisme des orbitales de Kohn-Sham, basé sur l'échantillonnage de la zone de Brillouin [3]. Cette technique consiste à diviser la première zone de Brillouin en une grille régulière de points-k, où chaque point représente un état électronique. Lorsque les propriétés sont calculées pour un point-k donné, la symétrie est utilisée pour reproduire les mêmes propriétés pour les autres points symétriques. Ainsi, on obtient une représentation échantillonnée de la zone de Brillouin avec un nombre réduit de points afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié deux algorithmes SCF (Self-Consistent Field) disponibles dans le code CASTEP [4, 5].

Le fonctionnelle d'échange et de corrélation, dans l'approche de la densité locale (LDA) développée par Ceperly et Alder [6], elle est approximée en se basant sur les propriétés locales de la densité électronique. Cette approche permet de simplifier le calcul en considérant uniquement les informations locales plutôt que l'ensemble du système électronique. De plus, la fonctionnelle d'échange et corrélation est paramétrée analytiquement par Perdew et Zunger (CA-PZ) [7].

L'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [8], cette technique permet de calculer de manière plus précise l'énergie et les forces électroniques dans un matériau. Dans le cadre de cette approximation, le traitement de l'interaction électron-ion est effectué à l'aide de pseudo potentiel ultra-soft de Vanderbilt [9].

IV. 2. Les propriétés structurales :

Dans nos calculs nous avons utilisé CASTEP, ceci est un programme spécialisé en science des matériaux à l'état solide qui utilise les principes de la mécanique quantique. La méthode du pseudo-potentiel à ondes planes de la théorie fonctionnelle de la densité, permettant la réalisation de calculs de mécanique quantique de premier principe pour étudier les caractéristiques des matériaux [10].

Les technique de calculs qu'on a utilisée dans nos calculs est les pseudo-potentiels ultradoux «**Ultrasoft pseudopotentials**» (**USP**), ces ont été introduits par Vanderbilt (1990) afin de permettre aux calculs d'être effectués avec l'énergie de coupure la plus faible possible pour l'ensemble de base des ondes planes [11].

Pour mettre en évidence l'échange d'énergie et la corrélation entre les électrons du système électronique, c-à-d on a tient compte deux formalismes de la fonctionnelle de corrélation d'échange locale, **LDA** [12] et Les fonctionnelles de corrélation d'échange corrigées du gradient (**gradient-corrected exchange-correlation functionals**), **GGA**.

Nous avons choisi Les fonctionnelles de corrélation d'échange corrigées du gradient (**gradient-corrected exchange-correlation functionals**), **GGA**, et un ensemble de fonctionnelles non locales pour les calculs d'énergie totale auto-cohérents. Nous avons choisi la fonctionnelle la plus récente, **PBEsol**, a été développée spécifiquement pour améliorer la description de l'échange dans les solides, résultant en de meilleures structures et énergétiques pour les solides densément tassés et leurs surfaces [13].

Notre travail consiste à explorer l'effet de pression sur les propriétés structurales telles que : les paramètres de la maille, l'énergie totale, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 du Silicium. La première étape de l'étude de la structure du silicium est l'optimisation de sa structure cristalline, qui implique l'analyse de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour déterminer les paramètres d'équilibre tels que le paramètre de maille, le volume, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0 . Ces paramètres sont essentiels pour comprendre les propriétés structurales et mécaniques du silicium L'équation d'état de Murnaghan [14] est une équation utilisée pour décrire la relation entre le volume d'un matériau et son énergie totale. Elle est souvent utilisée pour modéliser le comportement de la matière sous différentes conditions de pression. L'équation d'état de Murnaghan [14] est donnée par :

$$E(V)-E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0-1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0-1} \quad (\text{IV.1})$$

$E(V)$: est l'énergie totale à un volume V_0 donné,

E_0 : Est l'énergie d'équilibre à volume d'équilibre,

B_0 : Est le module de compressibilité volumétrique à volume d'équilibre,

B_0' : Est la dérivée du module de compressibilité volumétrique par rapport à la pression à volume d'équilibre

V_0 : est le volume d'équilibre du matériau.

