



Mémoire de Master

Présenté par :

Mr. ZAROURI Lounis

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Etude par DFT d'une transition de phase induite
par pression dans le silicium

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. BEZZI Nacer	Chimie	Examineur
Mme. TOUATI Djahida	Chimie	Examinatrice
Mr. BELABBAS Imad	Chimie	Encadrant

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier profondément toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réussite de mon parcours d'étudiant, en particulier mes parents qui n'ont pas cessé de m'encourager et me pousser à aller de l'avant, mon frère et ma sœur ainsi que tous mes amis et ma famille qui m'ont tout le temps soutenu.

Et bien sûr je tiens à remercier tous les enseignants de mon parcours universitaire, plus particulièrement le Professeur I. BELABBAS à qui je voue un profond respect, pour son encadrement exemplaire, son suivi et sa disponibilité dans ce projet. Ainsi que le Dr R. BELKOFI pour sa générosité et son aide considérable à la rédaction de ce mémoire.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Méthodes de simulation atomistique

I.1 Introduction	3
I.2 Equation de Schrödinger problème a plusieurs corps	3
I.3 Approximation de Born Oppenheimer 1927	5
I.4 Approximation à un électron (Méthode de Hartree-Fock)	6
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.7 Approximation de Kohn Sham	10
I.8 Fonctionnelles d'échange et de corrélation	14
I.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	14
I.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	14
I.9 Théorème de Bloch et application des bases d'ondes planes	14
I.10 Echantillonnage de la 1 ^{ère} zone de Brillouin	16
I.11 Relaxation géométrique	17
I.12 Pseudo-potentiels	19
I.13 Code de calcul	19
I.14 Conclusion	19

CHAPITRE II : Propriétés physiques du Silicium

II.1 Introduction	20
II.1.1 Méthode de Calcul	20
II.2 Propriétés structurales (Paramètre de maille)	22
II.2.1 Convergence par rapport à la grille des points K	23
II.2.2 Convergence par rapport à Ecut	26

II.2.3 Effet de la fonctionnelle d'échange et corrélations	30
II.3 Propriétés Elastiques (Constantes et modules élastiques)	31
II.3.1 Rappel sur l'élasticité.....	31
II.3.2 Calcul des constantes élastiques	35
II.3.3 Module de compression (B)	49
II.3.4 Module de cisaillement (G)	50
II.3.5 Module de Young (E)	50
II.3.6 Coefficient de poisson (ν)	50
II.3.7 Approximations de Voigt Reuss et Hill	50
II.3.8 Vitesse de propagation d'ondes acoustiques	51
II.4 Propriétés thermodynamiques	53
II.4.1 Température de Debye Θ_D	53
II.4.2 Energie de Cohésion	54
II.5 Propriétés électroniques (Gap)	55
II.5 Conclusion	58

CHAPITRE III : Transitions de phases dans le Silicium

III.1 Introduction	60
III.1.1 Méthode de calcul	60
III.2 Paramètre de maille de la β -tin	61
III.3 Transition de phase induite par pression	65
III.3.1 Enthalpie en fonction de la pression.....	65
III.3.2 Convergence de la pression de transition par rapport à E_{cut}	66
III.4 Evolution des propriétés du silicium en fonction de la pression	70
III.4.1 Densité et volume en fonction de la pression.....	70
III.4.2 Constantes élastiques en fonction de la pression	72
III.4.3 Modules élastiques en fonction de la pression	74
III.4.4 Stabilité Mécanique	76

III.4.5 Le critère de Pugh (rapport de Pugh).....	77
III.4.6 Vitesses acoustiques et température de Debye en fonction de la pression	80
III.4.7 Energie du Gap en fonction de la pression	83
III.5 Conclusion	86
CONCLUSION GENERALE	
Références bibliographiques	91
Résumé	93

Liste des abréviations :

DFT: Density Functional Theory

CASTEP: Cambridge Serial Total Energy Package

BGFS: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

LDA: Approximation de la densité locale

GGA: Approximation du gradient généralisé

PZ: Perdew Zunge

PBE: Perdew Burk Ernzerhof

PW91 : Perdew Wang 1991

1ZB: Première Zone de Brillouin

a : Paramètre de maille suivant l'axe x.

c : Paramètre de maille suivant l'axe z.

α : Angle de la maille entre l'axe y et z.

β : Angle de la maille entre l'axe x et z.

γ : Angle de la maille entre l'axe x et y.

Å: Angström.

σ : Contrainte.

ϵ : Déformation.

C_{ij} : Constantes élastiques.

B : Module de compression.

G : Module de cisaillement.

ν : Coefficient de Poisson.

E : Module de Young.

E_{coh} : Énergie de cohésion.

Θ_D : Température de Debye.

V_t : Vitesse transversale des ondes acoustiques.

V_l : Vitesse longitudinale des ondes acoustiques.

V_m : Vitesse moyenne des ondes acoustiques.

R_y : Rydberg.

eV : Electron Volte.

GPa : Giga Pascal.

E_{cut}: Energie de coupure.

δ_{max} : Amplitude de déformation maximale.

N_{pts}: Nombre des points du fit parabolique.

T : Température.

P : Pression.

P_t : Pression de transition.

K_g : K-grid.

INTRODUCTION GENERALE :

Depuis plusieurs décennies, le silicium fait l'objet d'études approfondies visant à la recherche de nouvelles propriétés, de nouvelles structures pour élargir ses différents domaines d'applications. Le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre (2^{ème} après l'oxygène dans la croûte terrestre) et appartenant à la classe des semi-conducteurs. On le trouve souvent sous forme de dioxyde de silicium (Silice, Quartz), car en effet le silicium ne se trouve pas dans la nature à l'état de corps simple, cela dit on l'extrait assez facilement (du sable de silice le plus souvent).

Grace aux propriétés intéressantes qu'il présente et son faible cout, l'utilisation du silicium s'étend dans plusieurs domaines, notamment dans le domaine de l'électronique et de l'informatique moderne. On l'utilise dans la fabrication de puces électroniques, les circuits intégrés, les cellules photovoltaïques. Le silicium est aussi utilisé dans le domaine médical, par exemple dans la fabrication de prothèses dentaires. La silice comme le sable, est également le constituant principal du verre, le dioxyde de silicium pur et cristallin (quartz) résonne à une fréquence très précise et est utilisé dans les montres et horloges de haute précision, le silicium peut aussi améliorer les propriétés magnétiques du fer.

Dans ce travail nous nous sommes principalement intéressés au comportement du silicium sous pression hydrostatique, et observer de potentiels changements de propriétés, notamment les transitions de phases. En effet, comme cela a été rapporté dans la littérature[1], [2], le silicium affiche onze phases quand il est soumis à une pression hydrostatique. A pression ambiante le silicium cristallise dans le système cubique avec une maille de type diamant, cette phase appelée silicium diamant. Cette dernière se transforme en une nouvelle phase quadratique, appelée le silicium β -tin, à une pression d'environ 12GPa. Il a été observé que lors de cette transition de phase, le silicium passait de l'état de semi-conducteur à un état métallique (conducteur). La transition de phase du silicium diamant vers le silicium β -tin est accompagnée d'une réduction du volume de 21%, ce qui fait d'elle une transition de phase du premier ordre [1] [2].

Notre étude consiste en une simulation atomistique du silicium basée sur la théorie dite de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une théorie quantique qui permet de décrire le comportement ainsi que différentes propriétés et des matériaux à l'échelle atomique. Cette théorie permet aussi de prédire des propriétés et des changements dans les matériaux qui n'ont

jamais été observés expérimentalement. La simulation a été réalisée grâce à un logiciel qui utilise le code CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le présent manuscrit est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description des méthodes de simulations atomistiques et les fondements de la théorie DFT. Le second chapitre a été dédié à la présentation des résultats relatifs à l'étude des propriétés physiques du silicium diamant. Les propriétés étudiées sont les propriétés structurales, élastique, thermodynamiques et électroniques. Le troisième et dernier chapitre a été quant à lui consacré à la présentation des résultats relatifs à l'étude des propriétés physiques du silicium sous pression hydrostatique. Les résultats relatifs à la transition de phase silicium diamant-silicium β -tin sous pression hydrostatique y sont également présentés.

CHAPITRE I : Méthodes de simulation atomistique

CHAPITRE I : Méthodes de simulation atomistique

I.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie majeure sur la quelles sont basées beaucoup de méthodes dites « ab-initio ». Cette théorie a été introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn, puis par Kohn et Sham. La contribution de Walter Kohn à la création et du développement de cette théorie, qui vise la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, lui a valu d'être récompensé par un prix Nobel de chimie en 1998. La DFT cherche à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la chimie quantique, avec comme point de départ de son développement l'équation de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous avons retracé, dans une certaine mesure, le cheminement et l'évolution de la DFT, afin d'avoir un aperçu sur les différentes étapes et méthodes, qui ont permis d'aboutir à une théorie telle que nous la connaissons aujourd'hui.

I.2 Equation de Schrödinger problème a plusieurs corps :

L'ultime but de la plupart des approches théoriques en physique du solide et en chimie quantique, est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste. Cette équation contient, en principe, toutes les informations relatives à n'importe quel système contenant n'importe quelle espèce chimique.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps est exprimée comme suit:

$$\hat{H}_{\text{tot}} [\Psi_{\text{tot}} (\{\vec{r}\}\{\vec{R}\})] = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}} (\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1-1)$$

Où Ψ_{tot} représente la fonction d'onde totale du système, E_{tot} l'énergie totale du système, \vec{r} et \vec{R} sont respectivement la position d'un électron et la position d'un noyau. \hat{H}_{tot} est l'Hamiltonien du système qui comporte cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux (\hat{T}_n) et celle des électrons (\hat{T}_e), ainsi que l'énergie potentielle d'interaction électron-électron (\hat{V}_{ee}), celle de l'interaction noyau-noyau (\hat{V}_{nn}) et celle de l'interaction électron-noyau (\hat{V}_{en}). L'Hamiltonien total s'écrit donc comme :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee}\{\vec{r}\} + \hat{V}_{nn}\{\vec{R}\} + \hat{V}_{en}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1-2)$$

Avec :

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (1-3)$$

$$T_n = - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 \quad (1-4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Ne} \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1-5)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{Nn} \cdot \sum_{a \neq b}^{Nn} \frac{Z_a Z_b K e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (1-6)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1-7)$$

L'expression de l'Hamiltonien devient donc :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{tot}} = & - \sum_{i=1}^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Ne} \cdot \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{Nn} \cdot \sum_{a \neq b}^{Nn} \frac{Z_a Z_b K e^2}{|R_a - R_b|} \\ & - \sum_{i=1}^{Ne} \cdot \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a K e^2}{|r_i - R_a|} \end{aligned} \quad (1-8)$$

m et M étant respectivement la masse de l'électron et du noyau, (\hbar) la constante de Planck divisée par 2π , (e) est la charge élémentaire en Coulomb. Z_a et Z_b sont les numéros atomiques des noyaux (a) et (b), ∇^2 est l'opérateur Laplacien, K une constante en relation avec la permittivité électrique du vide (ϵ_0), $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$.

En remplaçant dans l'équation de Schrödinger on obtient :

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{Ne} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{\hbar^2}{2Ma} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Ne} \sum_{i \neq j}^{Ne} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{Nn} \sum_{a \neq b}^{Nn} \frac{Z_a Z_b K e^2}{|R_a - R_b|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a K e^2}{|r_i - R_a|} \right\} \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) = E_{\text{tot}} \Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1-9)$$

Vu la complexité de cette équation, due au nombre de variables mises en jeu, il est impossible de résoudre ce problème avec exactitude, par contre plusieurs scientifiques ont essayé de simplifier et de s'approcher le plus possible d'une solution à cette équation en développant des approximations.

I.3 Approximation de Born Oppenheimer 1927 :

En raison de leurs masses importantes les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. En partant de ce principe les physiciens Max Born et Robert Oppenheimer ont simplifié l'équation de Schrödinger en ayant établi l'approximation dite adiabatique en considérant les électrons se déplaçant autour de noyaux fixe, par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux est nulle et leur énergie potentielle est simplement constante[3]

Ainsi, l'hamiltonien du système peut s'exprimer en une somme de l'hamiltonien électronique et de l'hamiltonien nucléaire :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (1-10)$$

Avec :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}\{\vec{r}\} + \hat{V}_{en}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1-11)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}\{\vec{R}\} + E_e \quad (1-12)$$

Et la fonction d'onde du système peut s'exprimer sous forme séparée :

$$\Psi_{\text{tot}}(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) = \Psi_e(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \cdot \Psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (1-13)$$

En remplaçant dans l'équation de Schrödinger on obtient :

$$\hat{H} [\Psi_e \cdot \Psi_n] = [\Psi_e(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn})\Psi_n + \Psi_n(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en})\Psi_e] = E_{\text{tot}}[\Psi_e \cdot \Psi_n] \quad (1-14)$$

Cette approximation permet de résoudre l'équation de Schrodinger en deux étapes. On résout l'équation électronique en calculant les énergie en supposant les noyaux fixes, puis on calcule les énergies nucléaires dans un potentiel d'électrons.

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}] \Psi_e(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) = E_e(\{\vec{R}\}) \Psi_e(\{\vec{r}\}\{\vec{R}\}) \quad (1-15)$$

$$[\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \Psi_n(\{\vec{R}\}) = \{E_{tot} - E_e(\{\vec{R}\})\} \Psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (1-16)$$

La somme des énergies électroniques et nucléaires nous donne l'énergie totale :

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (1-17)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger reste toujours aussi complexe, malgré la réduction de celle-ci avec l'approximation de Born Oppenheimer, et cela à cause de l'existence du terme de l'interaction électron-électron, et pour réduire encore davantage la complexité de l'équation de Schrödinger on doit se tourner vers d'autres approximations.

I.4 Approximation à un électron (Méthode de Hartree-Fock) :

L'approximation de Born Oppenheimer a certes permis de réduire le nombre de variables dans le problème électronique à plusieurs corps, néanmoins la résolution de l'équation de Schrödinger reste toujours aussi complexe. Et c'est en 1929 que Douglas Hartree proposa d'adopter un système à un seul électron se déplaçant indépendamment dans un potentiel effectif, au lieu d'un système poly-électronique.

Le potentiel effectif $V_{eff}(r_i)$ décrit l'interaction d'un électron de coordonnée r_i avec les autres électrons et le noyau[4]. L'Hamiltonien (\hat{H}) du système à plusieurs électrons peut s'écrire alors sous forme de somme d'hamiltoniens mono-électroniques (\hat{h}_i) qui décrivent le comportement d'un électron indépendant des autres.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i \quad (1-18)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \quad (1-19)$$

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = U_i(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \quad (1-20)$$

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_a \frac{Z K e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1-21)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} \quad (1-22)$$

$U_i(r_i)$ étant l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (a), $V_H(r_i)$ le potentiel de Hartree et \vec{R}_a la position fixe des noyaux(a).

L'équation de Schrödinger mono-électronique Ψ_i s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1-23)$$

Avec ε_i l'énergie totale d'un électron.

Dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde poly-électronique peut être écrite sous forme de produit des fonctions d'ondes mono-électronique qui dépendent des coordonnées des électrons.

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \Psi(\vec{r}_1) \cdot \Psi(\vec{r}_2) \cdot \Psi(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \Psi(\vec{r}_{Ne}) \quad (1-24)$$

En partant du principe d'exclusion de Pauli, principe reposant sur le fait que deux électrons distincts ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique, Hartree et Fock ont proposé d'écrire la fonction d'onde poly-électroniques sous forme de déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{Ne}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \text{Det} |\Psi_i(\vec{r}_i)| \quad (1-25)$$

$\Psi_i(\vec{r}_i)$ sont les solutions du système d'équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}_i[\Psi_i(\vec{r}_i)] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1-26)$$

\hat{F}_i représente l'opérateur dit de Fock avec :

$$\hat{J}_j(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \frac{|\Psi_j(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r} \quad (1-27)$$

$$\hat{K}_j(\Psi_i(\vec{r}_i)) = \int \delta_{\sigma_i\sigma_j} \frac{\Psi_j^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \Psi_j(\vec{r}_i) d\vec{r} \quad (1-28)$$

\hat{J}_j est l'opérateur représentant le potentiel moyen créé par tous les autres électrons, l'opérateur \hat{K}_j est appelé est l'opérateur d'échange entre deux électrons et représente la correction à l'opérateur coulombien dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde et $\delta_{\sigma_i\sigma_j}$ est une contribution dont l'existence nécessite un même état de spin des électrons (i) et (j)[5].

I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le principe de base de la DFT ou Théorie de la fonctionnelle de la densité, est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé par sa densité. Cette théorie développée dans les années 1964 et 1965 par Hohenberg et Kohn puis par Kohn et Sham, dont le but était de simplifier le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps évoluant dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La densité de charge peut s'exprimer à partir de la fonction d'onde multiélectronique, comme suit :

$$n(\vec{r}) = \int |\Psi_e(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e} \quad (1-29)$$

I.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

1^{er} théorème[6] :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , la densité est déterminée de manière unique. En d'autres termes, l'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité.

Démonstration :

On suppose deux potentiels extérieurs différents $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ et $\hat{V}'_{ext}(\vec{r})$ agissant sur un système d'électrons, avec deux états fondamentaux $\Psi_e(\vec{r})$ et $\Psi'_e(\vec{r})$, qui donnent la même densité $n(\vec{r})$. Ainsi on aura deux hamiltoniens différents:

$$\hat{H}[\Psi_e] = E_e \Psi_e \quad (1-30)$$

$$\hat{H}'[\Psi'_e] = E'_e \Psi'_e \quad (1-31)$$

Avec :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (1-32)$$

$$\widehat{H}' = \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}'_{ext} \quad (1-33)$$

A partir de ces équations on peut écrire l'inégalité suivante:

$$\begin{aligned} E_e = \langle \Psi_e | \widehat{H} | \Psi_e \rangle &< \langle \Psi'_e | \widehat{H} | \Psi'_e \rangle \\ &< \langle \Psi'_e | \widehat{H} + \widehat{H}' - \widehat{H}' | \Psi'_e \rangle \\ &< \langle \Psi'_e | \widehat{H}' | \Psi'_e \rangle + \langle \Psi'_e | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi'_e \rangle \\ E_e &< E'_e + \int [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] n'_o(\vec{r}) dr \end{aligned} \quad (1-34)$$

On peut appliquer le même raisonnement E_e par E'_e et Ψ_e par Ψ'_e :

$$E'_e = \langle \Psi'_e | \widehat{H}' | \Psi'_e \rangle < \langle \Psi_e | \widehat{H}' | \Psi_e \rangle \quad (1-35)$$

$$E'_e < E_e + \int [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] n_o(\vec{r}) dr \quad (1-36)$$

Si nous additionnons les deux équations (1-34) et (1-36) on obtient :

$$E_e + E'_e < E'_e + E_e \quad (1-37)$$

Cette contradiction prouve ainsi l'exactitude du 1^{er} théorème de Hohenberg-Kohn par le fait que deux potentiels externes différents agissant sur un système à l'état fondamental ne donnent pas la même densité $n_o(\vec{r})$. Donc, le potentiel externe ou l'hamiltonien du système est une fonctionnelle unique de la densité de charge de l'état fondamental.

De ce fait, l'énergie de l'état fondamentale est une fonctionnelle unique de la densité de l'état fondamental $n_o(\vec{r})$:

$$E_e = \langle \Psi_e | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle + \int [V_{ext}(\vec{r})] n_o(\vec{r}) dr \quad (1-38)$$

$$E_e = F_{HK} + \int [V_{ext}(\vec{r})] n_o(\vec{r}) dr \quad (1-39)$$

F_{HK} étant la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn et c'est une fonctionnelle universelle unique pour tout système électronique .

$$F_{HK} = \langle \Psi_e | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle \quad (1-40)$$

2^{ème} théorème :

« L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel »

Démonstration:

Considérons un potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ correspondant à l'état fondamental, respectivement, à la fonction d'onde Ψ_0 et la densité de charge $n_0(\vec{r})$. Soit aussi un autre état correspondant à la fonction d'onde Ψ_e et la densité de charge $n(\vec{r})$.

L'application du principe variationnel montre que l'énergie correspondant à l'état de Ψ_e est supérieure à l'énergie de l'état fondamentale de Ψ_0 :

$$E[\Psi_e] = \langle \Psi_e | \hat{H}_{V_{\text{ext}}(\vec{r})} | \Psi_e \rangle > E[\Psi_0] \quad (1-41)$$

Vu que la fonction d'onde est une fonctionnelle de la densité (d'après le 1^{er} théorème de Hohenberg-Kohn), on pourra écrire :

$$E[n(\vec{r})] > E[n_0(\vec{r})] \quad (1-42)$$

Cette dernière inégalité montre que la densité de charge de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$ est celle qui minimise l'énergie totale :

$$E[n_0(\vec{r})] = \min E [n(\vec{r})] \quad (1-43)$$

Avec :

$$E[n(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[n(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})dr \quad (1-44)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne permettant pas de déterminer la forme exacte de la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[n(\vec{r})]$, une reformulation par Kohn et Sham a été proposée.

I.7 Approximation de Kohn Sham :

En 1965, Kohn et Sham reformulent la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn en proposant l'expression suivante [7]:

$$F_{\text{HK}}[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[n(\vec{r})] \quad (1-45)$$

Avec $T_S[n(\vec{r})]$ l'énergie cinétique des électrons sans interaction, $E_H[n(\vec{r})]$ l'énergie Coulombienne de Hartree et $E_{XC}[n(\vec{r})]$ l'énergie dite d'échange et de corrélations.

La reformulation précédente permet de définir une équation mono-électronique de type Schrödinger, en remplaçant le système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. L'équation résultante est appelée équation de Kohn-Sham et elle peut être résolue:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (1-46)$$

Avec :

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (1-47)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1-48)$$

$V_{eff}^{KS}(\vec{r})$ est le potentiel effectif de Kohn-Sham. $V_H(\vec{r})$ est appelé le potentiel de Hartree et il exprime l'interaction coulombienne classique entre les paires d'électrons, $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe créé par les noyaux et $V_{XC}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélations.