Pour déterminer le paramètre de maille à l'équilibre, vous pouvez ajuster la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan en utilisant une méthode de minimisation des moindres carrés ou une autre méthode d'ajustement de courbe. En ajustant les paramètres B_0 , B_0' , E_0 et V_0 , vous pouvez trouver les valeurs qui minimisent l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales ou théoriques. La courbe obtenue lors de l'optimisation du volume par la méthode GGA (PBEsol est présentée par la figure IV.1.

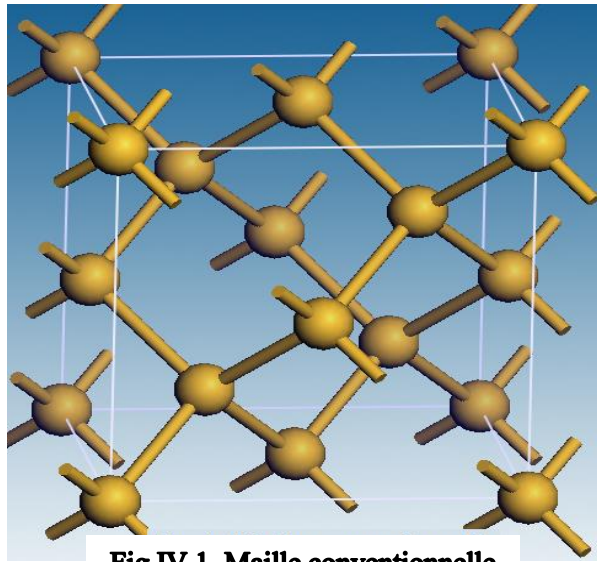


Fig IV.1. Maille conventionnelle

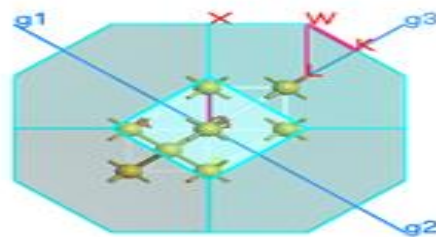


Fig IV.2. Maille primitive

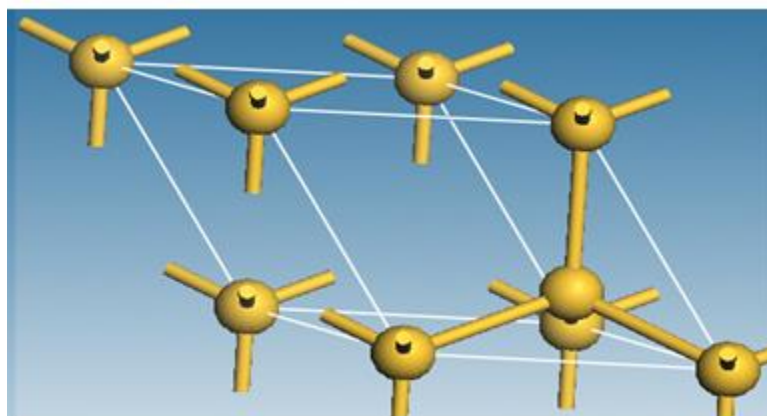


Fig IV.3. Maille primitive

Tableau.1 : Evolution des paramètres structuraux et l'énergie totale en fonction de la pression hydrostatique

	P(GPa)	a (Å [*])	V (Å ^{*3})	B(GPa)	E (eV)
1	0	3,8121	39,1722	611,98949	-216,24685
	5	3,75413	37,41216	687,93409	-216,22398
	10	3,78797	38,43317	161,45676	-213,68266
	20	3,62429	33,66293	880,75429	-215,94439
	25	3,59079	32,73828	921,77188	-215,81733
2		5.47 ^a	20.45 ^a		
		5.40 ^b			
		5.498 ^c			
3		2.35 ^d =d			

1 : nos calculs, 2 : autres travaux théoriques, 3 : autres travaux expérimentale

^aRef. [15] ; ^bRef. [16] ; ^cRef. [16] ; ^dRef [17].

On remarque que l'augmentation de pression provoque une diminution de paramètre de la maille. En effet, les valeurs de pression varient de 0 jusqu'à 25 GPa pas de 5 GPa et le paramètre de maille prend leurs valeurs de 3,81 à 3,59Å, par conséquent une diminution de volume peut résulter d'une déformation mécanique macroscopiquement et d'une déformation microscopique des orbitales électroniques qui peut être enjointe à un courant électrique, cette prédiction est confirmée

par les valeurs d'énergie qui prennent leur valeur de 216.24 jusqu'à 215.81 eV. Alors on peut dire que le matériau est piézoélectrique.

D'après le tableau 1 : on peut comparer nos résultats du paramètre de maille par les données théoriques qui sont entre (5.47 Å et 5.49), et les résultats expérimentaux qui sont compris entre (2.35 Å), donc on trouve de bons résultats par rapport aux valeurs théoriques et aux données expérimentales.

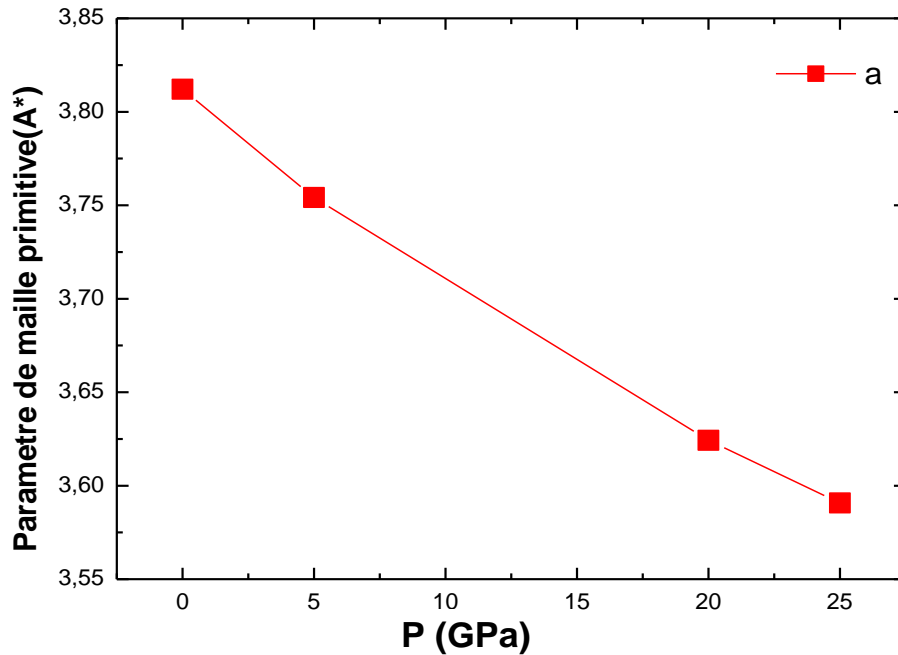


Fig IV.4 Effet de pression sur le paramètre de la maille

L'évolution du paramètre de maille primitive en fonction de la pression en GPa est représentée dans la (fig. IV.4.). On observe une diminution linéaire grâce à cette propriété structurale et électronique de ces matériaux.

À haute pression, environ de 20 GPa à 25 GPa, le paramètre de maille prend une valeur presque 3.6 Å ce qui nous donne un bon résultat.

Ce changement de structure permet d'augmenter l'énergie interne.