La résolution de l'équation mono-électronique de Kohn Sham (1-45) se fait par voie itérative, dite auto-cohérente (Self-Consistent). Ce type de résolution permet de déterminer les fonctions d'onde mono-électronique $\Psi_i(\vec{r})$ et reproduire la densité de charge $n(\vec{r})$ multiélectronique et ainsi calculer l'énergie totale du système E_{tot} .

La densité de charge totale et l'énergie totale du système s'écrivent :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1-49)$$

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i + \left[-\frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] - \int V_{XC}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \quad (1-50)$$

Dans le schéma auto-cohérent (Fig I.1.1), l'équation de Kohn Sham se résout donc ainsi :

- On introduit initialement une densité $n_0(\vec{r})^{in}$ à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif.
- On résout alors l'équation de Kohn-Sham pour calculer les énergies et les fonctions propres \mathcal{E}_i et Ψ_i , ces dernières nous permettent de calculer $n(\vec{r})^{out}$.
- On procède ainsi par itérations successives (calcul auto-cohérent), jusqu'à ce que le critère de convergence ($n(\vec{r})^{out} - n_0(\vec{r})^{in} \leq tol$) soit vérifié, tol étant le seuil de tolérance qu'on aura préalablement choisi.

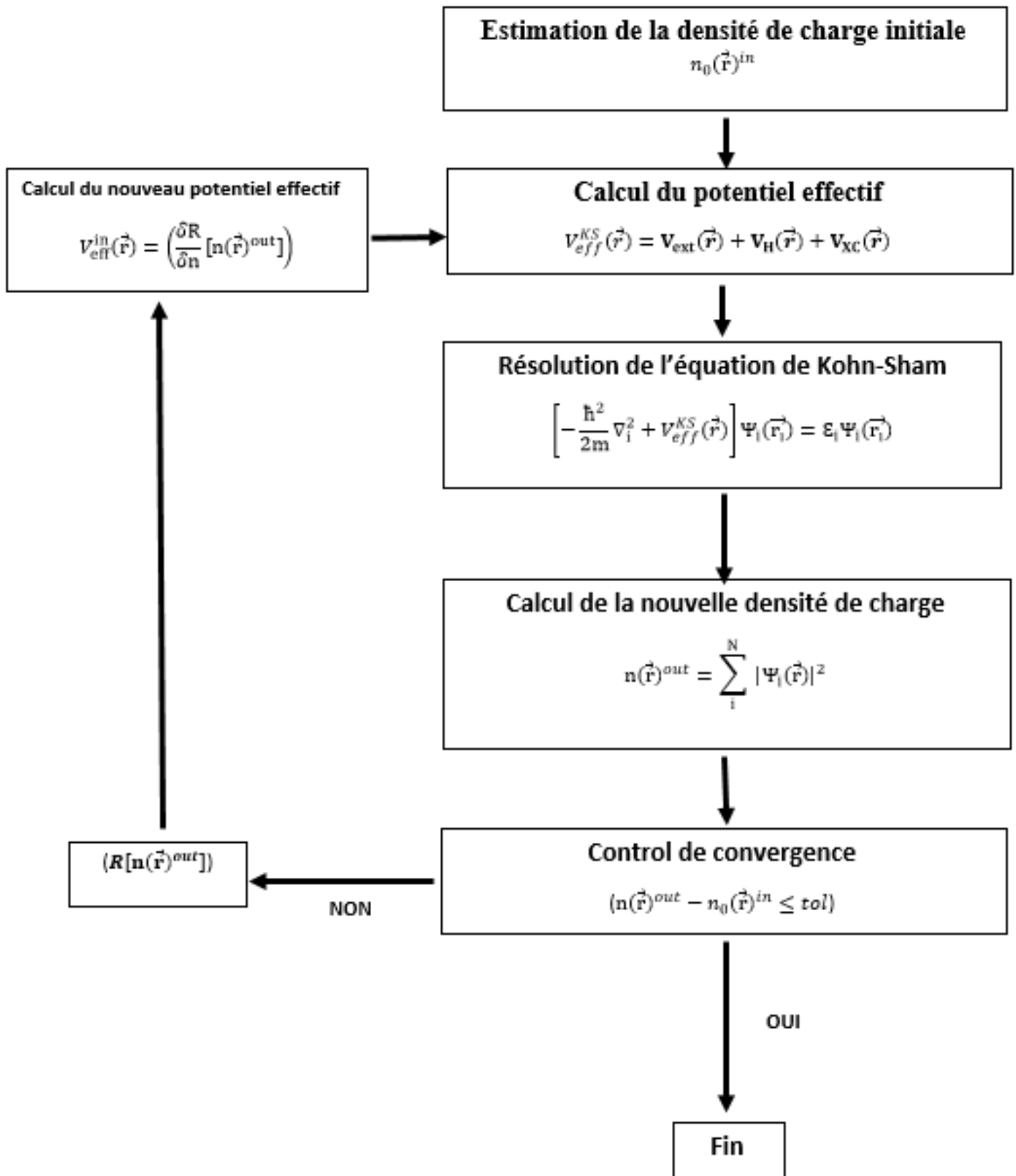


Figure I.1: Schéma du cycle théorique de l'auto-cohérence proposé par Kohn et Sham [8]

I.8 Fonctionnelles d'échange et de corrélation :

La méthode de Kohn-Sham est formellement exacte mais le problème qui persiste concerne la détermination analytique de la quantité E_{xc} . Plusieurs méthodes et approximations ont été proposées pour trouver une solution à ce problème.

I.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité locale (LDA) est la base de toutes les fonctionnelles d'échange et de corrélations et dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on puisse considérer les électrons dans un solide comme étant très proches d'un gaz d'électrons homogène. Cela permet d'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] dr \quad (1-51)$$

I.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour pallier aux insuffisances de la LDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélations dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cela permet d'écrire:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] dr \quad (1-52)$$

I.9 Théorème de Bloch et application des bases d'ondes planes :

Dans les systèmes comprenant une infinité d'électrons, la résolution de l'équation de Kohn-Sham est quasi impossible. Le fait de considérer un cristal parfait rend facile la résolution de cette équation. La périodicité du cristal impose la périodicité du potentiel de cristallin :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1-53)$$

Où, \vec{R} est le vecteur de translation du réseau direct. C'est une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires distinctifs de la périodicité du réseau ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) dans les trois directions de l'espace.

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (1-54)$$

Le théorème de Bloch précise que la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ décrivant un électron dans un cristal parfait peut s'exprimer ainsi :

Dans les systèmes comprennent une infinité d'électrons, la résolution de l'équation de Kohn-Sham est quasi impossible. Le fait de considérer un cristal parfait rend facile la résolution de cette équation. La périodicité du cristal impose la périodicité du potentiel de cristallin :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1-55)$$

Où, \vec{R} est le vecteur de translation du réseau direct. C'est une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires distinctifs de la périodicité du réseau ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) dans les trois directions de l'espace.

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (1-56)$$

Le théorème de Bloch précise que la fonction d'onde $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ décrivant un électron dans un cristal parfait peut s'exprimer ainsi :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Avec $U_{\vec{k}}$ une fonction d'onde ayant la même périodicité du cristal, $e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}}$ une onde plane et \vec{k} un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin (1ZB) du réseau réciproque.

La fonction d'onde $U_{\vec{k}}$ peut être développée (comme une transformée de Fourier) en une série d'onde plane, avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque :

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \cdot e^{i \cdot \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (1-57)$$

$C_{\vec{G}}$ est le coefficient de développement de la fonction $U_{\vec{k}}$ sur les bases d'onde planes, et \vec{G} le vecteur du réseau réciproque que l'on exprime par :

$$\vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3 \quad (1-58)$$

On détermine les vecteurs unitaires \vec{b}_i :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (1-59)$$

La fonction d'onde mono-électronique peut donc être écrite sous forme d'une somme sur des vecteurs du réseau réciproque :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}+\vec{k}} \cdot e^{i \cdot (\vec{G}+\vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (1-60)$$

D'après cette relation, pour décrire la fonction d'onde mono-électronique il nous faudrait un nombre d'ondes planes infini. Cependant en pratique on peut se limiter à un nombre fini d'ondes planes en utilisant l'énergie de coupure E_{cut} . Cette dernière représente l'énergie cinétique associée aux ondes planes. La base finie d'ondes planes est définie comme suit :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (1-61)$$

A noter qu'une énergie de coupure E_{cut} élevée permet d'avoir des calculs plus précis, mais le temps de calcul sera d'autant plus grand.

I.10 Echantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin :

Le théorème de Bloch nous a permis de passer d'un système infini d'équation vers un système fini, cependant cette dernière contient un nombre infini de points k . Il faudra donc intégrer sur le volume de la 1^{ère} zone de Brillouin pour déterminer l'énergie du système, l'intégration peut être simplifiée en faisant l'en la remplaçant par une somme discrète du nombre de points k .

$$n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_{\vec{i}} \int_{ZB} |\Psi_{\vec{i}}(\vec{r}, \vec{k})|^2 dk \rightarrow n(\vec{r}) = \frac{2\pi}{V_{ZB}} \sum_{\vec{i}} \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} |\Psi_{\vec{i}}(\vec{r}, \vec{k})|^2 \quad (1-62)$$

Avec $n(\vec{r})$ la densité de charge, V_{ZB} le volume de la 1^{ère} zone de Brillouin et $\omega_{\vec{k}}$ est le facteur de pondération.

On utilisera la méthode d'échantillonnage de Monkhorst et Pack [9] qui adopte une grille uniforme de points k . La taille de la maille cristalline est inversement proportionnelle à celle de la 1^{ère} zone de Brillouin, ce qui fait que plus une maille est volumineuse plus le nombre de

points k nécessaire pour le calcul sera réduit et inversement. Plus une grille de points k utilisée est dense plus le calcul DFT sera précis, mais aussi le temps de calculs sera plus long.

I.11 Relaxation géométrique :

Quand la fonction d'onde Ψ_e de l'état fondamentale est déterminée, on a la possibilité de calculer grâce au théorème de Hellmann-Feynmann, les forces qui s'exercent sur les atomes :

$$\vec{F}_I(\vec{R}_I) = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_I} \quad (1-63)$$

$$\vec{F}_I(\vec{R}_I) = -\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (1-64)$$

Avec \vec{R}_I la position d'un atome I et \vec{F}_I la force s'exerçant sur cet atome, sachant que le calcul de ces forces pourra nous informer sur l'état d'équilibre système. En effet pour atteindre l'état d'équilibre, les forces et contraintes exercés doivent être nulles et ainsi l'énergie totale est minimisée. Cette minimisation de l'énergie se fait grâce à un algorithme de relaxation géométrique qui change à chaque fois la configuration de la maille en déplaçant les atomes jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre.

Il existe plusieurs algorithmes de relaxation tel que : l'algorithme du gradient conjugué, l'algorithme à la descente optimale et l'algorithme BFGS.

Le schéma suivant explique le principe utilisé par l'algorithme BFGS pour déterminer l'état d'équilibre :

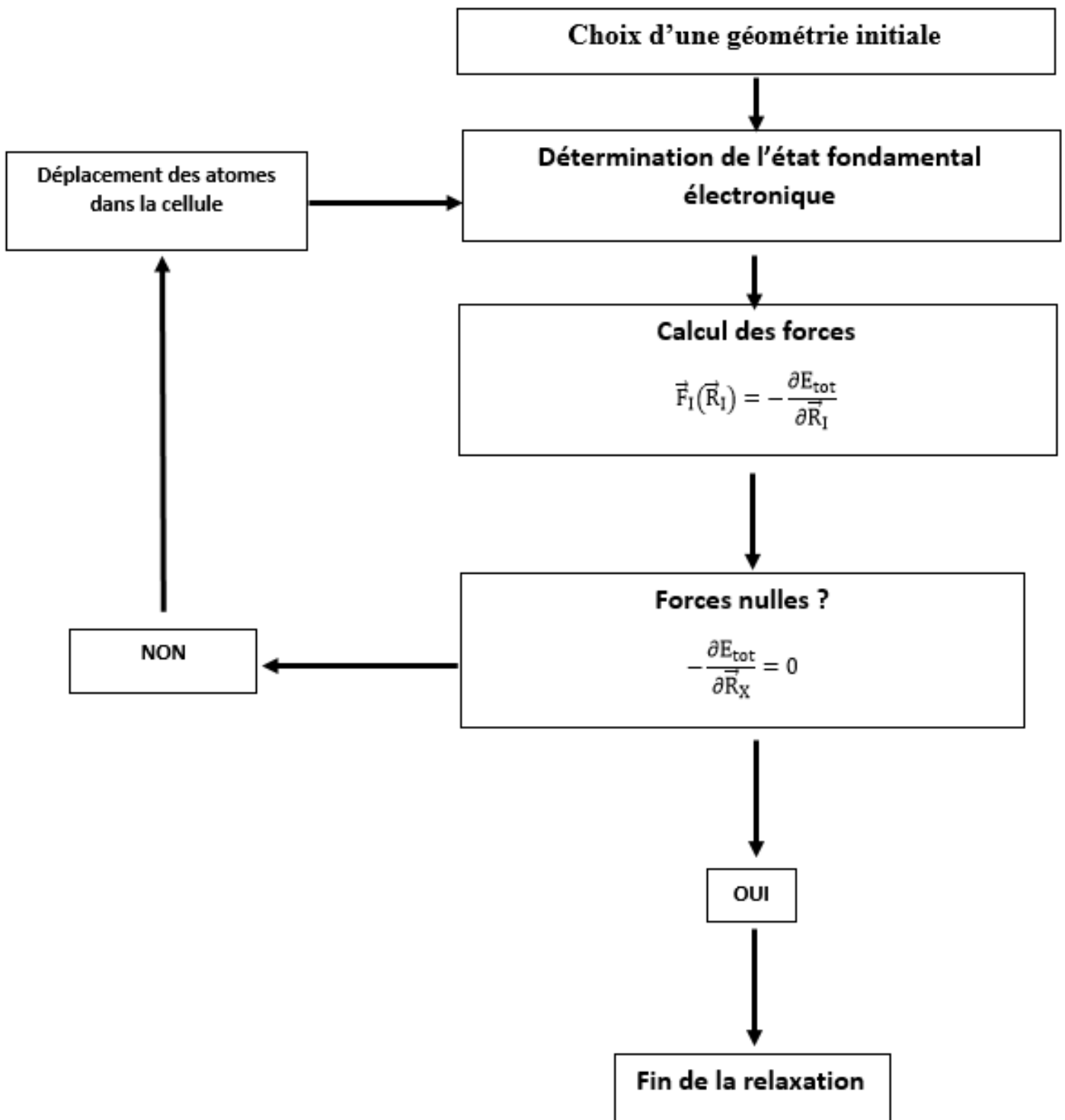


Figure I.2 : Schéma du principe de détermination de la géométrie d'équilibre[10]

I.12 Pseudo-potentiels :

Les solutions de l'équations de Kohn-Sham auto-cohérentes sont soumises à diverses approximations. Des méthodes ont été développées pour réduire le temps de calcul (convergence rapide) sans compromettre le résultat des calculs.

L'approximation pseudo-potentiel est basée sur le fait que les électrons de cœur ne soient pas affectés par l'environnement chimique de l'atome auquel ils appartiennent, cela rend le calcul moins coûteux en temps de calcul par rapport aux méthodes à plein potentiel. Normalement, les électrons du noyau ont une influence minime sur les propriétés des solides, mais leur inclusion appropriée dans les pseudo-potentiels crée de la place pour l'utilisation suffisante d'ensembles de base d'ondes planes dans les calculs de structure électronique. Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels : les plus répandus et utilisés de nos jours sont ceux à norme conservée et ultra-soft. Ces derniers permettent d'avoir le meilleur compromis entre les ressources utilisées pour le calcul et les résultats obtenus.

I.13 Code de calcul :

Le travail que nous avons fait a été effectué à l'aide du code CASTEP [11] un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

CASTEP (pour Cambridge Serial Total Energy Package) est un code de modélisation des matériaux complet basé sur une description quantique des électrons et des noyaux. Il utilise les méthodes robustes d'un ensemble de base d'ondes planes et de pseudo-potentiels. Ce code a été développé par Mike Payne en 1988.

L'exécution de ce code a pu se faire grâce au logiciel « Materials Studio » initialement développé par l'entreprise Accelrys et maintenant par l'entreprise BOAVIA, qui est une interface graphique de simulation atomistique, permettant de manipuler des systèmes cristallins ou des molécules, et met à disposition plusieurs autres codes de calculs quantiques.

I.14 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons abordé les notions théoriques de base de la DFT ainsi que le cheminement et étapes qui ont permis son développement, donc nous avons pu une idée générale de comment s'effectue une simulation atomistique. Ceci servira de base solide pour la compréhension et application de nos différents calculs.

CHAPITRE II : Propriétés physiques du Silicium

CHAPITRE II : Propriétés physiques du Silicium

II.1 Introduction :

Le Silicium est un matériau semi-conducteur appartenant à la colonne IV de la classification périodique des éléments. Comme une majorité des composés présentant 4 électrons de valence (cas du Carbone et du Germanium), il cristallise dans une structure cubique à face centrée de type diamant.

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus dans nos calculs de simulation atomistique des propriétés physiques du silicium (Diamant) à pression nulle. Les propriétés étudiées sont : structurales (paramètre de maille cristalline), élastiques (Constantes et modules élastique et vitesses de propagation des ondes acoustiques), thermodynamiques (Température de Debye et Energie de cohésion) ainsi que les propriétés électroniques (énergie du gap).

II.1.1 Méthode de Calcul :

Pour exécuter les calculs nécessaires à notre étude, nous avons utilisé le code CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. En premier lieu, nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales, où le paramètre de la maille cristalline a été déterminé. Nous avons ainsi réalisé des tests de convergences du paramètre de maille par rapport à la grille des points-k (K_g), utilisée dans l'échantillonnage de la 1ere zone de Brillouin, ainsi que par rapport à l'énergie de coupure (E_{cut}), qui représente la taille de la base d'ondes planes. L'optimisation du paramètre de maille a été réalisée en utilisant la méthode de relaxation de la cellule et la technique de minimisation (BFGS).

Lors de l'étude des propriétés élastiques, réalisée sur la maille cristalline optimisée, nous avons effectué quatre études de convergence : la convergence par rapport à la grille des points-k (K_g), convergence par rapport à l'énergie de coupure (E_{cut}), convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique de la courbe de la densité de l'énergie de déformation élastique et on a fini avec la convergence par rapport à l'amplitude du paramètre de déformation élastique (δ_{max}). Nous avons ainsi obtenu des valeurs optimisées des constantes élastiques qui nous ont servi pour le calcul des modules élastiques qui sont : le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson.

Nous sommes ensuite passés à l'évaluation des propriétés thermodynamiques en passant par l'évaluation des vitesses de propagation des ondes acoustiques et la température de Debye

ainsi que l'énergie de cohésion. En dernier lieu, nous avons procédé à l'évaluation des propriétés électroniques notamment l'énergie du gap et la structure de bandes en faisant aussi des études de convergences par rapport à K_g et E_{cut} .

Dans l'ensemble des calculs précédents, nous avons adopté les paramètres suivants:

- Trois fonctionnelles d'échange et de corrélations qui sont la GGA de Perdrew Burke Ernzerhof (PBE), la GGA de Perdrew Wang 1991 (PW91) et la LDA de Perdrew-Zunger (PZ).
- Des pseudo-potentiels de type Ultra-soft pour décrire l'interaction entre les électrons de valence et ceux du cœur ainsi que les noyaux alors que le reste des électrons ont été inclus dans le cœur.
- Les électrons 3s et 3p ont été considérés comme des électrons de valence, et donc traités explicitement dans les calculs.
- Nous avons adopté des grilles de points-k homogènes de type Monkhorst et Pack avec un décalage de (0.5 ; 0.5 ; 0.5) pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin.
- Critère de convergence des cycles SCF en énergie : 2×10^{-6} eV/atome.
- Force maximale : 0.03 eV/Å.
- Déplacement maximal : 0.002 Å.
- Contrainte maximale : 0.05 GPa.

II.2 Propriétés structurales (Paramètre de maille):

Le silicium peut se présenter sous plusieurs polymorphes selon les conditions thermodynamiques. Dans les conditions ambiantes de température et de pression le silicium présente une structure de type diamant ; qui est un réseau cubique à faces centrées (CFC) avec des atomes occupant la moitié des sites tétraédriques et de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227).

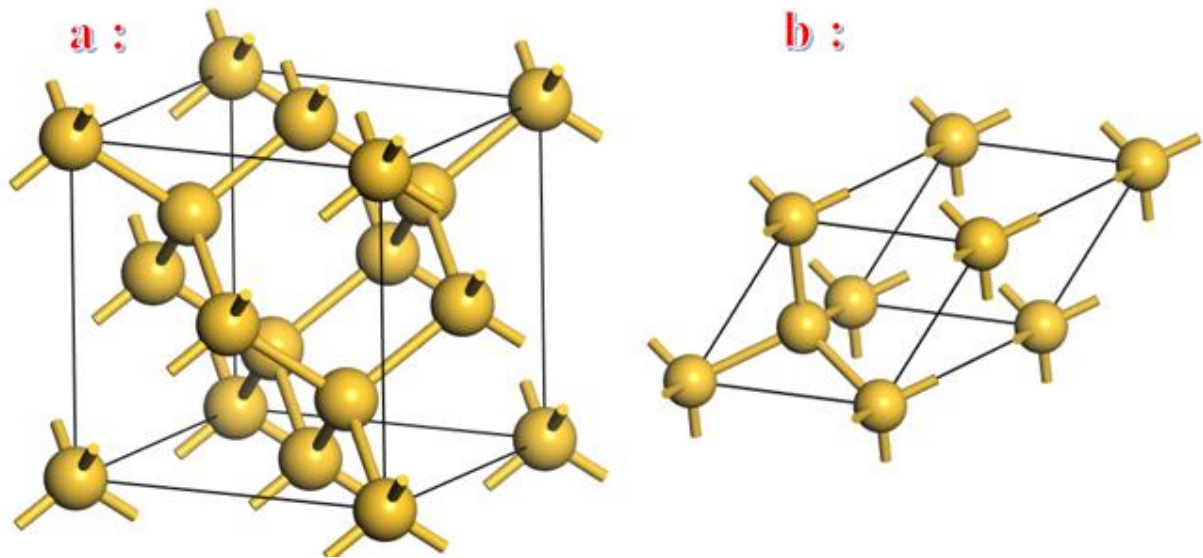


Figure II:(a): maille conventionnelle du Si-diamant/ (b): maille primitive du Si-diamant

Les figures (a) et (b) sont la représentation de la maille conventionnelle et de la maille primitive.

La maille primitive est un rhomboèdre régulier d'angle $\alpha = 60^\circ$ et de paramètre $a' = \frac{\sqrt{2}}{2} a$, avec a' le paramètre de maille primitive et a le paramètre de maille conventionnelle, elle représente le plus petit volume dans le cristal.

La maille conventionnelle du Si contient 8 atomes occupants les 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 primitive comporte plutôt 2 atomes occupants les positions : $000, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

II.2.1 Convergence par rapport à la grille des points K :

La convergence du paramètre de maille par rapport à la grille des points K, s'est faite en variant le K-grid d'une grille de (2x2x2) à (10x10x10) tout en ayant fixé préalablement la taille de la base des ondes planes avec une valeur de l'énergie de coupure raisonnable ($E_{cut}=40Ry$) pour obtenir des résultats plus ou moins optimisés. Puis nous avons fixé les paramètres du code CASTEP :

- Des pseudo-potentiels de type Ultra-soft.
- Un décalage de (0.5 ; 0.5 ; 0.5) pour l'échantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin.
- Critère de convergence des cycles SCF en énergie : 2×10^{-6} eV/atome.
- Force maximale : 0.03 eV/Å.
- Déplacement maximal : 0.002 Å.
- Contrainte maximale : 0.05 GPa.

Dans ces calculs, nous avons adopté trois fonctionnelles d'échange et de corrélations qui sont la : GGA-PBE, la GGA-PW91 et la LDA-PZ pour chaque calcul.

Les tableaux et figures suivants résument les valeurs qu'on a obtenues pour chaque fonctionnelle. Kg converge quand la courbe du paramètre de maille se stabilise.

Tableau II.1: Valeurs du paramètre de maille du Silicium Diamant en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA- PBE et $E_{cut}= 40Ry$

Kg	a (Å)
2x2x2	5,4722
3x3x3	5,4650
4x4x4	5,4644
5x5x5	5,4644
6x6x6	5,4645
7x7x7	5,4645
8x8x8	5,4645
9x9x9	5,4645
10x10x10	5,4645

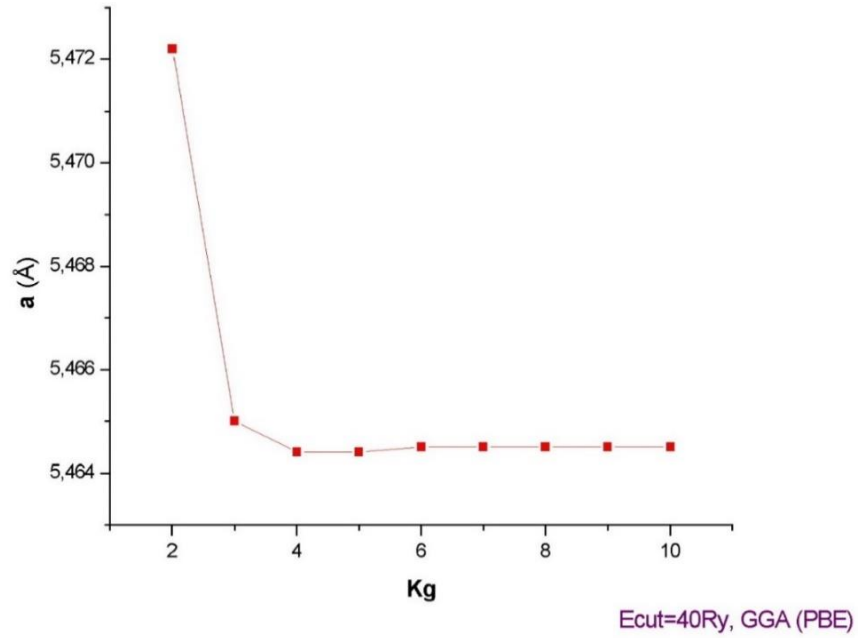


Figure II.1: Evolution du paramètre de maille en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA- PBE et Ecut= 40Ry

Tableau II.2 : Valeurs du paramètre de maille du Silicium Diamant en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle LDA-PZ et Ecut= 40Ry

Kg	a (Å)
2×2×2	5,38280
3×3×3	5,37580
4×4×4	5,37510
5×5×5	5,37500
6×6×6	5,37510
7×7×7	5,37514
8×8×8	5,37514
9×9×9	5,37514
10×10×10	5,37514

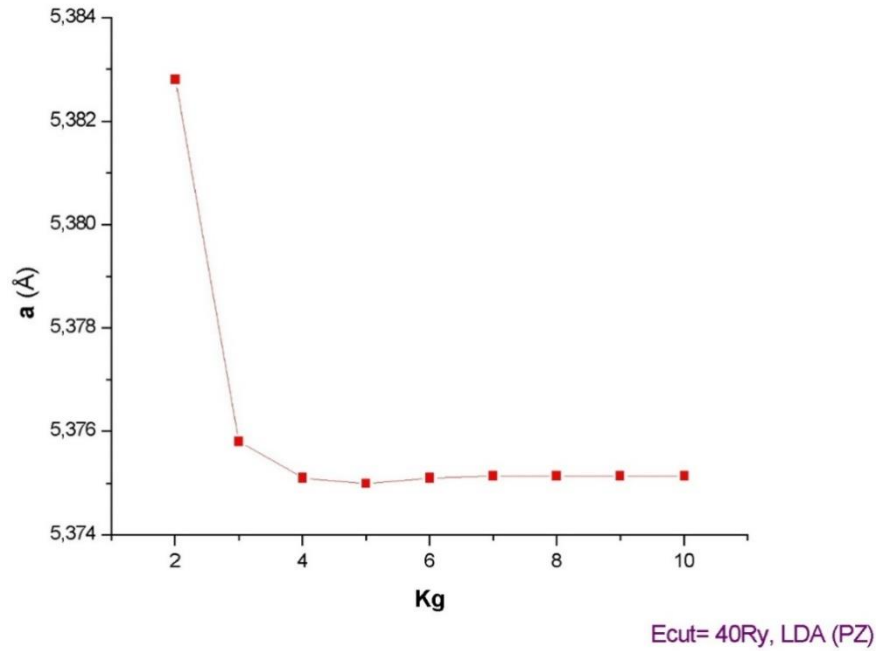


Figure II.2: Evolution du paramètre de maille en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle LDA-PZ et Ecut= 40Ry

Tableau II.3: Valeurs du paramètre de maille du Silicium Diamant en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA-PW91 et Ecut= 40Ry

Kg	a (Å)
2×2×2	5,4689
3×3×3	5,4620
4×4×4	5,4615
5×5×5	5,4615
6×6×6	5,4616
7×7×7	5,4616
8×8×8	5,4616
9×9×9	5,4616
10×10×10	5,4616

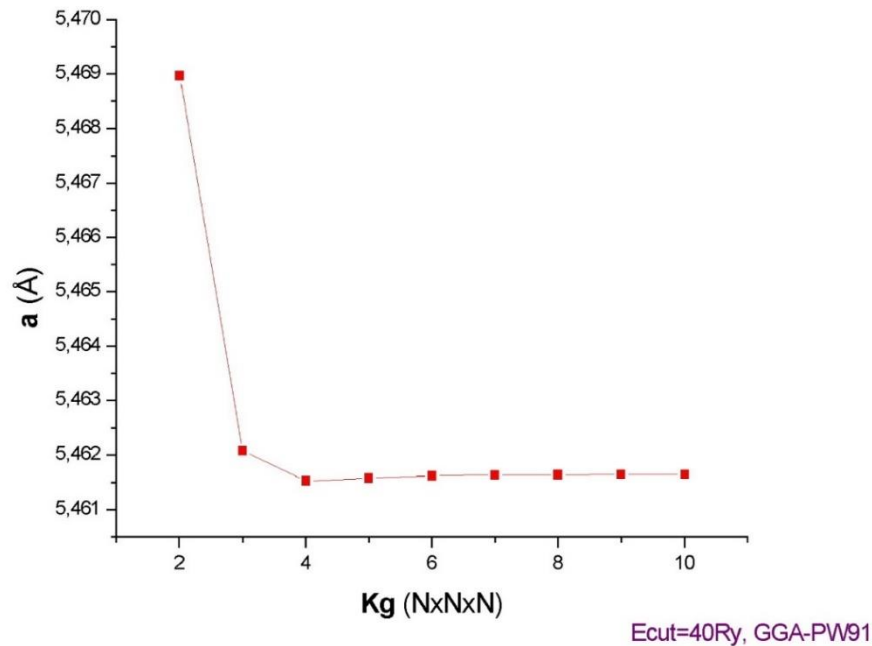


Figure II.3: Evolution du paramètre de maille en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA-PW91 et $E_{cut}= 40Ry$

Dans les Figures II.1, II.2 et II.3 (Pour GGA-PBE, LDA-PZ et GGA-PW91) on remarque que chacune des courbes décroît puis se stabilise à partir d'un $K_g = 4 \times 4 \times 4$. Dans notre cas on prendra un $K_g = 8 \times 8 \times 8$ comme valeur de convergence pour le paramètre de maille.

II.2.2 Convergence par rapport à E_{cut} :

Pour réaliser la convergence du paramètre de maille par rapport à l'énergie de coupure nous avons fixé K_g à $(8 \times 8 \times 8)$ qui est la grille de convergence et faire varier la valeur de E_{cut} entre 10Ry et 120Ry. Nous avons gardé les mêmes valeurs des paramètres que nous avons utilisés précédemment pour CASTEP.

Les tableaux et figures suivants résument les valeurs qu'on a obtenues pour chaque fonctionnelle.

Tableau II.4: Valeurs du paramètre de maille du Silicium Diamant en fonction de différentes valeurs de Ecut avec la fonctionnelle GGA-PBE et Kg=8x8x8.

Ecut (Ry)	a (Å)
10	5,5426
20	5,4606
30	5,4663
40	5,4645
50	5,4621
60	5,4633
70	5,4632
80	5,4632
90	5,4635
100	5,4635
110	5,4635
120	5,4635

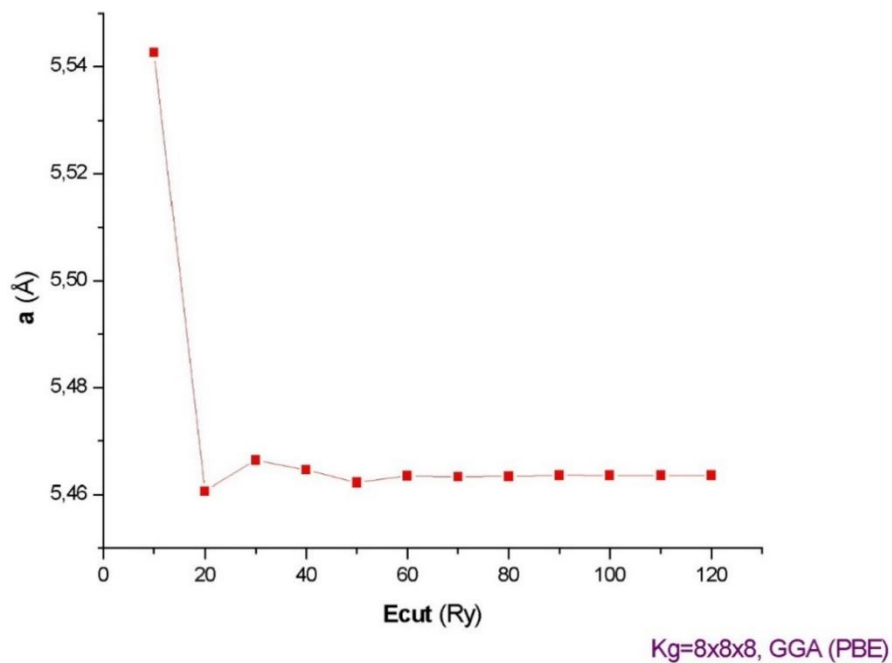


Figure II.4: Evolution du paramètre de maille en fonction de différentes valeurs de Ecut avec la fonctionnelle GGA-PBE et Kg=8x8x8

Tableau II.5: Valeurs du paramètre de maille du Silicium Diamant en fonction de différentes valeurs de Ecut avec la fonctionnelle LDA-PZ et Kg=8x8x8

Ecut (Ry)	a (Å) LDA
10	5,4422
20	5,3727
30	5,3756
40	5,3751
50	5,3751
60	5,3751
70	5,3751
80	5,3751
90	5,3751
100	5,3751
110	5,3751
120	5,3751

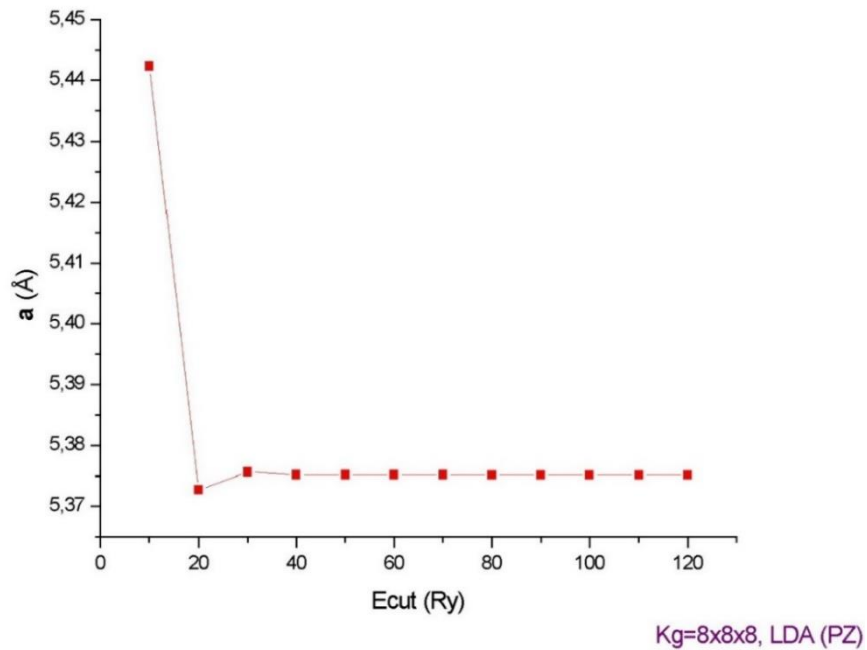
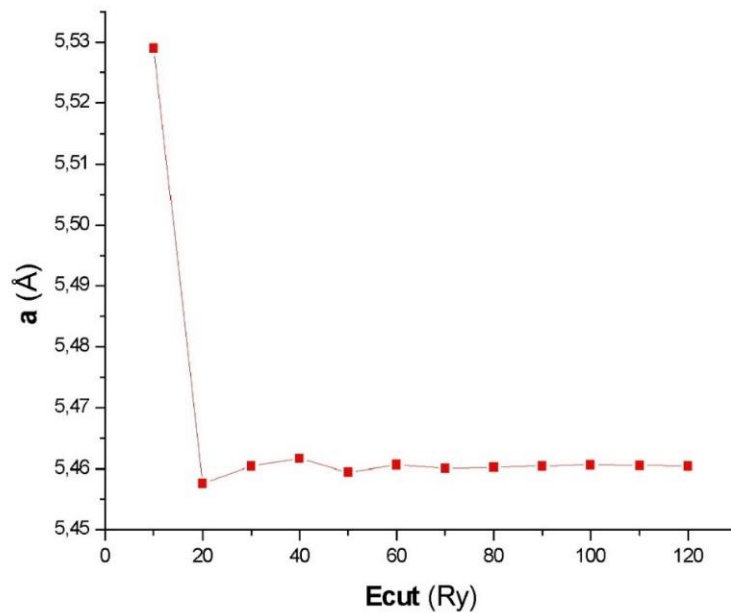


Figure II.5: Evolution du paramètre de maille en fonction de différentes valeurs de Ecut avec la fonctionnelle LDA-PZ et Kg=8x8x8.

Tableau II.6 : Valeurs du paramètre de maille du Silicium Diamant en fonction de différentes valeurs de Ecut avec la fonctionnelle GGA-PW91 et Kg=8x8x8

Ecut (Ry)	a (Å) PW91
10	5,5289
20	5,4575
30	5,4604
40	5,4616
50	5,4593
60	5,4606
70	5,4600
80	5,4601
90	5,4604
100	5,4606
110	5,4604
120	5,4604



Kg=8x8x8, GGA-PW91

Figure II.6: Evolution du paramètre de maille en fonction de différentes valeurs de Ecut avec la fonctionnelle GGA-PW91 et Kg=8x8x8.

Dans les Figures II.4, II.5 et II.6 (Pour GGA-PBE, LDA-PZ et GGA-PW91) on remarque que chacune des trois courbes décroît puis se stabilise à partir de 30Ry. On prendra un $E_{cut}=80Ry$ comme valeur de convergence pour le paramètre de maille.

Pour un $K_g = 8 \times 8 \times 8$ et un $E_{cut}=80Ry$ nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$a^{GGA}(\text{Optimisé})=5,4633\text{Å}$$

$$a^{LDA}(\text{Optimisé})=5,3752\text{Å}$$

$$a^{PW91}(\text{Optimisé})=5,4602\text{Å}$$

II.2.3 Effet de la fonctionnelle d'échange et corrélations :

Sachant que le paramètre de maille expérimentale est égal à 5.43071Å , on constate que a^{GGA} et a^{PW91} sont supérieures à cette valeur et que a^{LDA} y est inférieure. Le paramètre de maille est : Surestimé de 0,6% et 0,54% avec les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PW91 respectivement. Il est Sous-estimé de 1% avec la fonctionnelle LDA-PZ.

Les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PW91 donnent des valeurs quasi identiques (à $0,003\text{Å}$ près). En notant que la fonctionnelle GGA-PW91 est en meilleur accord la valeur expérimentale.

Le calcul du pourcentage d'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est évalué comme suit :

$$\Delta a\% = \frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

L'écart est de moins d'un pourcent, on pourra donc dire que les fonctionnelles GGA et LDA donnent une très bonne évaluation du paramètre de maille, on remarquera aussi que ces fonctionnelles entourent parfaitement la valeur expérimentale, ou la fonctionnelle GGA (PBE et PW91) forme une borne supérieure et que la fonctionnelle LDA forme une borne inférieure, d'où l'intérêt d'utiliser ces fonctionnelles pour évaluer cette propriété.

II.3 Propriétés Élastiques (Constantes et modules élastiques) :

II.3.1 Rappel sur l'élasticité

La contrainte :

Une contrainte est une force appliquée sur une unité de surface [12] et notée σ_{ij} l'indice (j) correspond à la direction de la force et (i) correspond à la normale au plan sur lequel la force est appliquée. La contrainte est exprimée avec un tenseur de rang 2 à 9 composantes :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2-2)$$

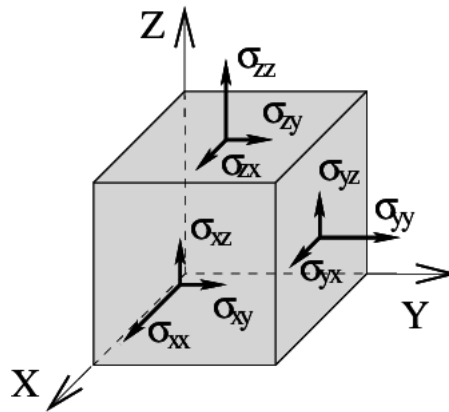


Figure II.c : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contrainte [12]

La déformation :

Un matériau se déforme sous l'effet d'une contrainte (force) appliquée ce qui conduit à un changement de forme et/ou de volume [12], la déformation ϵ s'exprime par un tenseur de rang 2 :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (2-3)$$

Les trois composantes diagonales (ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33}), représentent les déformations allongement ou de compression, le reste des composantes représente les déformations de cisaillement.

Les tenseurs de contraintes et de déformations sont symétriques c'est-à-dire

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (2-4)$$

Et

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \quad (2-5)$$

Cette symétrie va réduire le nombre de composantes indépendantes à six.

L'Elasticité :

L'élasticité est la réponse d'un matériau à des contraintes extérieures, contraintes qui provoquent des déformations réversibles, c'est-à-dire la capacité du matériau à regagner sa forme initiale après sollicitation. Une relation lie proportionnellement la contrainte et la déformation. Cette relation est décrite par la loi de Hooke pour les faibles déformations et s'exprime ainsi :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2-6)$$

Tel que C_{ijkl} sont les composantes d'un tenseur de rang 4 (3^4 soit 81 composantes). Ces composantes sont appelées constantes élastiques qui sont exprimés par unité de Force/Surface ou unité d'Energie/Volume. On peut réduire les composantes de ce tenseur de 81 à 21 par symétrie des tenseurs de contrainte et de déformation. On peut d'autant plus le simplifier en passant à une matrice (6x6) en adoptant la notation de Voigt.