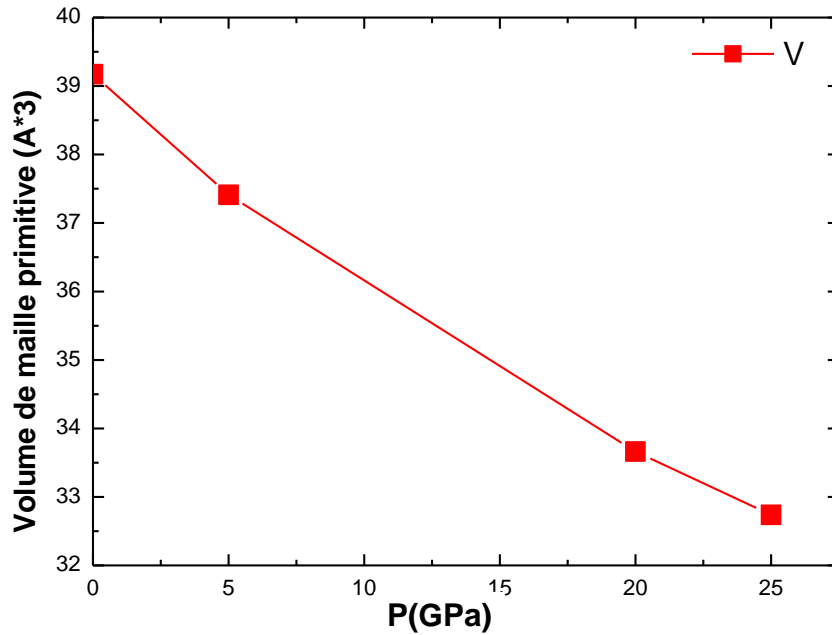


Fig IV.5 Effet de pression sur le volume de la maille primitive

On note sur la (fig. IV.5.) que le volume de maille primitive diminue en fonction de l'augmentation de la pression. Ce changement rapide de volume permet.

On conclure que la structure change et la stabilité de ce matériaux change.

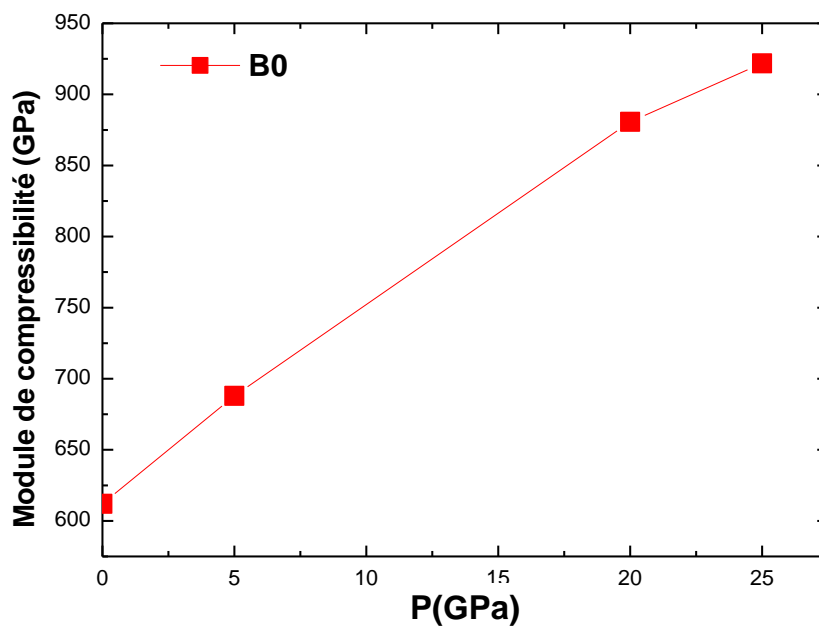


Fig IV.6 Effet de pression sur le module de compressibilité B0

On remarque sur cette figure (fig. IV.6.) L'évaluation de module de compressibilité en fonction de l'effet de pression.

A 25 GPa le module de compressibilité prendre une valeur de l'ordre de 900GPa.

Ces changements du a la stabilité de matériaux.

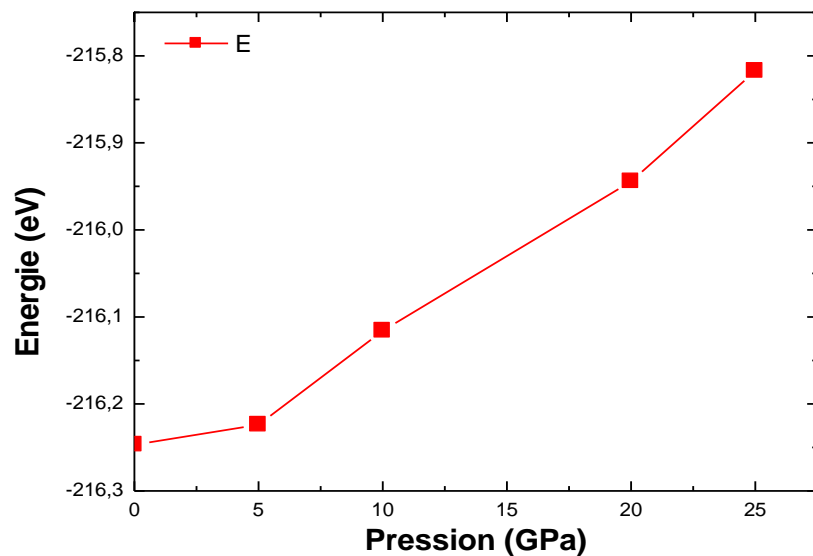


Fig IV.7 Effet de pression sur l'énergie interne

L'évolution de l'énergie interne en effet de pression (fig. IV.7.). On remarque que l'énergie interne prend une valeur maximum 215,8eV à 25GPa. ce que représente la stabilité de ces matériaux et une variation de la liaison chimique ce que développer les propriétés optique et électronique du matériau.

IV. 3. Les propriétés électroniques :

Il est intéressant d'étudier les propriétés électroniques du silicium massif en calculant sa structure de bande d'énergie dans l'espace réciproque à pression nulle. Pour ce faire, nous examinons les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin irréductible, comme (fig IV.2).

IV. 3. 1. Les structures de bandes électroniques :

Il est connu que le gap et les bandes électroniques au niveau de la région du niveau de Fermi (E_F) jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés électroniques et optiques d'un matériau. La structure des bandes électroniques fait référence à la distribution d'énergie des niveaux permis pour les électrons dans un matériau ou un composé.

La structure de bandes électroniques du silicium (Si) dans sa phase diamant, calculée à l'aide de la méthode GGA_PBE dans la zone de Brillouin entre -12 eV et 12 eV, (un type de méthode d'approximation de la densité fonctionnelle) dans la zone de Brillouin. Les points de haute symétrie qui sont utilisés pour décrire cette structure sont Γ (gamma), X, W, K et L. D'après vos observations, il existe une bande interdite, également appelée gap d'énergie, entre le haut de la bande de valence (la plus haute bande occupée par les électrons) et le bas de la bande de conduction (la bande suivante, qui est généralement non occupée ou partiellement occupée). Cela confirme que le silicium est un matériau semi-conducteur, ce qui signifie qu'il a une conductivité électrique entre celle des conducteurs et des isolants. Vous mentionnez également que le gap d'énergie observé est un gap indirect, selon la direction Δ : Γ -X. Un gap indirect signifie que l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction ne correspond pas à un changement de moment (vecteur d'onde) nul. Dans ce cas, le vecteur d'onde Δ représente le changement de moment nécessaire pour cette transition électronique, allant du point Γ au point X dans la zone de Brillouin. La présence d'un gap indirect est typique des semi-conducteurs, tels que le silicium, par opposition aux semi-conducteurs à gap direct, où la transition électronique peut se produire avec un changement de moment nul.