La notation de Voigt[13] :

Notation tensorielle	11	22	33	23	13	12
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Les tenseurs de contrainte et de déformation sont alors noté sous forme de vecteurs colonnes :

$$\sigma_i = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix}; i = 1, 2 \dots 6 \quad \varepsilon_j = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} = \varepsilon_1 \\ \varepsilon_{yy} = \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{zz} = \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = \varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = \varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = \varepsilon_6 \end{bmatrix}; j = 1, 2 \dots 6 \quad (2-7)$$

On peut donc exprimer la loi de Hooke avec la notation de Voigt ainsi :

$$\sigma_{ij} = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \cdot \varepsilon_j \quad (2-8)$$

C_{ij} représentant les éléments d'une matrice à 36 composantes

$$\bar{C}_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2-9)$$

Un cristal cubique est caractérisé par 3 constantes élastiques indépendantes qui sont C_{11} , C_{12} et C_{44} [14]:

$$\bar{C}_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2-10)$$

Un cristal quadratique (tétraogonal I) est caractérisé par 6 constantes élastiques indépendantes qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} [14]:

$$\bar{C}_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2-11)$$

Densité d'énergie élastique :

Quand un matériau est soumis à une contrainte, il se déforme, et cette déformation dépend de la contrainte appliquée ainsi que du system cristallin.

$$\text{Soit : } X_i = x_i + u_i$$

Tel que x_i représente les coordonnées d'avant la déformation et X_i les coordonnées après la déformation le long d'axes quelconques et u_i représente les déplacements suivant l'axe de déformation.

Quand le matériau est déformé le tenseur de déformation s'exprimé donc comme suit :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2-12)$$

En effectuant un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on trouve cette relation:

$$U = \frac{E - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (2-13)$$

Et en simplifiant avec la notation de Voigt on trouve :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_j \quad (2-14)$$

Avec U , E , E_0 et V_0 respectivement la densité d'énergie élastique du système, énergie du système après application de la contrainte, énergie du système a l'équilibre et volume à l'équilibre du matériau .

II.3.2 Calcul des constantes élastiques :

Les propriétés élastiques d'un matériau peuvent être décrites à partir des constantes élastiques. Elles jouent un rôle important dans la détermination du comportement élastique et les forces agissant sur un solide, elles permettent de donner des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. Et pour calculer ces constantes élastiques on applique une déformation sur le cristal et on étudie sa réponse. Pour le système de symétrie cubique nous avons ces 3 déformations pour calculer le tenseur des constantes élastiques :

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

Ainsi, ces déformations nous permettront de calculer les densités d'énergie élastique suivantes :

$$\bar{\bar{\epsilon}}_1 \Rightarrow U_1 = \frac{3}{2} [C_{11} + 2C_{12}] \delta^2 \quad (2-15)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_2 \Rightarrow U_2 = [C_{11} - C_{12}] \delta^2 + \frac{1}{2} C_{11} \frac{\delta^4}{(1-\delta^2)^2} \quad (2-16)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}_3 \Rightarrow U_3 = 2C_{44} \delta^2 \quad (2-17)$$

Une optimisation des positions d'atomes dans la maille déformée doit être effectuée, et ainsi pour calculer les constantes élastiques on fait un fit (ajustement) parabolique des densités d'énergies élastiques (U) en fonction des paramètres de déformations.

Quatre études de convergences sont nécessaires à effectuer pour aboutir à des valeurs des constantes élastiques optimisées

Convergence par rapport à la grille des points K :

Pour réaliser cette étude convergence, nous avons fixé l'énergie de coupure à $E_{cut}=80Ry$, la valeur de $\delta_{max}=0,003$ et le nombre de points du fit parabolique $N_{pts}=4$, et nous avons fait

varier la grille des points k manuellement d'une grille de 2x2x2 à 10x10x10 tout ça en utilisant les trois fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ.

La fonctionnelle GGA-PBE

Tableau II.7: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de Kg avec la fonctionnelle GGA-PBE.

Kg	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
2x2x2	156,43155	47,50115	65,36095
3x3x3	150,3186	52,24815	70,91505
4x4x4	151,1985	53,86065	73,6568
5x5x5	151,9962	54,94985	72,36655
6x6x6	152,3589	55,48645	73,79155
7x7x7	152,47965	55,76855	74,459
8x8x8	152,5083	55,92655	74,80255
9x9x9	152,51775	56,01735	76,2227
10x10x10	152,52415	56,076	76,36715

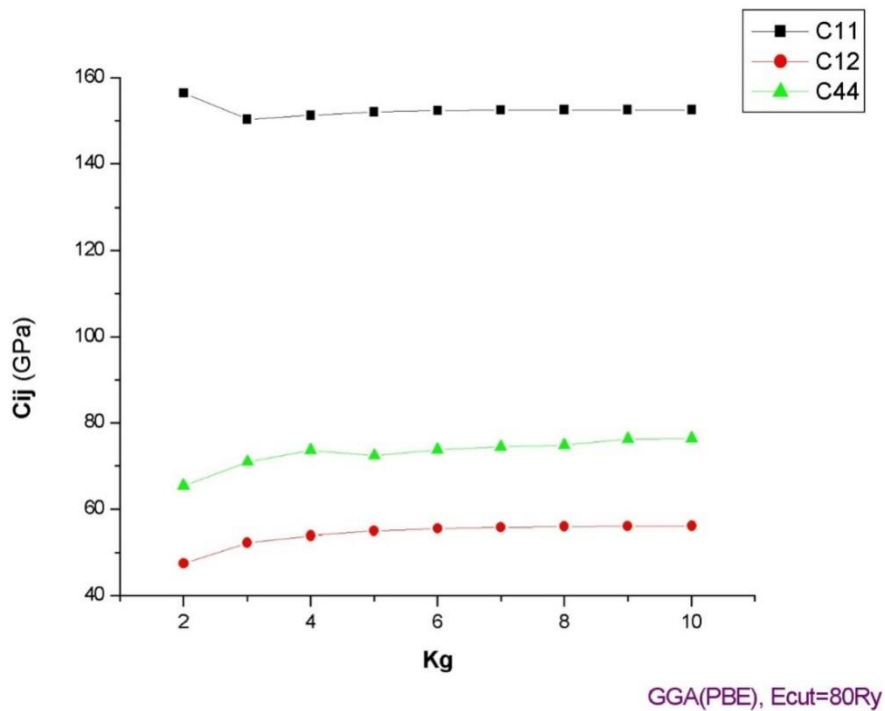


Figure II.7: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de Kg avec la fonctionnelle GGA-PBE.

La fonctionnelle LDA-PZ :

Tableau II.8 : Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de Kg avec la fonctionnelle LDA-PZ.

Kg	C₁₁ (GPa)	C₁₂ (GPa)	C₄₄ (GPa)
2×2×2	166,71715	53,99975	63,7096
3×3×3	159,96195	59,8717	69,2187
4×4×4	161,25395	61,5841	75,2311
5×5×5	162,17175	62,7167	74,8905
6×6×6	162,72885	63,40965	76,68135
7×7×7	162,7738	63,6122	77,5056
8×8×8	162,9382	63,91705	77,87345
9×9×9	162,7836	63,8669	78,08935
10×10×10	162,7621	63,9071	79,57595

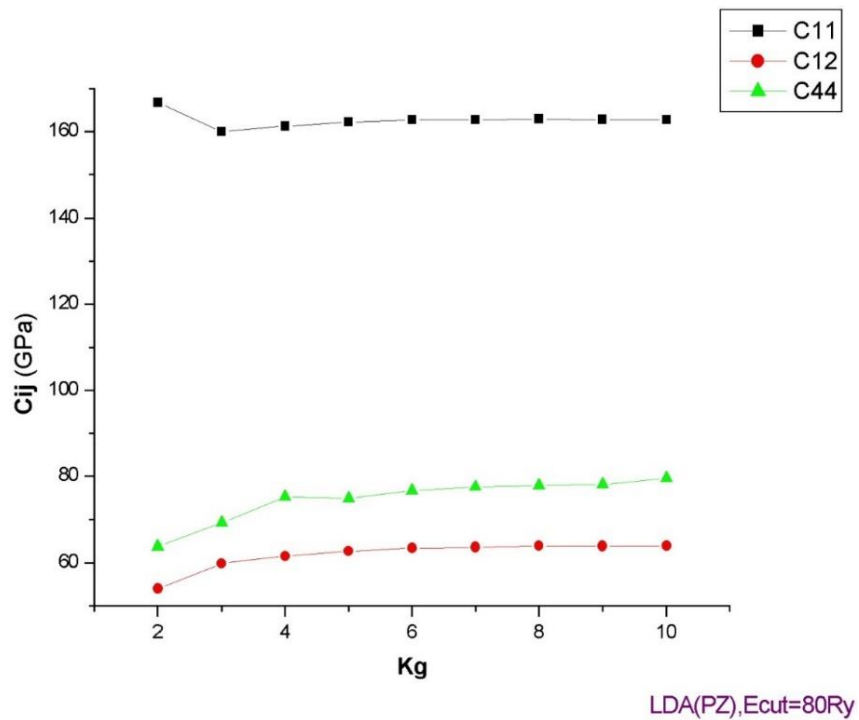


Figure II.8: Evolution des constantes élastiques (Cij) du Silicium Diamant en fonction de Kg avec la fonctionnelle LDA-PZ.

La fonctionnelle GGA-PW91

Tableau II.9: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de Kg avec la fonctionnelle GGA-PW91.

Kg	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
2×2×2	164.57535	53.39735	68.02160
3×3×3	158.44645	58.57090	71.86460
4×4×4	159.36330	60.25115	76.27220
5×5×5	160.17080	61.35815	75.05150
6×6×6	160.53340	61.90280	76.56415
7×7×7	160.65225	62.19070	77.25495
8×8×8	160.67315	62.34800	77.60735
9×9×9	160.67955	62.44115	79.10635
10×10×10	160.67425	62.48735	79.12625

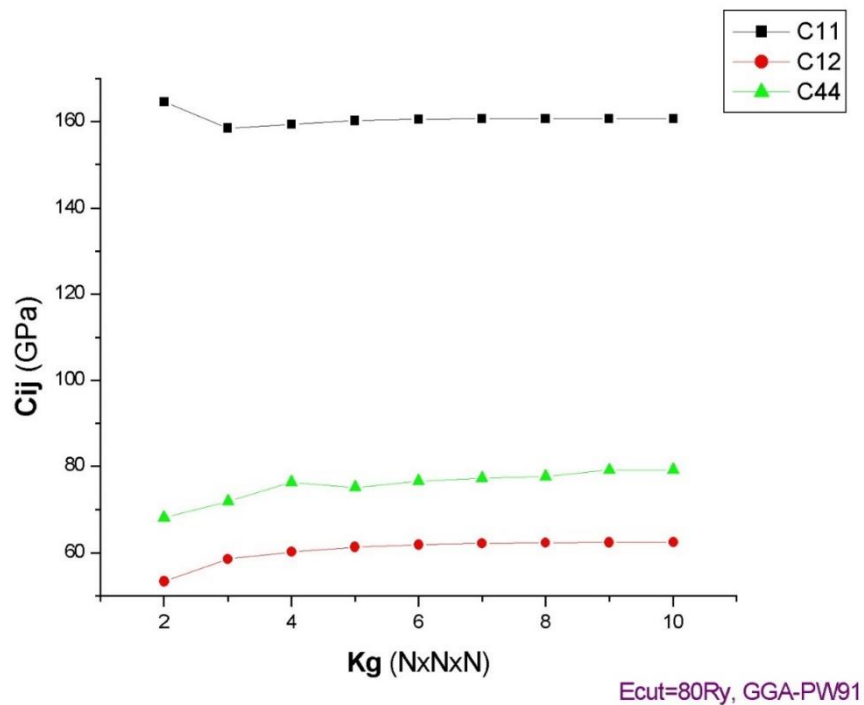


Figure II.9: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de Kg avec la fonctionnelle GGA-PW91.

En observant les figures (II.7) (II.8) (II.9) on remarque que les courbes évoluent quasiment de la même manière (Pour GGA et LDA), tel que la constante C_{11} décroît légèrement puis se stabilise à partir de $K_g=3 \times 3 \times 3$ et les constantes C_{12} , C_{44} augmentent légèrement puis se stabilisent à partir de $K_g=4 \times 4 \times 4$. Pour la suite des calculs on prendra $K_g=8 \times 8 \times 8$ comme valeur de convergence.

Convergence par rapport à Ecut:

Cette fois ci nous avons fixé la valeur de $\delta_{\max}=0,003$, le nombre de points du fit parabolique $N_{\text{pts}}=4$ et $K_g=8 \times 8 \times 8$ et nous avons fait varier l'énergie de coupure manuellement de 10Ry à 120Ry en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ.

La fonctionnelle GGA-PBE :

Tableau II.10: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de Ecut avec la fonctionnelle GGA-PBE.

Ecut (Ry)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
10	148,3392	53,27185	80,1059
20	157,42335	58,17835	71,33475
30	148,4433	56,1259	72,68845
40	154,46095	55,8919	79,06935
50	151,10055	54,9447	69,23305
60	155,50995	57,97075	79,33715
70	153,99645	56,25955	78,4196
80	152,5083	55,92655	74,80255
90	153,6126	56,32015	76,53695
100	153,60735	56,3189	76,47795
110	153,27065	56,1696	75,72915
120	153,26865	56,16955	75,7255

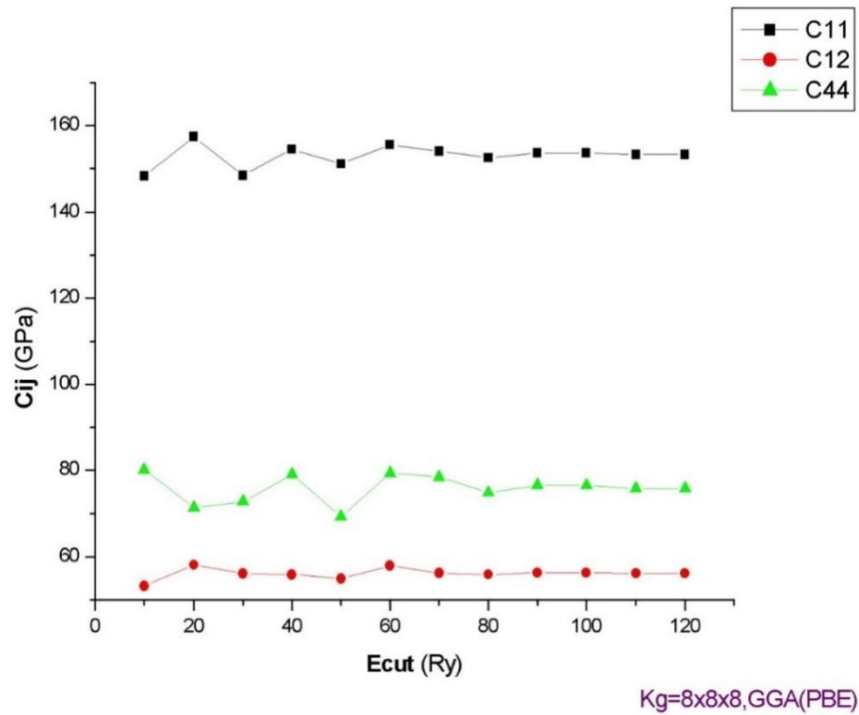


Figure II.10 : Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de E_{cut} avec la fonctionnelle GGA-PBE.

La fonctionnelle LDA-PZ :

Tableau II.11: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de E_{cut} avec la fonctionnelle LDA-PZ.

E_{cut} (Ry)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
10	156,32905	59,93145	74,9787
20	164,43145	64,6513	78,4741
30	162,6814	63,64125	76,96485
40	162,9465	63,9677	77,5428
50	162,94785	63,91695	77,48885
60	162,93395	63,90785	77,3738
70	162,94525	63,92735	77,8882
80	162,9382	63,91705	77,87345
90	162,94535	63,92455	77,87365
100	162,79825	63,77865	77,8977
110	162,80735	63,7824	77,89245
120	162,7912	63,76995	77,88385

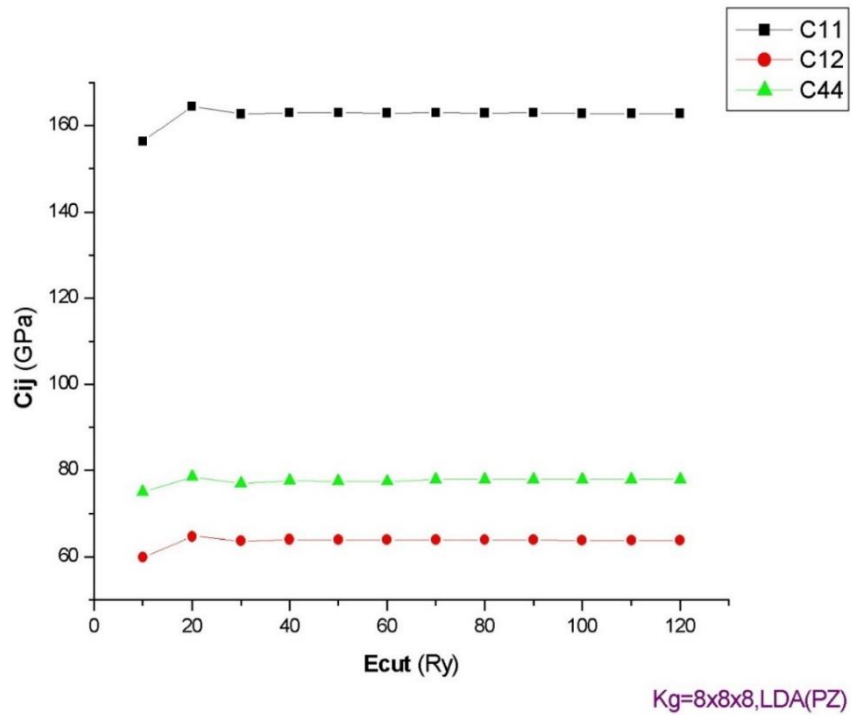


Figure II.11 : Evolution des constantes élastiques (Cij) du Silicium Diamant en fonction de Ecut avec la fonctionnelle LDA-PZ.

La fonctionnelle GGA-PW91

Tableau II.12: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de Ecut avec la fonctionnelle GGA-PW91.

Ecut (Ry)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
10	156.74395	59.92260	79.34155
20	163.69625	63.16480	78.17545
30	157.51605	62.71135	77.10125
40	161.50555	61.89100	79.06535
50	158.69680	61.32350	71.88485
60	161.19010	62.98490	80.77850
70	160.62575	62.31540	77.85735
80	160.67315	62.34800	77.60735
90	160.37225	62.60074	78.26901
100	160.36710	62.59545	78.22000
110	160.09546	62.38077	77.35611
120	160.07325	62.38820	77.35845

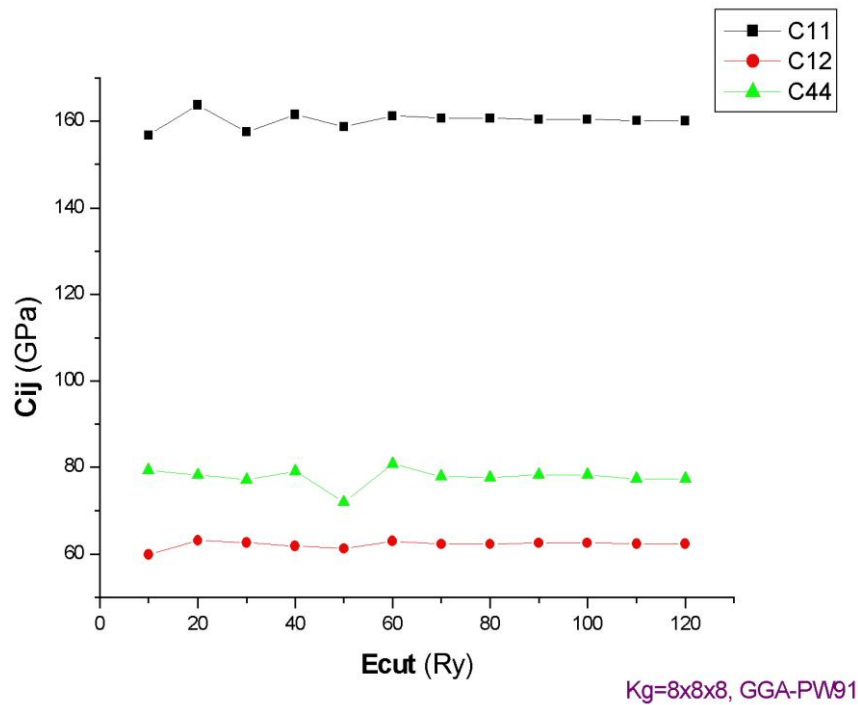


Figure II.12: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de E_{cut} avec la fonctionnelle GGA-PW91

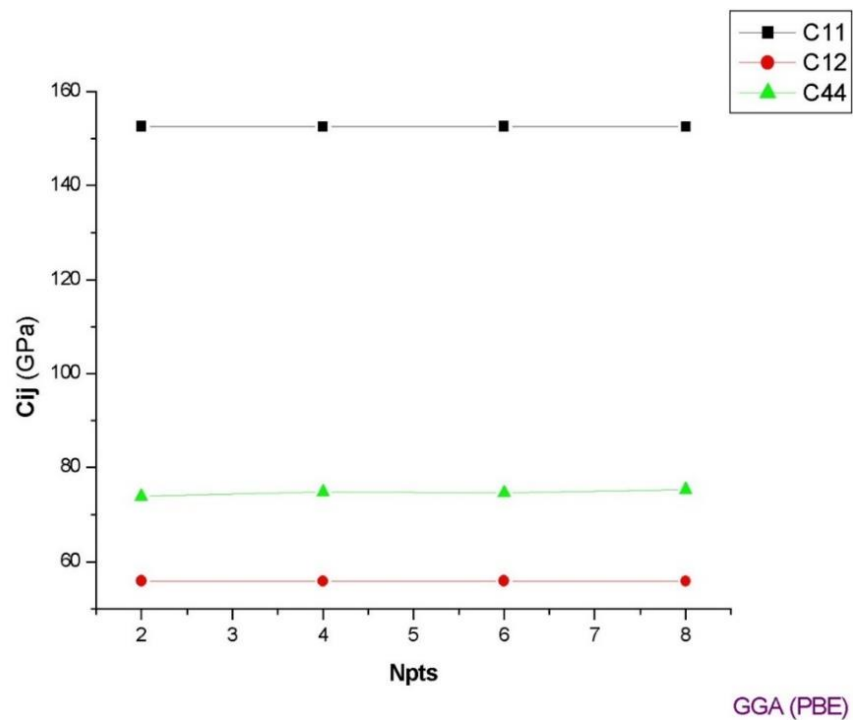
Pour les figure (II.10) et (II.12) on observe des fluctuations dans les courbes représentant les trois constantes (C_{11} , C_{12} , C_{44}) qui se stabilisent à partir de 70Ry, tandis que pour la figure (II.11) les courbes sont assez stables à partir de 30Ry. Pour la suite des calculs, on optera alors pour une énergie de coupure $E_{cut}=80Ry$ comme valeur de convergence.

Convergence par rapport au nombre de points du fit parabolique (Npts) :

On fixe: $\delta_{max}=0,003$, $E_{cut}=80Ry$ et $Kg=8x8x8$ et on fait varier le nombre de points du fit parabolique de 2 à 8 en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ.

La fonctionnelle GGA-PBE :**Tableau II.13:** Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction du nombre de

Npts	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
2	152,53567	55,94917	73,87333
4	152,5083	55,92655	74,80255
6	152,53114	55,94838	74,59819
8	152,50501	55,92721	75,24192

**Figure II.13:** Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction du nombre de points du fit parabolique (Npts) avec la fonctionnelle GGA-PBE.

La fonctionnelle LDA-PZ :

Tableau II.14: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction du nombre de points du fit parabolique (Npts) avec la fonctionnelle LDA-PZ.

Npts	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
2	162,91217	63,89233	76,78883
4	162,9382	63,91705	77,87345
6	162,97474	63,9549	77,66688
8	162,89479	63,87754	78,30768

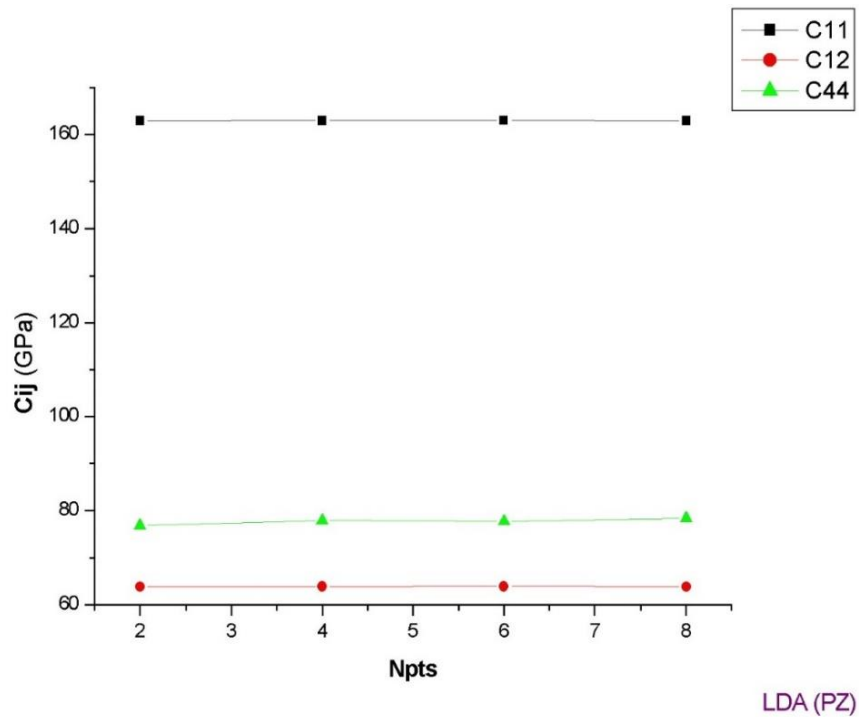


Figure II.14 : Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction du nombre de points du fit parabolique (N_{pts}) avec la fonctionnelle LDA-PZ.

La fonctionnelle GGA-PW91

Tableau II.15: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction du nombre de points du fit parabolique (Npts) avec la fonctionnelle GGA-PW91.

Npts	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
2	160.70683	62.37783	76.56567
4	160.67315	62.34800	77.60735
6	160.70171	62.37460	77.35969
8	160.69357	62.37025	77.97147

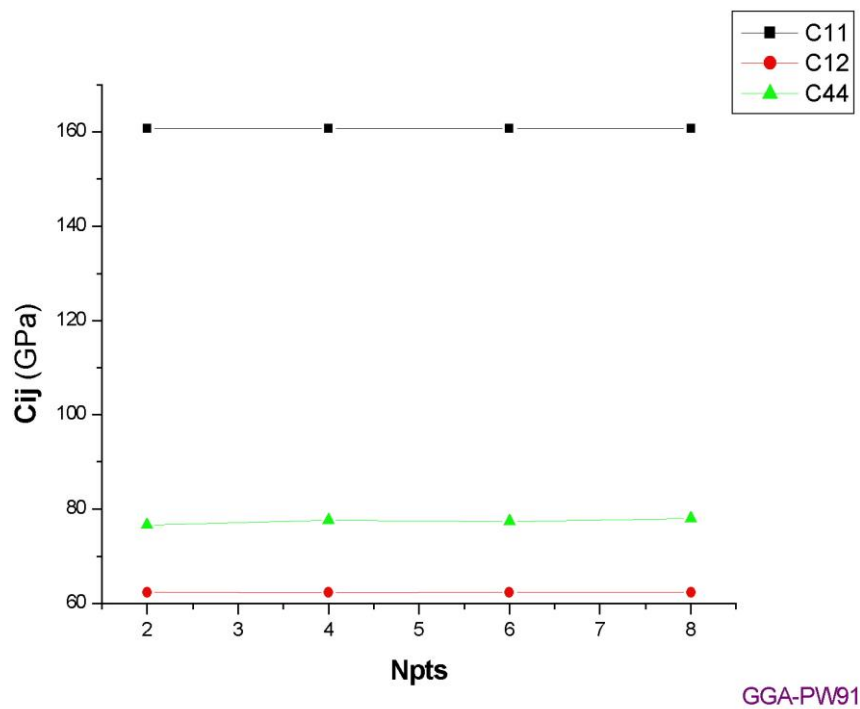


Figure II.15: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction du nombre de points du fit parabolique (Npts) avec la fonctionnelle GGA-PW91

D'après les figures précédentes on remarque que les constantes élastiques restent stables et insensibles face à la variation du nombre de points du fit parabolique. Ainsi, on gardera la valeur par défaut Npts=4 comme valeur de convergence.

Convergence par rapport à δ_{\max} :

On fixe : $E_{\text{cut}}=80\text{Ry}$, $K_g=8 \times 8 \times 8$ et $N_{\text{pts}}=4$ et on fait varier δ_{\max} de 0.001 à 0.01 en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ on obtient les résultats suivants.

Avec la fonctionnelle GGA-PBE :

Tableau II.16 : Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de δ_{\max} avec la fonctionnelle GGA-PBE.

δ_{\max}	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0,001	152,3016	55,7526	84,70815
0,002	152,52908	55,95398	76,39358
0,003	152,5083	55,92655	74,80255
0,004	152,52623	55,93451	74,85559
0,006	152,58433	55,95862	73,8662
0,008	152,63359	55,96781	73,75271
0,01	152,6954	55,98209	73,82433

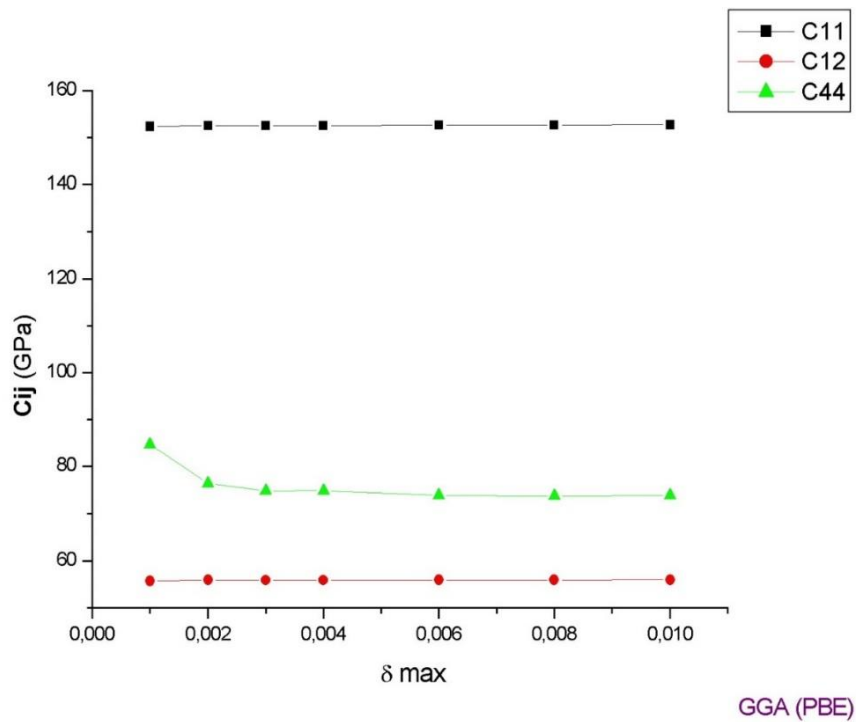


Figure II.16: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de δ_{\max} avec la fonctionnelle GGA-PBE.

La fonctionnelle LDA-PZ:

Tableau II.17: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de δ_{\max} avec la fonctionnelle LDA-PZ.

δ_{\max}	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0,001	162,31245	63,3297	89,75235
0,002	162,65467	63,63525	79,81275
0,003	162,9382	63,91705	77,87345
0,004	162,89243	63,88099	77,81227
0,006	162,89517	63,8962	76,7019
0,008	162,8829	63,90322	76,74722
0,01	162,8585	63,90911	76,85304

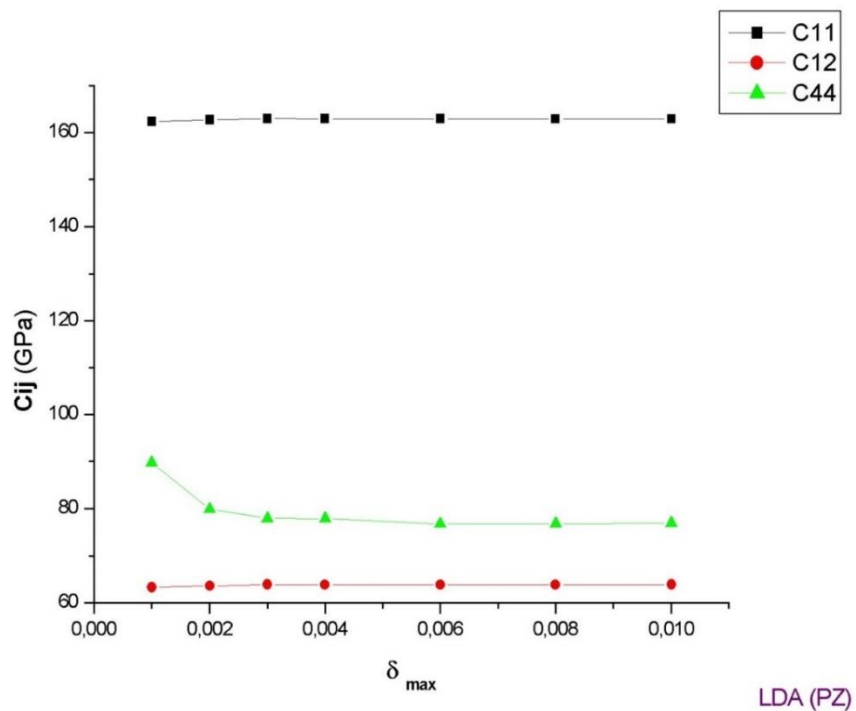


Figure II.17: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de δ_{\max} avec la fonctionnelle LDA-PZ

La fonctionnelle GGA-PW91

Tableau II.18: Valeurs des constantes élastiques du Silicium Diamant en fonction de δ_{max} avec la fonctionnelle GGA-PW91.

δ_{max}	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0,001	160.42020	62.12535	88.62570
0,002	160.69575	62.37412	79.32750
0,003	160.67315	62.34800	77.60735
0,004	160.70003	62.37330	77.53470
0,006	160.72177	62.38885	76.52265
0,008	160.73151	62.39931	76.41549
0,01	160.73696	62.41367	76.53039

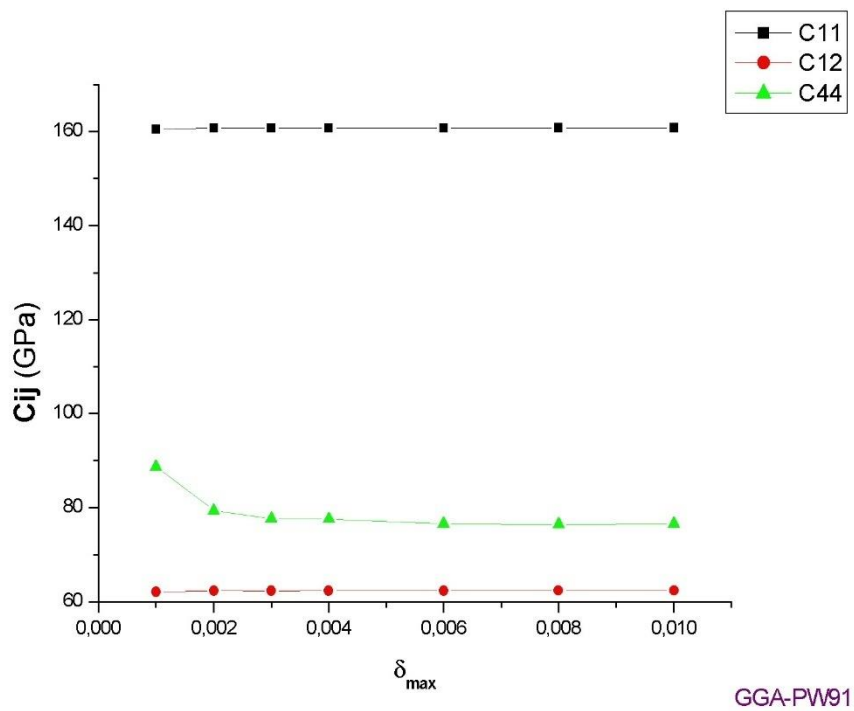


Figure II.18: Evolution des constantes élastiques (C_{ij}) du Silicium Diamant en fonction de δ_{max} avec la fonctionnelle GGA-PW91

D'après les figures (II.16) (II.17) et (II.18) on remarque que les constantes C_{11} et C_{12} restent stables tandis que la constante C_{44} décroît légèrement entre $\delta_{\max}=0.001$ et $\delta_{\max}=0.003$ puis se stabilise juste après. On adoptera $\delta_{\max}=0.004$ comme valeur de convergence.

Tableau II.19: Valeurs des constantes élastiques calculées comparées aux valeurs expérimentales

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Expériences	166	68,9	79,6
[15]	167,4	65,23	79,57
[16]	165.7	63.9	79,6
GGA-PBE	152,52623	55,93451	74,85559
LDA-PZ	162,89243	63,88099	77,81227
GGA-PW91	160.70003	62.37330	77.53470

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec les valeurs expérimentales, on remarque que les trois fonctionnelles sous-estiment toutes les constantes élastiques. Selon les différentes valeurs expérimentales la constante C_{11} est sous-estimée d'à peu près 13,1 à 14,8 GPa avec la GGA-PBE, de 2,8 GPa à 4,5 GPa avec la LDA-PZ et de 5 à 6,7 GPa avec GGA-PW91. La constante C_{12} est sous-estimée d'à peu près 8 à 13 GPa avec la GGA-PBE, de 0,02 GPa à 5 GPa avec la LDA-PZ et de 1,5 à 6,5 GPa avec GGA-PW91. La constante C_{44} est sous-estimée d'à peu près 4,72 à 4,75 GPa avec la GGA-PBE, de 1,8 GPa avec la LDA-PZ et de 2 GPa avec GGA-PW91.

L'écart de valeurs se situant à moins de 10% (Limite admise en DFT) on pourra dire que ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales en notant que cette fois-ci la fonctionnelle LDA-PZ est celle qui se rapproche le plus des résultats expérimentaux suivie par la fonctionnelle GGA-PW91 puis la GGA-PBE.

II.3.3 Module de compression (B) :

Le module de compression nous donne une estimation de la réponse élastique d'un matériau et peut être défini comme étant l'énergie minimale requise pour provoquer une déformation du volume d'un matériau solide soumis à une pression hydrostatique. Son expression s'exprime ainsi [17]:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2-18)$$

E représente l'énergie de la maille, P la pression appliquée et V le volume de la maille.

II.3.4 Module de cisaillement (G) :

Le module de cisaillement appelé aussi module de coulomb est une constante propre à chaque matériau et elle définit la résistance de ce dernier a une contrainte de cisaillement[18].

II.3.5 Module de Young (E) :

Le Module de Young peut être définit comme étant la résistance à la déformation c'est-à-dire la force qu'il faut appliquer pour atteindre le seuil d'élasticité d'un matériau[18].

II.3.6 Coefficient de poisson (ν) :

Le coefficient de poisson décrit la relation qu'il y a entre une déformation longitudinale et une déformation transversale d'un matériau suite à une contrainte de traction ou de compression. Cette déformation transversale est induite par la traction et se manifeste par une contraction du matériau[18]. Sa valeur varie de 0 (0,03 pour le Béryllium) à 0,5 pour le caoutchouc.

II.3.7 Approximations de Voigt Reuss et Hill :

Tous les modules définis précédemment peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques C_{ij} avec l'approximation de Voigt. Et en fonction des constantes de rigidité S_{ij} avec l'approximation Reuss. Et pour comparer avec les valeurs expérimentales on utilise l'approximation de Hill qui est une moyenne des deux approximations précédentes et donne une meilleure estimation de la valeur expérimentale.

Nous avons utilisé les formules suivantes pour calculer les modules élastiques [19]:

$$B^V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (2-19)$$

$$B^R = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (2-20)$$

$$B^H = \frac{B^V + B^R}{2} \quad (2-21)$$

$$G^V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})) \quad (2-22)$$

$$G^R = 15(4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}))^{-1} \quad (2-23)$$

$$G^H = \frac{G^V + G^R}{2} \quad (2-24)$$

$$E^V = 2G^V(1 + \nu^V) \quad (2-25)$$

$$E^R = 2G^R(1 + \nu^R) \quad (2-26)$$

$$E^H = \frac{E^V + E^R}{2} \quad (2-27)$$

$$\nu^V = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^V - 2G^V}{G^V + 3B^V} \right] \quad (2-28)$$

$$\nu^R = \frac{1}{2} \left[\frac{3B^R - 2G^R}{G^R + 3B^R} \right] \quad (2-29)$$

$$\nu^H = \frac{\nu^V + \nu^R}{2} \quad (2-30)$$

II.3.8 Vitesse de propagation d'ondes acoustiques :

Les vitesses acoustiques sont utilisées dans l'identification d'éventuelles transitions de phases d'un matériau et aussi dans le domaine de la géologie notamment dans l'interprétation des données sismiques. La vitesse moyenne est exprimée avec la relation suivante[19] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2-31)$$

Ou V_l est la vitesse longitudinale et V_t la vitesse transversale qui sont calculées à partir du module de compression et de cisaillement et de la densité.

$$V_t = \left[\frac{G}{\rho} \right]^{1/2} \quad (2-32)$$

$$V_l = \left[\frac{4G + 3B}{3\rho} \right]^{1/2} \quad (2-33)$$

Le tableau suivant résume tous les calculs de modules élastiques que nous avons effectué.

Tableau II.20: Valeurs des modules élastiques avec les approximations de Voigt, Reuss et Hill en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ comparés aux valeurs expérimentales.

	GGA-PBE	GGA-PW91	LDA-PZ	Expérience
B (GPa)	$B_V=88.1317$ $B_R=88.1321$ $B_H=88.1319(-10,1\%)$	$B_V=88.7722$ $B_R=88.7728$ $B_H=88.7725(-9,4\%)$	$B_V=96.8848$ $B_R=96.8851$ $B_H=96.8849(-1,16\%)$	98.02 [20]
G (GPa)	$G_V=64.2316$ $G_R=61.3583$ $G_H=62.7950(-6,28\%)$	$G_V=65.1851$ $G_R=62.2861$ $G_H=63.7356(-4,9\%)$	$G_V=66.4896$ $G_R=63.3281$ $G_H=64.9089(-3,12\%)$	67 [20]
E (GPa)	$E_V=155.0319$ $E_R=149.4031$ $E_H=152.2298(-9,9\%)$	$E_V=157.1022$ $E_R=151.4398$ $E_H=154.2834(-8,7\%)$	$E_V=162.3337$ $E_R=155.9960$ $E_H=159.1789(-5,8\%)$	169 [20]
v	$v_{Voigt}=0.2068$ $v_{Reuss}=0.2174$ $v_{Hill}=0.2121(-21,4\%)$	$v_{Voigt}=0.2050$ $v_{Reuss}=0.2156$ $v_{Hill}=0.2103(-22,1\%)$	$v_{Voigt}=0.2207$ $v_{Reuss}=0.2316$ $v_{Hill}=0.2261(-16,2\%)$	0.27 [20]
V_t (m/s)	$V_{t\ Voigt}=5298.4160$ $V_{t\ Reuss}=5178.5502$ $V_{t\ Hill}=5238.82 (-11\%)$	$V_{t\ Voigt}=5333.0898$ $V_{t\ Reuss}=5213.1507$ $V_{t\ Hill}=5273.46 (-10,4\%)$	$V_{t\ Voigt}=5260.8417$ $V_{t\ Reuss}=5134.2462$ $V_{t\ Hill}=5197.9 (-11,7\%)$	5887 [21]
V_l (m/s)	$V_{l\ Voigt}=8714.9273$ $V_{l\ Reuss}=8618.3341$ $V_{l\ Hill}=8666.7 (+2,5\%)$	$V_{l\ Voigt}=8755.3379$ $V_{l\ Reuss}=8658.5033$ $V_{l\ Hill}=8707.05 (+2,96\%)$	$V_{l\ Voigt}=8788.0853$ $V_{l\ Reuss}=8687.6899$ $V_{l\ Hill}=8738.03 (+3,3\%)$	8457 [21]
V_m (m/s)	$V_{m\ Voigt}=5853.6647$ $V_{m\ Reuss}=5727.9182$ $V_{m\ Hill}=5791.1 (+3,6\%)$	$V_{m\ Voigt}=5890.8406$ $V_{m\ Reuss}=5765.0526$ $V_{m\ Hill}=5828.33 (+4,3\%)$	$V_{m\ Voigt}=5821.0585$ $V_{m\ Reuss}=5687.9460$ $V_{m\ Hill}=5754.938 (+3\%)$	5588,9695 [21]

Dans ce tableau nous avons comparé nos calculs des modules élastiques, les vitesses d'ondes acoustiques et la température de Debye (calculés avec la moyenne de Hill) avec les valeurs expérimentales. Notre calcul DFT montre une différence relative avec les valeurs expérimentales tel que :

La GGA-PBE sous-estime le module de compression (B) de 10,1%, le module de cisaillement (G) de 6,28%, le module de Young (E) de 9,9%, le coefficient de Poisson ν de

21,4% et la vitesse transversale (V_t) de 11%, tandis que la vitesse longitudinale (V_l) et la vitesse moyenne (V_m) sont surestimé de 2,5% et 3,6% respectivement.