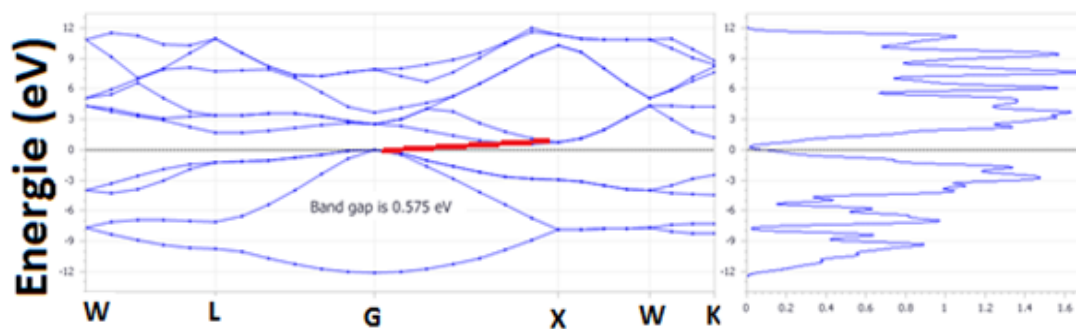


Fig IV.8 . Bandes structures et densité des états

À l'aide de la méthode d'approximation GGA-PBE, respectivement la bande interdite d'environ 0.575 eV indique que le Si massif est un matériau semi-conducteur. Les transitions électroniques révèlent notamment une bande interdite indirecte entre la zone de Brillouin X-L, représentant des points de symétrie élevés dans cette zone. Dans le silicium. Le point X est associé à la bande interdite indirecte, tandis que le point L correspond aux vallées de la bande de conduction. Ces transitions électroniques et optiques des matériaux.

Pour approfondir l'étude de ce matériau et valider nos conclusions par rapport aux résultats expérimentaux, nous avons prédit la densité totale du Si massif sur la base du GGA-PBE comme

le montre la figure 8, les pics d'énergie sont répartis en deux bandes, à savoir la bande de valence et la bande de conduction, ce qui correspond à la bande interdite prédite dans la structure de bande. Cette constatation confirme que le matériau est un semi-conducteur, ce qui correspond aux résultats de la figure 8 [14.15].

Grandeur	Présent calculé GGA	Résultats théorique	Résultats expérimentales
E_g	0.575	0.42 ^e	1.14 ^f 1.12 ⁱ

Tableau 2 : les valeurs des largeurs de bande interdite E_g (eV) de semi-conducteurs Si et autre donnée expérimental et théorique.

^eRef. [18] ; ^fRef. [19] ; ⁱ Ref. [20] ;

D'après la valeur calculée de l'énergie de la bande interdite de notre travail et les résultats obtenus par les études théoriques et expérimentales des travaux précédents, nous allons remarquer, contrairement aux résultats expérimentaux où il y'a un grand décalage entre les deux valeurs, cette différence peut être due à l'approximation utilisée (GGA), qui ne donne pas de bon résultat pour le calcul de l'énergie de la bande interdite (E_g).

IV. 4. Les propriétés optiques :

Le coefficient d'absorption optique est en effet un paramètre physique qui mesure la capacité d'un matériau à absorber la lumière à une certaine longueur d'onde. Il représente la probabilité qu'un photon de cette longueur d'onde soit absorbé par le matériau lorsqu'il traverse une unité de distance. Plus le coefficient d'absorption optique est élevé, plus le matériau est absorbant pour cette longueur d'onde spécifique.

Nous allons présenter dans la figure 9 l'évolution de coefficient d'absorption en fonction de la fréquence de Si, on remarque la présence de quatre pics, le premier se trouve à des énergies du phonon d'environ 4 eV, alors que le second se trouve à des énergies du phonon d'environ 8 eV et le troisième et quatrième pics sont trouvés à des énergies d'environ 11 et 16 eV respectivement, le coefficient d'absorption optique diminue et disparaît à une énergie de photon d'environ 25 eV.

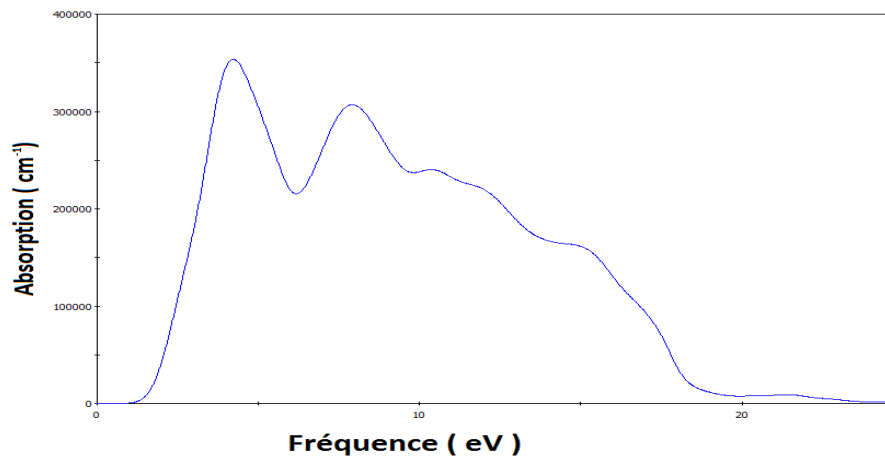


Fig. IV.9 : Coefficient d'absorption α du silicium monocristallin en fonction de fréquence