La GGA-PW91 sous-estime le module de compression (B)d'un écart de 9,4%, le module de cisaillement (G) de 4,9%, le module de Young (E) de 8,7%,le coefficient de Poisson (ν) de 22,1% et la vitesse transversale (V_t) de 10,4%,tandis que la vitesse longitudinale (V_l) et la vitesse moyenne (V_m) sont surestimé de 2,96% et 4,3% respectivement.

La LDA-PZ PW91 sous-estime le module de compression(B)d'un écart de 1,16%, le module de cisaillement (G) de 3,12%, le module de Young(E) de 5,8%,le coefficient de Poisson (ν) de 16,2% et la vitesse transversale (V_t) de 11,7%,tandis que la vitesse longitudinale (V_l) et la vitesse moyenne (V_m) sont surestimé de 3,3% et 3% respectivement.

On pourra remarquer que les calculs sont en assez proches des valeurs expérimentales en soulignant que la LDA-PZ est celle donne de meilleurs estimation de la majeure partie de modules étudiés ce qui parait logique vu que c'est aussi avec la LDA-PZ que nous avons obtenu une meilleure estimation des constantes élastiques.

II.4 Propriétés thermodynamiques :

II.4.1 Température de Debye Θ_D :

La température de Debye caractérise la dureté d'un matériau et sa capacité thermique. Elle peut être évaluée avec la vitesse moyenne des ondes acoustiques V_m avec cette relation :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3q}{4\pi V} \right]^{1/3} V_m \quad (2-34)$$

h étant la constant de Planck, K_B la constante de Boltzmann, V et q le volume nombre d'atomes de la maille.

Tableau II.21: Valeurs de la température de Debye avec les approximations de Voigt, Reuss et Hill en utilisant les fonctionnelles GGA (PBE et PW91) et LDA-PZ.

	GGA-PBE	GGA-PW91	LDA-PZ	Expérience[22]
$\Theta_D(K)$	$\Theta_{D \text{ Voigt}}=636.7600$ $\Theta_{D \text{ Reuss}}=623.0814$ $\Theta_{D \text{ Hill}}=629.9627$ (-1,25%)	$\Theta_{D \text{ Voigt}}=641.1649$ $\Theta_{D \text{ Reuss}}=627.4740$ $\Theta_{D \text{ Hill}}=634.3612$ (-0,57%)	$\Theta_{D \text{ Voigt}}=643.5940$ $\Theta_{D \text{ Reuss}}=628.8767$ $\Theta_{D \text{ Hill}}=636.2836$ (-0,27%)	638–648.8

Dans ce tableau nous avons comparé nos calculs de la température de Debye (calculés avec la moyenne de Hill) avec les valeurs expérimentales et on remarque que les fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ sous-estiment la température de Debye (Θ_D) de respectivement 1,25%, 0,57% et 0,27%.

II.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 constitutifs sont reliés par des liaisons faibles.

$$E_{coh} = \frac{E_{maille} - n E_{atome}}{n} \quad (2-35)$$

Avec E_{maille} l'énergie de totale la maille, E_{atome} l'énergie d'un atome et n nombre d'atomes de présents la maille.

Pour calculer l'énergie de cohésion nous devons tout d'abord calculer l'énergie d'un atome. Pour ce faire nous avons simulé dans le logiciel, un cube de longueur d'arête (L) contenant un seul atome, le but étant de minimiser l'interaction entre les atomes du réseau nous avons imposé plusieurs longueurs (à savoir que plus grand est(L) plus l'interaction est minime) pour déterminer la longueur de convergence et l'énergie de l'atome correspondante.

Le calcul a été fait en faisant deux études de convergences, l'une étant la convergence de l'énergie de cohésion par rapport à L (Ecut fixé à 80Ry) en faisant varier L de 5 jusqu'à 20Å, et l'autre une convergence de l'énergie de cohésion par rapport à Ecut (L fixé à 13Å qui est la valeur de la convergence précédente).

On a préalablement fixé aussi les paramètres suivants :

- La grille de point k au point gamma c.-à-d.: $K_g=1 \times 1 \times 1$ avec un décalage de (0,5 ; 0,5 ; 0,5)
- Spin de la valence dans l'état fondamentale à 1.

Les résultats finaux sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau II.22: Valeurs de l'énergie de liaison calculées en comparaison avec la valeur expérimentale.

$E_{\text{coh (exp)}}[23]$	-4.63 eV/atome
$E_{\text{coh (GGA-PBE)}}$	-4,622 eV/atome (+0.1%)
$E_{\text{coh (LDA-PZ)}}$	-5,3658eV/atome (-16%)
$E_{\text{coh (GGA-PW91)}}$	-4,6343 eV/atome (-0,09%)

D'après les résultats obtenus on constate que nos calculs d'énergies de cohésion sont en très bon accord avec la valeur expérimentale pour la fonctionnelle GGA.

On remarquera que la fonctionnelle GGA-PBE surestime la valeur expérimentale de 0,1% et la fonctionnelle GGA-PW91 sous-estime cette valeur de 0.09% en notant que cette dernière est celle qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale. Ces deux fonctionnelles entourent parfaitement la valeur expérimentale.

Par contre pour la fonctionnelle LDA-PZ l'écart de -16% est assez important.

On pourra dire que la fonctionnelle LDA-PZ dans notre cas n'est pas très adaptée pour évaluer l'énergie de liaison.

II.5 Propriétés électroniques (Gap) :

L'analyse des structures électroniques d'un composé permet de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques.

Structure de bandes :

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

L'énergie du gap :

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence est au point Γ , et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas au même point, on en déduit que notre un gap est indirect.

Les résultats ont été obtenus en ayant fait préalablement deux études de convergences, par rapport à K_g puis par rapport à E_{cut} pour les trois fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ.

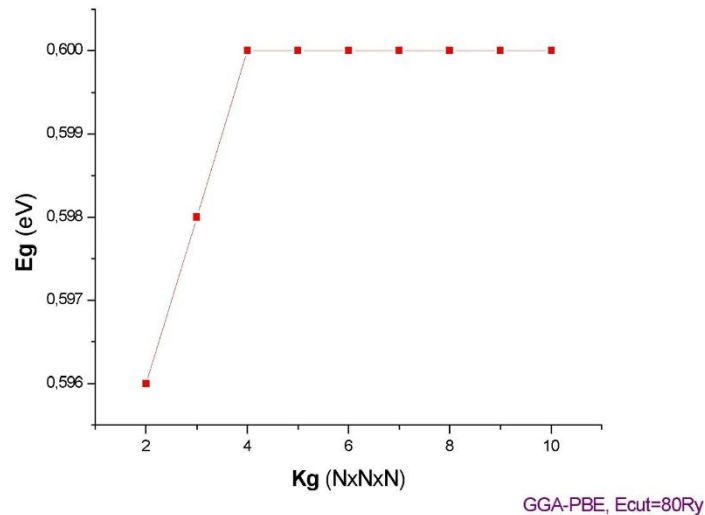


Figure II.19 : Evolution de l'énergie du gap en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA- PBE

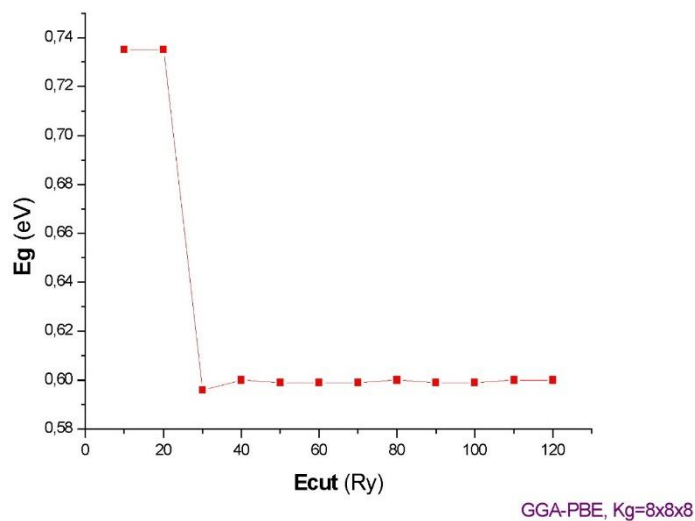


Figure II.20 : Evolution de l'énergie du gap en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} avec la fonctionnelle GGA- PBE

Les figures précédentes sont là pour illustrer la convergence du gap par rapport à K_g et à E_{cut} avec la fonctionnelle GGA-PBE. Les figures des fonctionnelles GGA-PW91 et LDA-PZ suivent la même tendance. Les valeurs convergées donnent les structures de bandes suivantes :

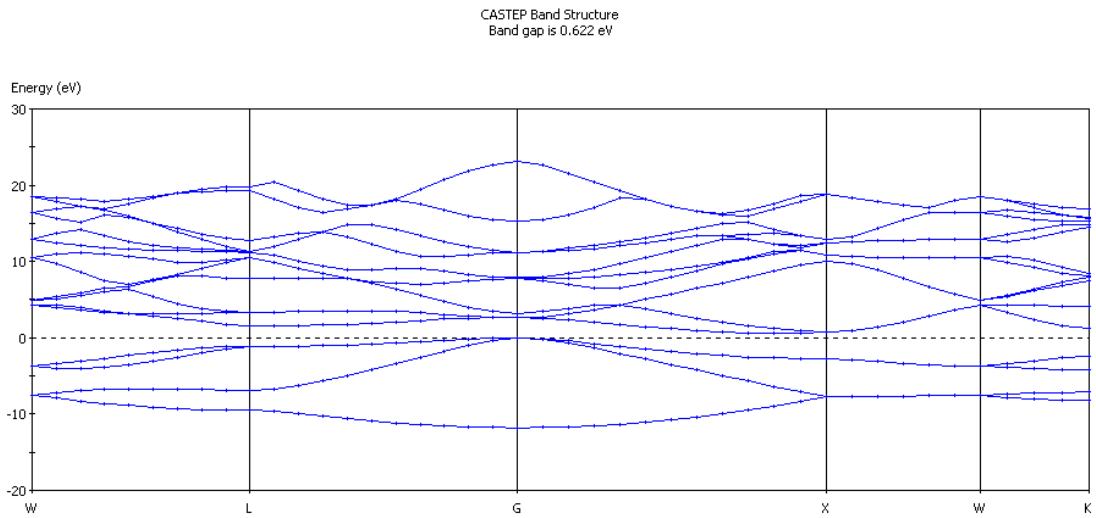


Figure II.21: Structure des bandes du silicium diamant avec la fonctionnelle GGA-PW91

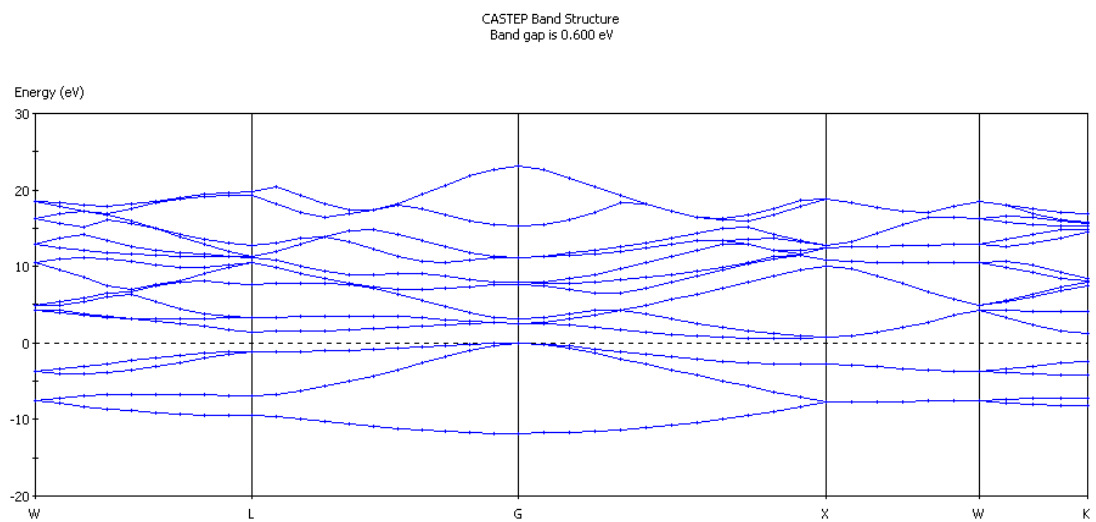


Figure II.22: Structure des bandes du silicium diamant avec la fonctionnelle GGA-PBE

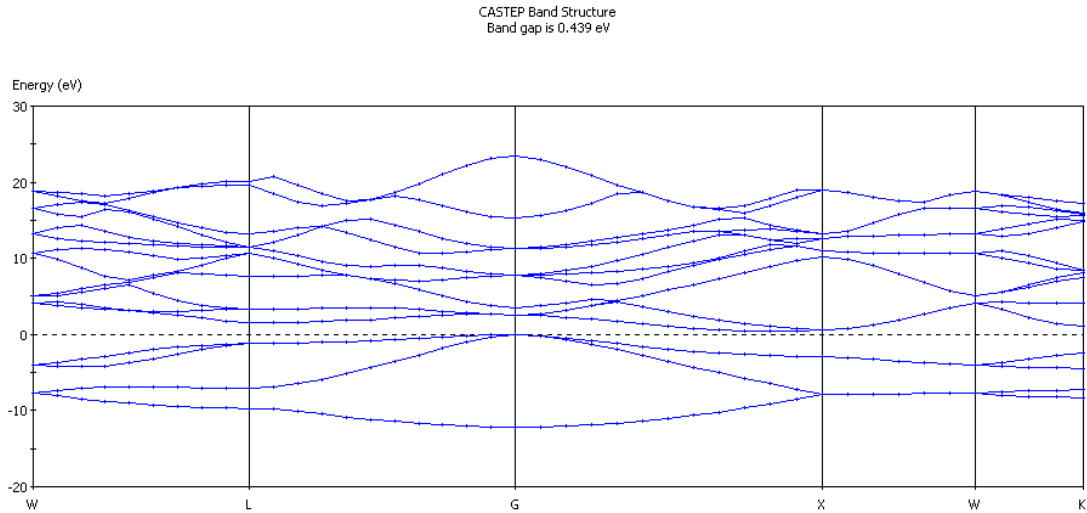


Figure II.23: Structure des bandes du silicium diamant avec la fonctionnelle LDA-PZ

Tableau II.23: Valeurs de l'énergie du gap comparées à l'expérience

	GGA-PW91	GGA-PBE	LDA-PZ	Expérience
Energie du gap (eV)	0.622 (-37,8%)	0.6 (-46,4%)	0.439(-60,8%)	1.12[24]

D'après les valeurs obtenues à partir les figures précédentes on remarque une sous-estimation assez importante de la valeur expérimentale de l'énergie du gap de 37,8%, 46,4% et 60,8% respectivement pour GGA-PW91, GGA-PBE et LDA-PZ on pourra dire que ces trois fonctionnelle ne sont pas adaptées pour évaluer l'énergie du gap

L'étude de la structure des bandes nous aura aussi servi à constater que le silicium diamant a un gap indirect puisqu'on voit clairement que le minimum de la bande de conduction est décalé par rapport maximum de la bande de valence.

II.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons pu évaluer quelques propriétés du Silicium-diamant et ce sans application de pression extérieure ($P=0$ GPa), en utilisant le code CASTEP basé sur la DFT. A cet effet, nous avons réalisé plusieurs études de convergences avec trois fonctionnelles d'échange et corrélations que sont la GGA-PBE, GGA-PW91 et la LDA-PZ.

Les valeurs évaluées et optimisées des différentes propriétés ont été comparées aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. à des valeurs expérimentales.

En premier lieu nous avons évalué le paramètre de maille en ayant fait une étude de convergence par rapport à K_g et E_{cut} . On a montré que les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PW91 surestimaient le paramètre de maille et que la LDA-PZ le sous-estimait. Les résultats obtenus sont en très bon accords avec l'expérience avec une meilleure performance pour la GGA-PW91.

On s'est penché en deuxième lieu sur les propriétés élastiques, en calculant d'abord les constantes élastiques. Dans ce cas, quatre études de convergences ont été jugées utiles à faire : convergences par rapport à K_g , par rapport à E_{cut} , par rapport au nombre de points du fit parabolique et en fin par rapport à δ_{max} . Avec les trois fonctionnelles, nous avons obtenu des valeurs des constantes élastiques sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales, avec une meilleure précision avec la fonctionnelle LDA-PZ. Les constantes élastiques nous ont permis de calculer les modules élastiques, les vitesses des ondes acoustiques et la température de Debye. Pour ce faire, nous avons utilisé les approximations de Voigt-Reuss puis la comparaison avec les valeurs expérimentales s'est faite avec la moyenne de Hill. On a obtenu des valeurs plus ou moins bonnes avec les différentes fonctionnelles.

Par ailleurs, nous avons également évalué l'énergie de cohésion en faisant une étude de convergence par rapport à la largeur de la cellule L et par rapport à E_{cut} . On a montré que la valeur obtenue avec la fonctionnelle LDA-PZ est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale alors que les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-PW91 conduisent à des valeurs quasi identiques avec un écart de mois de 0,1% par rapport à la valeur expérimentale.

Pour finir nous avons évalué l'énergie du gap, les valeurs ont été obtenues en réalisant une étude de convergence par rapport à K_g et à E_{cut} . Les trois fonctionnelles sous-estimant très largement l'énergie du gap, néanmoins, cette étude nous a permis de retrouver que le Silicium-diamant a un gap indirect.

Le but de ce chapitre était de valider notre schéma de calcul et nous aura servi de base pour entamer le sujet du chapitre suivant qui est la transition de phase induite par pression dans le silicium.

CHAPITRE III : Transitions de phases dans le Silicium

CHAPITRE III : Transitions de phases dans le Silicium :

III.1 Introduction :

Il est connu qu'à pression ambiante le silicium se présente sous une forme cristalline cubique avec une structure de type diamant, et a la particularité d'être un semi-conducteur. Plusieurs études ont montré qu'à hautes pressions le silicium entreprend plusieurs transitions phases qui ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs aussi bien sur le plan expérimental que théorique [1] [25].

Sous l'effet d'une pression hydrostatique, le Silicium entreprend une première transition, en passant de sa structure diamant vers une structure dite β -tin (ou β -Sn, appelée ainsi car elle présente la même structure que la phase β de l'étain) aux environs 12GPa. Cette transition de phase coïncide avec le passage du silicium de l'état de semi-conducteur vers un état métallique, et à la pression de transition la transformation réduit le groupe d'espace du cubique Fd3m (n° 227) vers le quadratique (tetragonal) I4₁/amd (n°141) et réduit aussi le volume de 21%.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la transition de phase induite par pression dans le silicium ayant lieu à environs 12GPa. Nous avons étudié les éventuels changements dans les propriétés et le comportement du silicium sous pression et les comparer à l'expérience et à la théorie.

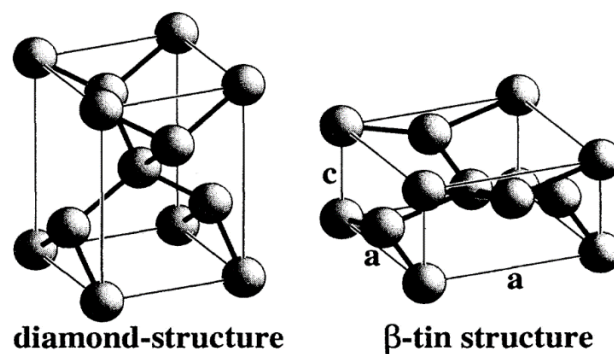


Figure III.1: Transition de du Si-diamant vers Si- β tin[25]

III.1.1 Méthode de calcul :

Les calculs ont été effectués en majeure partie de la même manière que dans le chapitre 2 mais cette fois-ci en imposant à chaque fois une pression hydrostatique de 0 à 20GPa

Nous avons tout d'abord évalué le paramètre de maille du Si- β tin à 0GPa, avec les trois fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ, en faisant un test de convergence par rapport à Kg en gardant $E_{cut}=80Ry$ pour avoir des paramètres optimisés qui nous serviront pour d'autres calculs.

Pour évaluer la pression de transition nous avons calculé les enthalpies du Si-diamant et Si- β tin à chaque pression allant de 0 jusqu'à 20GPa pour les trois fonctionnelles, et nous avons aussi fait une étude de convergences de la pression de transition par rapport à E_{cut} en ayant répété les mêmes calculs de pression de transition pour chaque valeur de E_{cut} allant de 10Ry à 120Ry en utilisant seulement cette fois-ci la fonctionnelle GGA-PW91.