IV. 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons calculé quelques propriétés structurales, électroniques et optiques de Silicium par l'approximation (GGA).

- Les propriétés structurales (paramètre de maille et le module de compressibilité B).
- Les Propriétés électroniques (les bandes d'énergie et le DOS partiel et totale). Nous trouvons que le composé Si est un semi-conducteur de gap indirect.
- Nous avons calculé les propriétés optiques (le coefficient d'absorption).
- Nos résultats qu'on a obtenus sont en accord avec ceux expérimentaux et théoriques auparavant.

IV. Références :

- [1] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson And Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [2] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias And J. D. Joannopoulos, *Rev.Mod. Phys.* 64 (1992) 1045. [3] H. J. Monkhorst And J. D. Pack. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [4] G. Kresse and J. Furthmuller. *Phys Rev B* 54 (1996) 111.
- [5] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.
- [6] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [7] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41 (1990). 7892.
- [10] Clark, S. J. ; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. "First principles methods".
- [11] Vanderbilt, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B*, **41**, 7892-7895 (1990).
- [12] Perdew, J. P.; Zunger, A. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, **23**, 5048-5079 (1981).
- [13] Perdew, J.P. et al. "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, 100, 136406 (2008).
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [15] D. Connétable and O. Thomas, *Phys. Rev. B* 79, 094101 (2009).
- [16] C. Filippi, D. J. Singh, C. J. Umrigar, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 14947.
- [17] C.A. Hogarth, *Material used in semiconductor devices*. Interscience Publishers. New York, 1965.
- [18] M. Tabatabaei et al. / *Computational Materials Science* 102 (2015) 110–118.
- [19] Ben G. Streetman, Banerjee Sanjay, *Solid State electronic Devices*, (5th ed.), New Jersey, Prentice Hall (2000).
- [20] Lehmann, V. (2002). *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications* (p. 286).

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail consiste à étudier les propriétés structurales, optiques électroniques du silicium. Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudos potentiels (PP) implémenté dans le code CASTEP. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (GGA).

On a trouvé les propriétés structurales (paramétré de maille et le module de compressibilité B).

La valeur de gap qu'on a trouvé est l'ordre de 0.575 indique que le Si est un matériau semi-conducteur à gap indirect.

Nous avons calculé les propriétés optique ; on remarquent la présence de quatre pics, le premier se trouve à des énergie du phonos d'environ 4eV, alors que le second se trouve des énergie du phonos d'environ 8 eV et le troisième et le quatrième pics sons trouver a des énergies d'environ 11 et 16 eV.

Finalement nous concluons que le matériau Si est un matériau extrêmement dur qui peut avoir une application dans le domaine photovoltaïque.

Résumé

Dans ce mémoire du master, nous avons utilisé la méthode de DFT pour faire les études des propriétés structurales, électroniques et optique du Silicium. La théorie de DFT combinée aux pseudos potentiels nous donne des bons résultats.

Mots clés : DFT, pseudo potentiel, pression, propriétés structurales, électroniques et optiques.

Abstract

In this master's thesis, we used the DFT method to study the structural, electronic and optical properties of Silicon. DFT theory combined with pseudo potentials gives us good results.

Key words: DFT, pseudo potential, pressure, structural, electronic and optical properties.

ملخص

استخدمنا في مذكرة الماستر هذه، طريقة DFT لدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية والضوئية للسيليكون. تعطينا نظرية DFT نتائج جيدة.

الكلمات المفتاحية: DFT، الإمكانيات الزائفة، الضغط، الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والضوئية.