Pour finir nous avons évalué la densité, le volume, les constantes élastiques et les modules élastiques, les vitesses des ondes acoustiques et la température de Debye ainsi que l'énergie du gap pour chaque phase en fonction de la pression et exclusivement avec la fonctionnelle GGA-PW91.

III.2 Paramètre de maille de la β -tin :

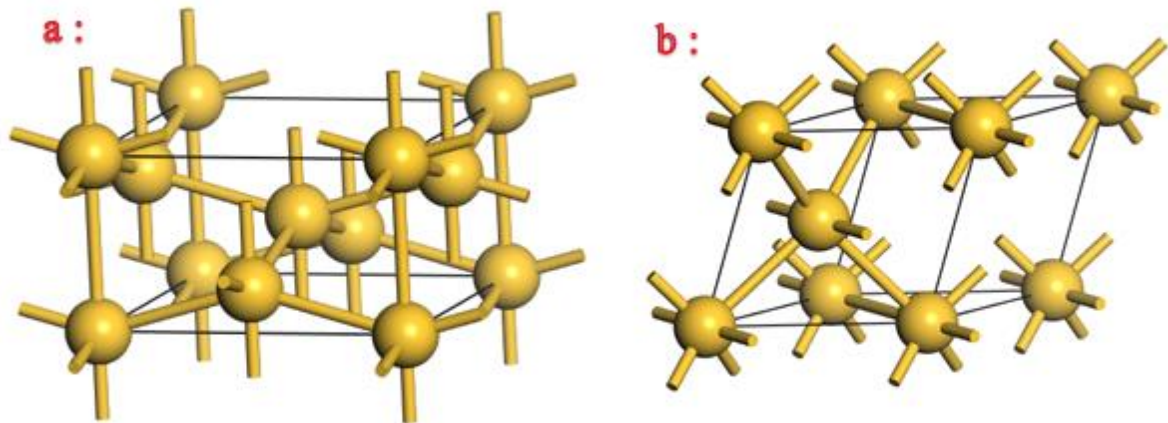


Figure III.2:(a): maille conventionnelle du Si- β tin/ (b):maille primitive du Si- β tin

Les figures précédentes sont une représentation de la maille conventionnelle et de la maille primitive de la β -tin.

La maille conventionnelle se présente sous forme d'une maille quadratique centrée de groupe d'espace $I4_1/amd$ (n°141) avec $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et elle contient 4 atomes positionnés en : 000 ; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$

La maille primitive se présente sous forme d'un rhomboèdre avec $a = b = c$; $\alpha = \beta = 97.568^\circ$ et $\gamma = 137.443^\circ$ et contient 2 atomes positionnés en : 000 ; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$ [26].

Dans le tableau et les figures suivante, nous avons répertorié les calculs que nous avons effectués pour une étude de convergence du paramètre de maille primitive par rapport à la grille de points k a pression ambiante ($P=0\text{GPa}$) avec $E_{\text{cut}}=80\text{Ry}$ et en faisant varier K_g d'une grille de $(2 \times 2 \times 2)$ à une grille de $(23 \times 23 \times 23)$ pour chacune des trois fonctionnelles en ayant pris $a' = 3,651\text{\AA}$ comme valeur de départ.

Tableau III.1: Convergences du paramètre de la maille primitive du silicium- β tin en fonction de la grille des points K pour les trois fonctionnelles GGA-PBE, GGA-PW91 et LDA-PZ

K_g	a' (\AA) GGA-PW91	a' (\AA) GGA-PBE	a' (\AA) LDA-PZ
2×2×2	3,5480	3,5423	3,4903
3×3×3	3,5691	3,5644	3,5124
4×4×4	3,5797	3,5757	3,5221
5×5×5	3,7462	3,6128	3,6788
6×6×6	3,6879	3,6805	3,6251
7×7×7	3,6569	3,6490	3,5943
8×8×8	3,6349	3,6313	3,5683
9×9×9	3,6528	3,6457	3,5893
10×10×10	3,6352	3,6320	3,5772
11×11×11	3,6683	3,6612	3,6040
12×12×12	3,6589	3,6527	3,5961
13×13×13	3,6534	3,6477	3,5912
14×14×14	3,6438	3,6394	3,5845
15×15×15	3,6444	3,6388	3,5835
16×16×16	3,6450	3,6451	3,5875
17×17×17	3,6594	3,6535	3,5982
18×18×18	3,6527	3,6474	3,5919
19×19×19	3,6513	3,6448	3,5884
20×20×20	3,6498	3,6446	3,5884
21×21×21	3,6485	3,6446	3,5872
22×22×22	3,6490	3,6452	3,5904
23×23×23	3,6542	3,6498	3,5935

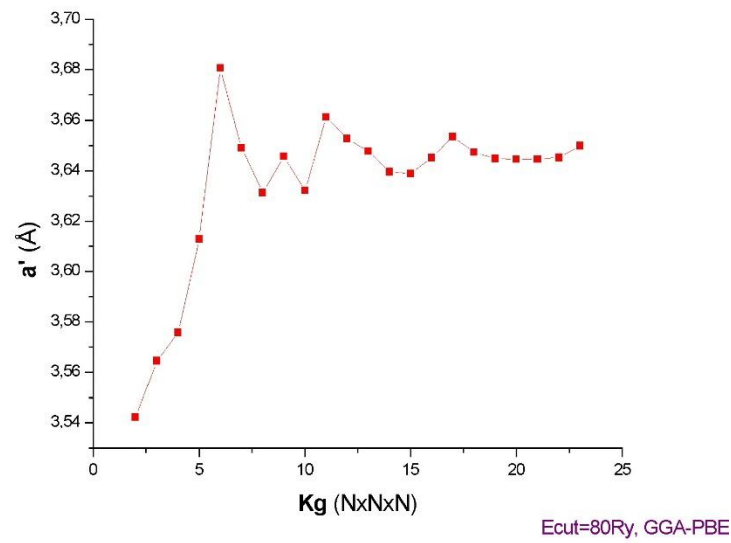


Figure III.3: Evolution du paramètre de maille primitive de Si-βtin en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA- PBE et Ecut= 80Ry

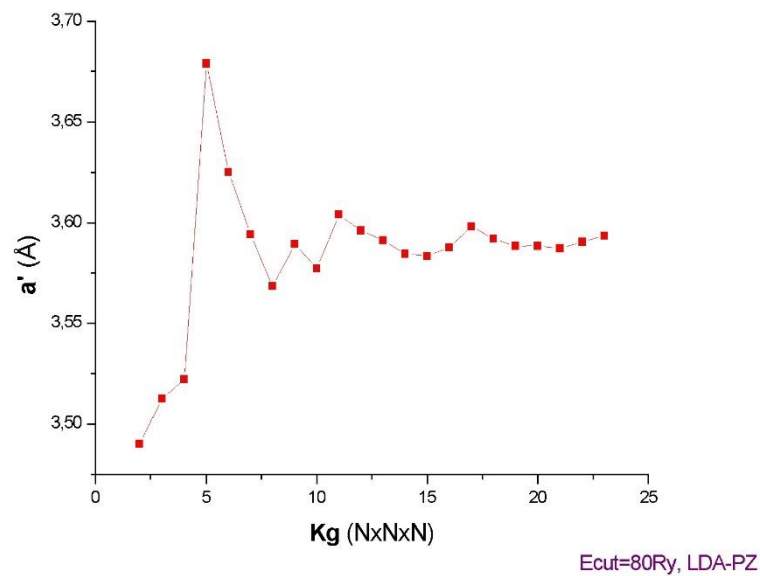


Figure III.4: Evolution du paramètre de maille primitive de Si-βtin en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle LDA-PZ et Ecut= 80Ry

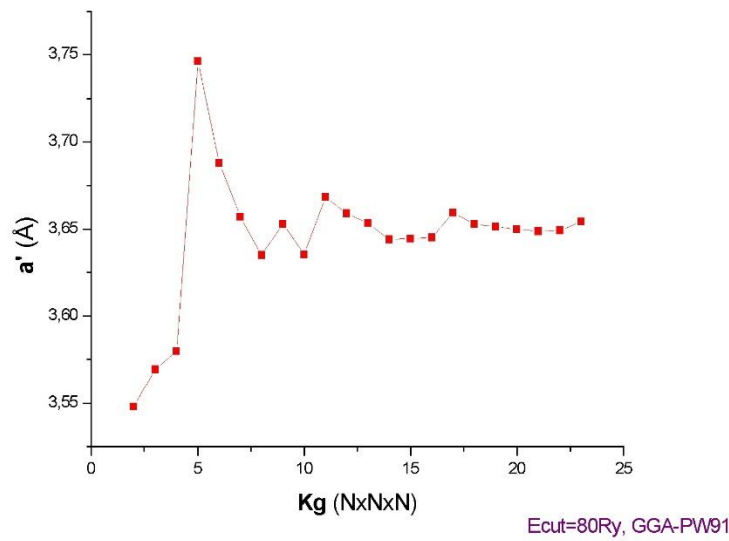


Figure III.5: Evolution du paramètre de maille primitive de Si- β tin en fonction de différentes grilles de points-K avec la fonctionnelle GGA-PW91 et Ecut= 80Ry

Le paramètre de maille converge à un Kg de 20x20x20 qui est une grille assez dense, et les paramètres obtenus sont :

- $a'_{\text{GGA-PW91}} = 3,649821 \text{ \AA}$
- $a'_{\text{GGA-PBE}} = 3,644613 \text{ \AA}$
- $a'_{\text{LDA-PZ}} = 3,588448 \text{ \AA}$

On trouve donc :

Tableau III.2: Valeurs des paramètres de maille primitive du Si- β tin calculées avec GGA-PW91, GGA-PBE et LDA-PZ

	GGA-PW91	GGA-PBE	LDA-PZ	Autre calcul (avec GGA) [26]
$a' \text{ (\AA)}$	3,649821	3,644613	3,588448	3,651
$\alpha^\circ, \beta^\circ$	97.633253	97.569452	97.557284	97.568°
γ°	137.251199	137.437861	137.473541	137.443°

Les valeurs du paramètre de maille expérimentales de la β -tin ne sont pas disponibles, parce que cette structure est seulement stable à haute pression. [27]

Nous avons comparé nos résultats avec un autre calcul fait avec une fonctionnelle GGA et dans les mêmes conditions et on remarque que les valeurs sont assez proches, on pourra donc dire que nos calculs sont en bon terme avec d'autres calculs.

III.3 Transition de phase induite par pression :

III.3.1 Enthalpie en fonction de la pression :

Pour déterminer à quelle pression se situe la transition nous avons procédé à un calcul d'enthalpie à chaque pression pour Si-diamant et Si- β tin. Le point d'intersection de ces deux courbes indique la pression de transition.

Les enthalpies ont été calculés avec la relation suivante :

$$H = E + PV \quad (3-1)$$

E étant l'énergie totale de la maille, P et V sont respectivement la pression hydrostatique appliquée et le volume de maille.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux et courbes suivants.

Tableau III.3: Valeurs de l'enthalpie en fonction de la pression avec la fonctionnelle GGA-PW91

P (GPa)	Enthalpie (eV/atome) GGA-PW91	
	Si-Diamant	Si- β tin
0	-107,4707	-107,1528
1	-107,3444	-107,0574
2	-107,2194	-106,9629
3	-107,0957	-106,8692
4	-106,9733	-106,7763
5	-106,8519	-106,6841
6	-106,7317	-106,5926
7	-106,6126	-106,5019
8	-106,4944	-106,4118
9	-106,3772	-106,3223
10	-106,2610	-106,2335
11	-106,1456	-106,1453
12	-106,0312	-106,0576
13	-105,9177	-105,9705
14	-105,8048	-105,8839
15	-105,6928	-105,7979
16	-105,5816	-105,7123
17	-105,4710	-105,6273
18	-105,3612	-105,5428
19	-105,2521	-105,4587
20	-105,1436	-105,3750

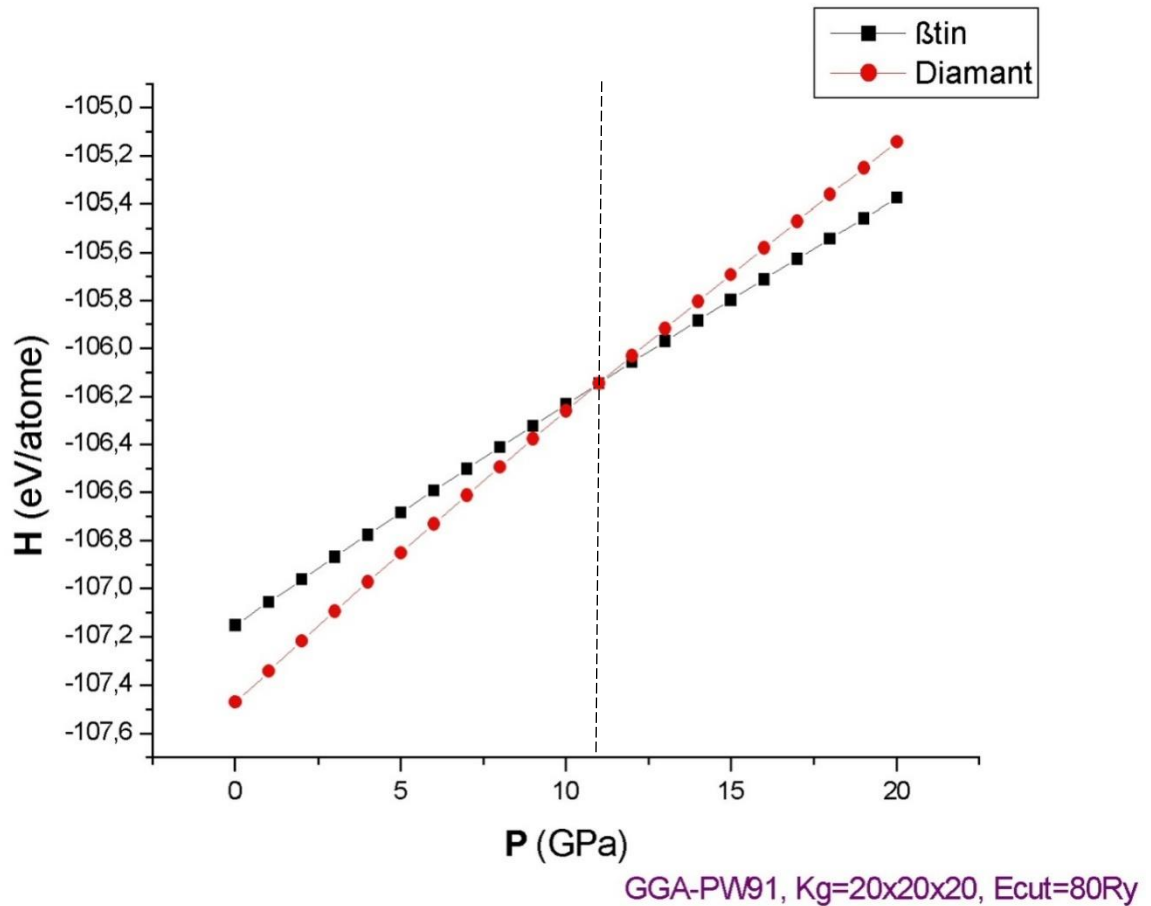


Figure III.6: Enthalpie en fonction de la pression avec la fonctionnelle GGA-PW91

D'après la figure (III.6) le point d'intersection se situe à 11GPa, donc la transition de Si-diamant vers Si- β tin s'opère à 11GPa d'après la fonctionnelle GGA-PW91.

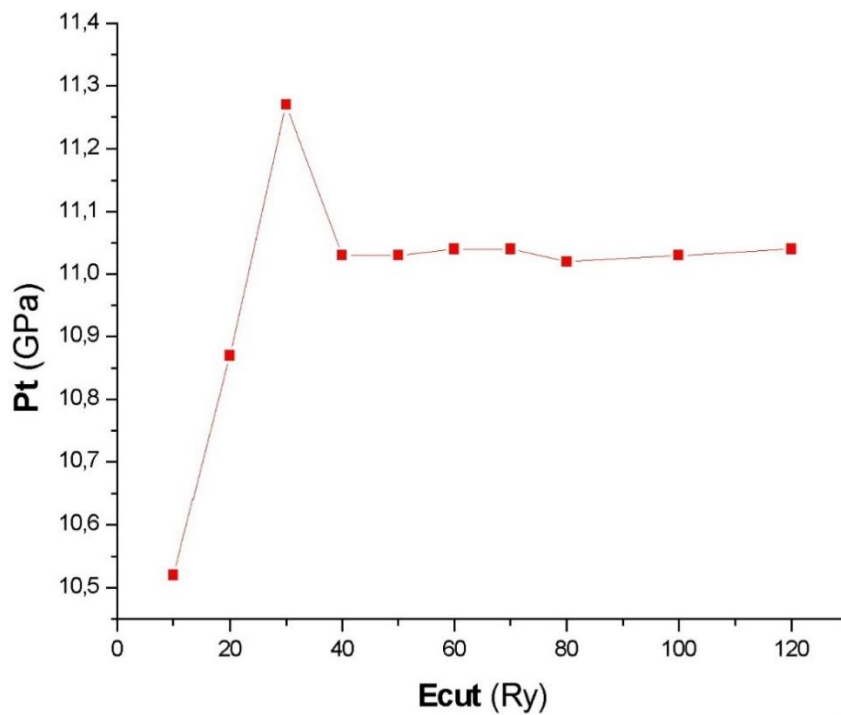
III.3.2 Convergence de la pression de transition par rapport à Ecut :

Nous avons jugé important de faire une étude de convergence de la pression de transition en fonction de Ecut, et ce pour vérifier et s'assurer que la pression de transition converge bien et bien à la valeur de Ecut utilisée dans les calculs précédents (80Ry).

Le calcul a été fait en calculant à chaque fois la pression de transition (Enthalpie en fonction de la pression) en faisant varier la valeur de Ecut de 10 à 120 Ry, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau qui suit :

Tableau III.4: Valeurs de la pression de transition en fonction de Ecut

Ecut (Ry)	P_t (GPa)
10	10,52
20	10,87
30	11,27
40	11,03
50	11,03
60	11,04
70	11,04
80	11,02
100	11,03
120	11,04



GGA-PW91

Figure III.7: Pression de transition en fonction de Ecut

Cette étude montre que P_t converge à partir de 40Ry, donc dans l'étude de l'enthalpie en fonction de la pression faite précédemment à $E_{cut}=80Ry$, donnait déjà une valeur de P_t convergée.

Pour compléter notre étude, nous avons fait des calculs d'enthalpie en fonction de la pression pour les deux fonctionnelles restantes GGA-PBE et LDA-PZ, ceci afin de montrer que ces fonctionnelles ont tendance à largement sous-estimer les pressions de transitions.

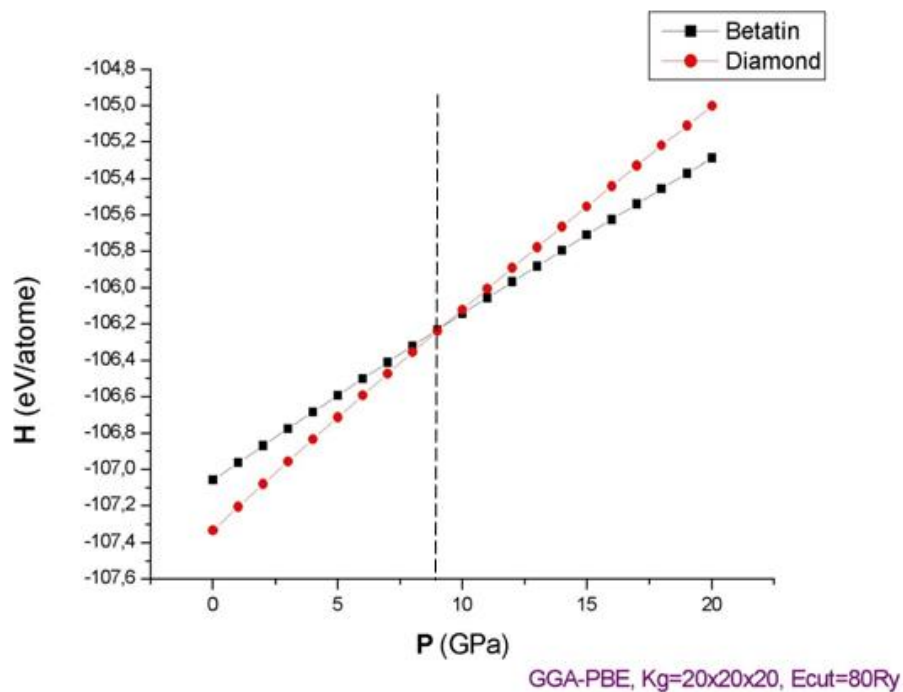


Figure III.8: Enthalpie en fonction de la pression avec la fonctionnelle GGA-PBE

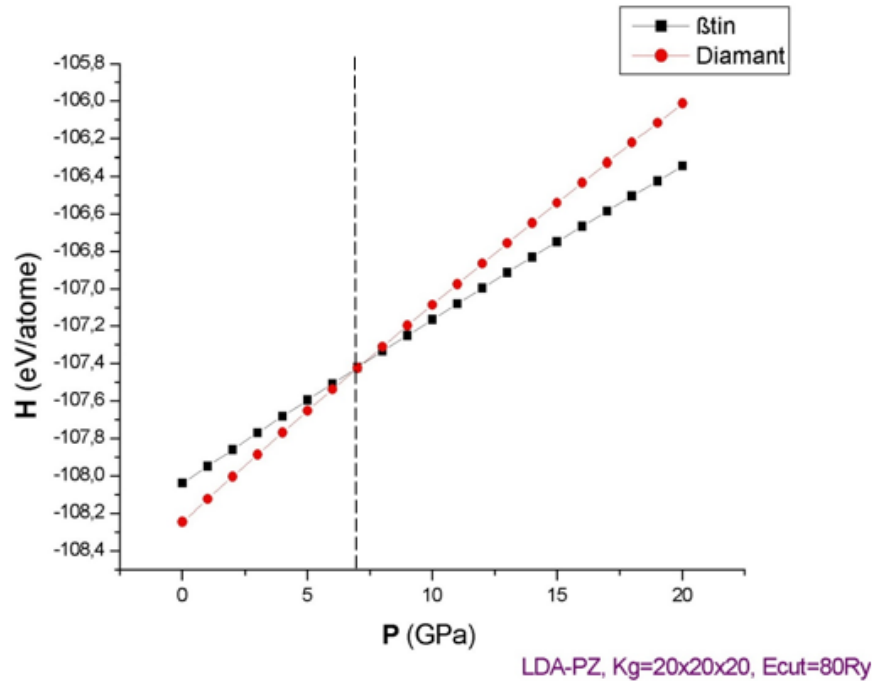


Figure III.9: Enthalpie en fonction de la pression avec la fonctionnelle LDA-PZ

Tableau III.5: Valeurs de P_t calculés et valeurs expérimentales

	LDA-PZ	GGA-PBE	GGA-PW91	Expérience[1]
P_t (GPa)	7	9	11	De 11,3 à 12,6
Autres calculs[1]	5,8	8,4	10	

Le tableau (III.5) montre que les trois fonctionnelles sous-estiment la valeur expérimentale de 4,3 à 5,6 GPa pour LDA-PZ, de 2,3 à 3,6 GPa pour GGA-PBE et de 0,3 à 1,6 GPa pour GGA-PW91. A savoir que nous avons obtenu des valeurs plus proches de l'expérience que celles obtenues par un autre calcul.

Comme nous l'avons prédit précédemment on constate que la LDA-PZ et GGA-PBE sous-estiment largement la valeur expérimentale, et GGA-PW91 est la fonctionnelle qui donne la meilleure estimation de la pression de transition d'où l'intérêt de nous focaliser que sur cette fonctionnelle pour étudier les propriétés qui suivent.

III.4 Evolution des propriétés du silicium en fonction de la pression :

III.4.1 Densité et volume en fonction de la pression:

Le calcul du paramètre de maille avec CASTEP nous a permis d'obtenir le volume pour chaque pression, volume qui nous a aussi servi au calcul de la densité à l'aide de la relation suivante :

$$d = (n \times M)/(Na \times V) \quad (3-2)$$

Le tableau suivant résume les calculs de volume et de densité en fonction de la pression.

Tableau III.6 : Volume et densité en fonction de la pression.

P(GPa)	Volume (Å ³)	Densité (g/cm ³)
0	40,6977	2,2918
1	40,2552	2,3170
2	39,8331	2,3416
3	39,4368	2,36515
4	39,0542	2,38831
5	38,6927	2,41063
6	38,3490	2,43224
7	38,0193	2,45333
8	37,7013	2,47399
9	37,3970	2,49415
10	37,1050	2,51378
11 (transition de phase de Si-d vers Si-βtin)	36,8216	2,53313
	28,1827	3,30962
12	28,0010	3,33109
13	27,8250	3,35216
14	27,6542	3,37287
15	27,4884	3,39320
16	27,3275	3,41319
17	27,1709	3,43286
18	27,0184	3,45223
19	26,8699	3,47131
20	26,7250	3,49013

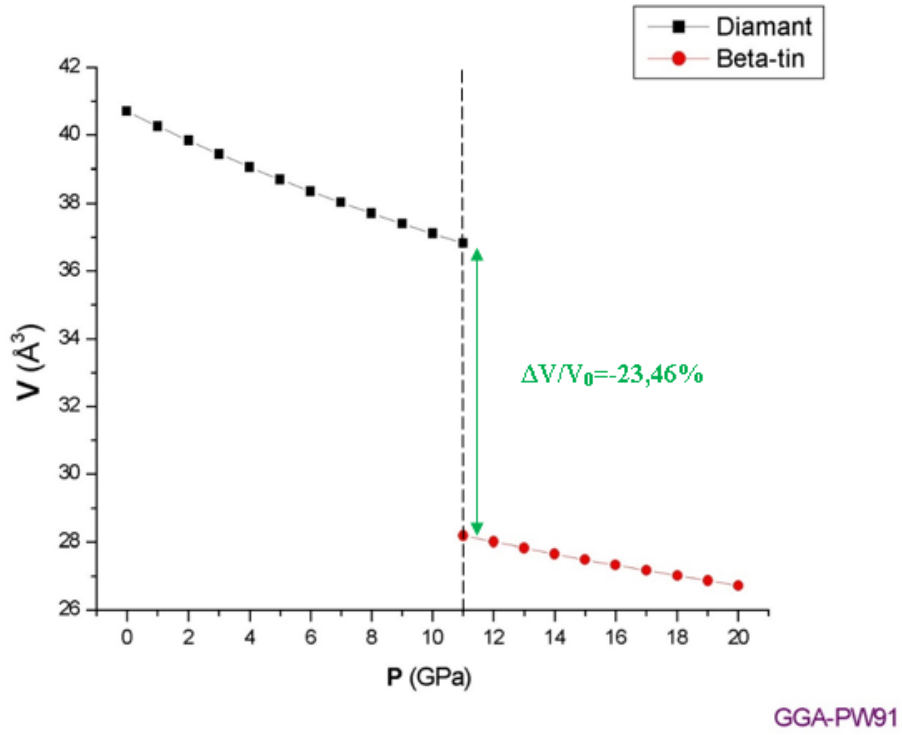


Figure III.10: Volume en fonction de la pression

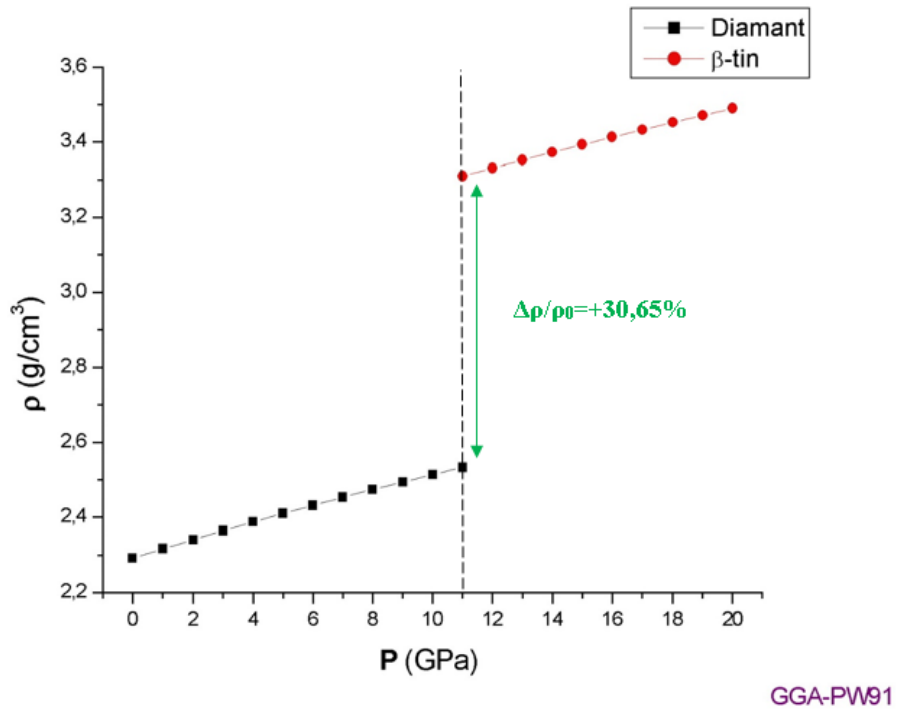


Figure III.11: Densité en fonction de la pression

On constate d'après le tableau (III.6) et les figures (III.10) et (III.11), une discontinuité dans les deux courbes à 11GPa mettant en évidence la transition de phase, avec une diminution du volume de 23,46%, valeur qui est en bon terme avec l'expérience (21%), et une augmentation de la densité de 30,65%.

La présence de cette discontinuité dans le volume nous informe que la transition de phase est du 1^{er} ordre.

III.4.2 Constantes élastiques en fonction de la pression :

Lorsque le silicium passe de la phase diamant à la phase β -tin, sa structure change, ce qui induit un changement au niveau des constantes élastiques, ainsi le silicium passe de 3 constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (de la phase diamant) à 6 constantes élastiques qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} (de la phase β tin)[28].

L'évolution de ces constantes élastiques en fonction de la pression est illustrée dans la figure suivante.

Le calcul a été effectué de la même manière et avec les mêmes paramètres que dans le Chapitre II, sauf que cette fois ci nous avons fait varier la pression de 0 à 20GPa.

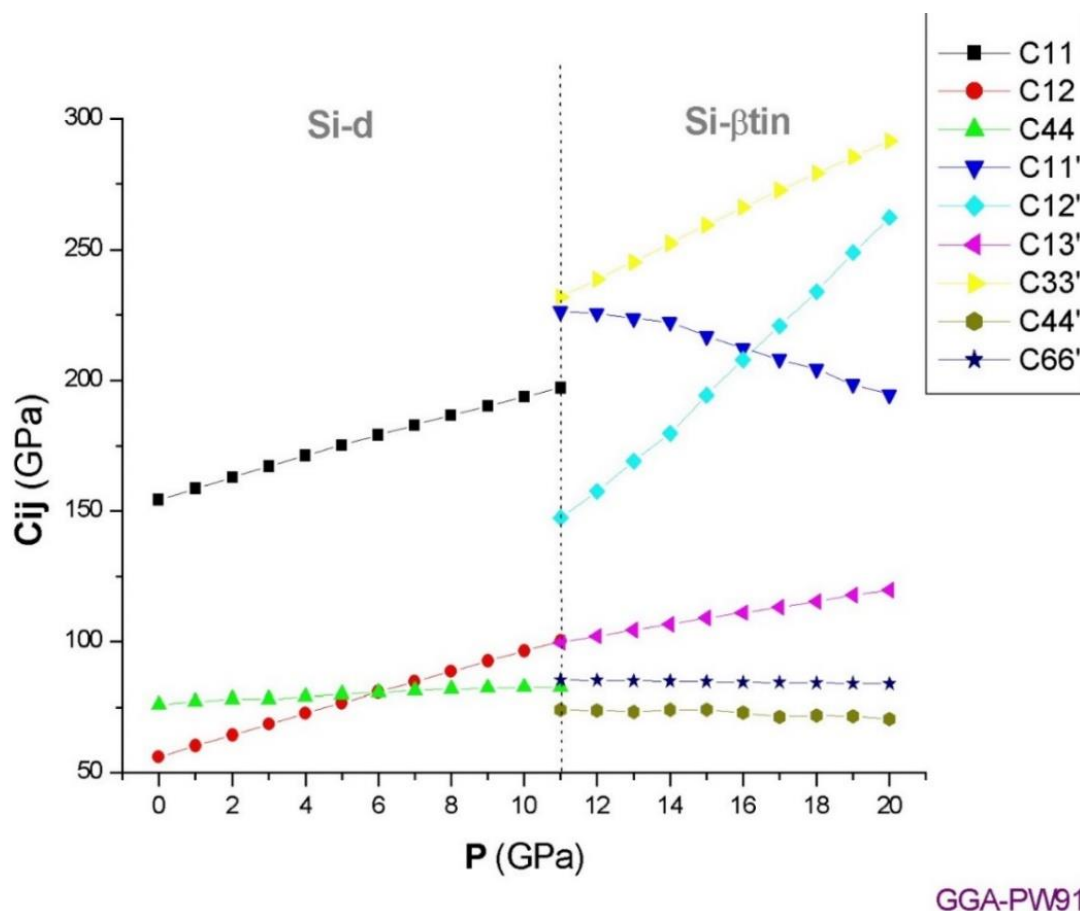


Figure III.12: Variation des constantes élastiques en fonction de la pression dans la phase diamant et la phase β tin du silicium

Sur la figure (III.12), on remarque que dans la phase diamant, les constantes C_{11} et C_{12} augmentent tandis que C_{44} semble ne pas varier sous l'effet de la pression, on remarque aussi que C_{12} et C_{44} se croisent à 6GPa, tel que de 0 à 6 GPa $C_{12} < C_{44}$ et de 6 à 11 GPa $C_{12} > C_{44}$.

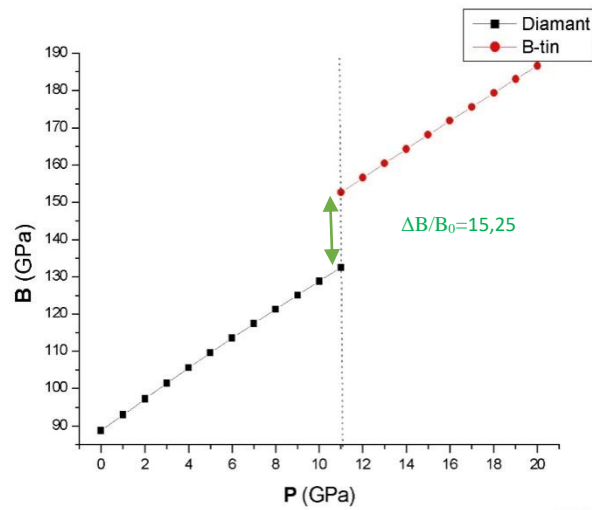
Dans la phase β -tin les constantes C_{33} , C_{12} , C_{13} augmentent nettement avec la pression, C_{44} , C_{66} restent stables et C_{11} diminue. Les constantes C_{11} et C_{12} se croisent aux environs de 16GPa, tel que de 11 à 16GPa $C_{11} > C_{12}$ et de 16 à 20 GPa $C_{11} < C_{12}$. Et $C_{11} > C_{12}$ et C_{44} dans la phase diamant, $C_{33} > C_{11}$ et $C_{12} > C_{13} > C_{66} > C_{44}$ dans la phase β -tin. Dans chaque phase la variation des constantes élastiques est quasi linéaires.

III.4.3 Modules élastiques en fonction de la pression:

Pour calculer les modules élastiques en fonction de la pression, nous avons utilisé les équations (19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30) du chapitre II, ainsi que les constantes élastiques calculés précédemment pour chaque pression. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau et figures suivants.

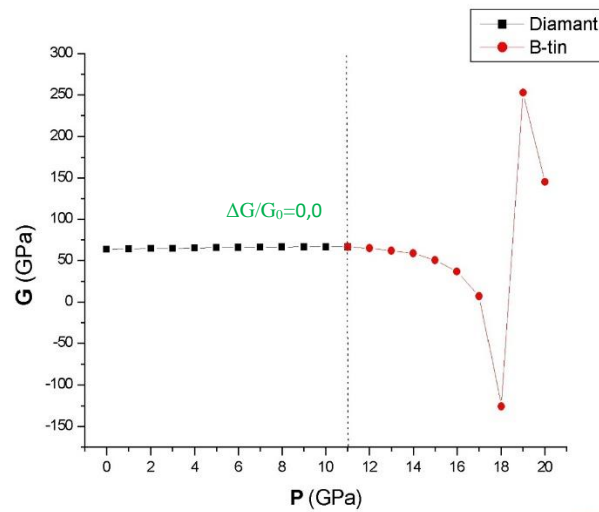
Tableau III.7: Module de compression (B), module de cisaillement (G), module de Young (E) et coefficient de Poisson (ν) en fonction de la pression

P	B (GPa)	G (GPa)	E(GPa)	ν
0	88,7725	63,7356	154.2834	0.2103
1	93,0276	64,2982	156.7750	0.2191
2	97,2543	64,8737	159.2188	0.2271
3	101,390	64,8716	160.4049	0.2363
4	105,5261	65,3414	162.4871	0.2433
5	109,5572	65,7521	164.3730	0.2499
6	113,5121	66,1080	166.0825	0.2561
7	117,4155	66,3891	167.5824	0.2621
8	121,2653	66,5898	168.8608	0.2679
9	125,0573	66,7121	169.9214	0.2735
10	128,7788	66,7602	170.7708	0.2789
11	132,4775	66,7403	171.4327	0.2843
	152,6847	66,7430	174.7641	0.3092
12	156,6155	64,9011	171.0726	0.3179
13	160,4568	61,8555	164.4366	0.3291
14	164,3015	58,8677	157.7617	0.3399
15	168,1775	50,5419	137.8196	0.3634
16	171,8298	36,6775	102.7238	0.40036
17	175,5040	6,9616	20.6123	0.4804
18	179,2877	- 125,7943	- 492.588	0.9579
19	183,0196	252,7046	519.1670	0.0272
20	186,5866	145,1929	345.8664	0.1910



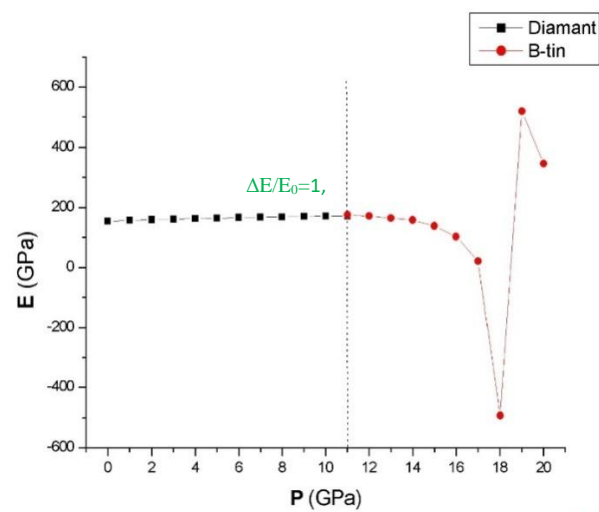
GGA-PW91

Figure III.13 : Module de compression en fonction de la pression



GGA-PW91

Figure III.14 : Module de cisaillement en fonction de la pression



GGA-PW91

Figure III.15 : Module de Young en fonction de la pression

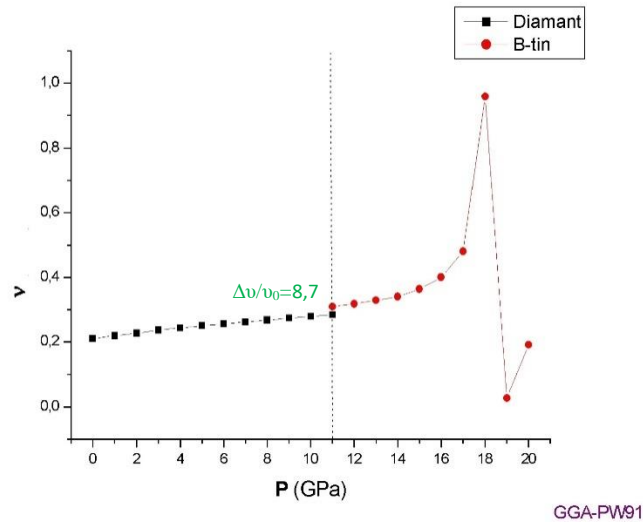


Figure III.16 : Coefficient de Poisson en fonction de la pression

En observant les résultats obtenus on remarque :

Une augmentation du module de compression (B) de façon linéaire en fonction de la pression avec une discontinuité à 11GPa due au changement de phase du Si-diamant vers Si-β-tin, faisant apparaître un écart de 15,25%. Pour le module de cisaillement (G) et le module de Young (E) on remarque une augmentation très légère avec peu de variations de 0 à 13GPa, puis à partir de 13GPa les valeurs commencent à décroître menant vers une grande fluctuation entre 17GPa et 20GPa atteignant des valeurs négatives à 18GPa. Pour le coefficient de Poisson (ν), les valeurs augmentent en fonction de la pression avec l'apparition d'une fluctuation à 18GPa atteignant la valeur de 0,96 et 0.027 à 19GPa, sachant que les valeurs du coefficient de Poisson ne doivent pas dépasser 0,5 (varie de 0 à 0,5 pour le caoutchouc) et s'il est égale à 0,5 le matériau est parfaitement incompressible.

III.4.4 Stabilité mécanique :

Les constantes élastiques nous permettent de définir si un cristal est stable ou non. Afin de voir si nos deux phases sont stables il nous faut vérifier les critères de stabilité de Born-Huang [29], qui sont décrites à partir des constantes élastiques dans les relations suivantes.

Phase Si-diamant (Système Cubique) :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (3-3)$$

Phase Si-βtin (Système Quadratique) :

$$C_{11} > |C_{12}|, 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \quad (3-4)$$

$$C_{44} > 0, 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}) \quad (3-5)$$

Après avoir étudié ces critères sur nos deux phases, on constate que le Si-diamant est mécaniquement stable de 0 à 11GPa, par contre le Si-βtin présente une instabilité vue que les conditions $C_{11} > |C_{12}|$ et $2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12})$ ne sont pas vérifiées de 17GPa à 20GPa, ces instabilités apparaissent dans les modules élastiques étudiés précédemment avec l'apparition de fluctuations aux environs de 18GPa. Cette instabilité est peut-être due à l'apparition d'une nouvelle phase autour de ces pressions.

III.4.5 Le critère de Pugh (rapport de Pugh):

C'est un paramètre de base qui va nous permettre d'estimer la fragilité ou la ductilité d'un matériau, en calculant le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement, G représentant la résistance à une déformation plastique et B la résistance à la fracture [14]

Les grandes valeurs de B/G sont associées à la malléabilité (ductilité) et les petites valeurs à la fragilité[30]

$B/G > 1,75 \rightarrow$ Matériau Ductile.

$B/G < 1,75 \rightarrow$ Matériau Fragile.

Tableau III.8: Etude du critère de Pugh en fonction de la pression.

P	B/G	Caractère
0	1,3928	Fragile
1	1,4468	Fragile
2	1,4991	Fragile
3	1,5629	Fragile
4	1,6149	Fragile
5	1,6662	Fragile
6	1,7170	Fragile
7	1,7685	Ductile
8	1,8210	Ductile
9	1,8745	Ductile
10	1,9289	Ductile
11	1,9849	Ductile
	2,2876	Ductile
12	2,4131	Ductile
13	2,5940	Ductile
14	2,7910	Ductile
15	3,3274	Ductile
16	4,6848	Ductile
17	25,2102	Ductile
18	-1,42524	Fragile
19	0,7242	Fragile
20	1,2850	Fragile

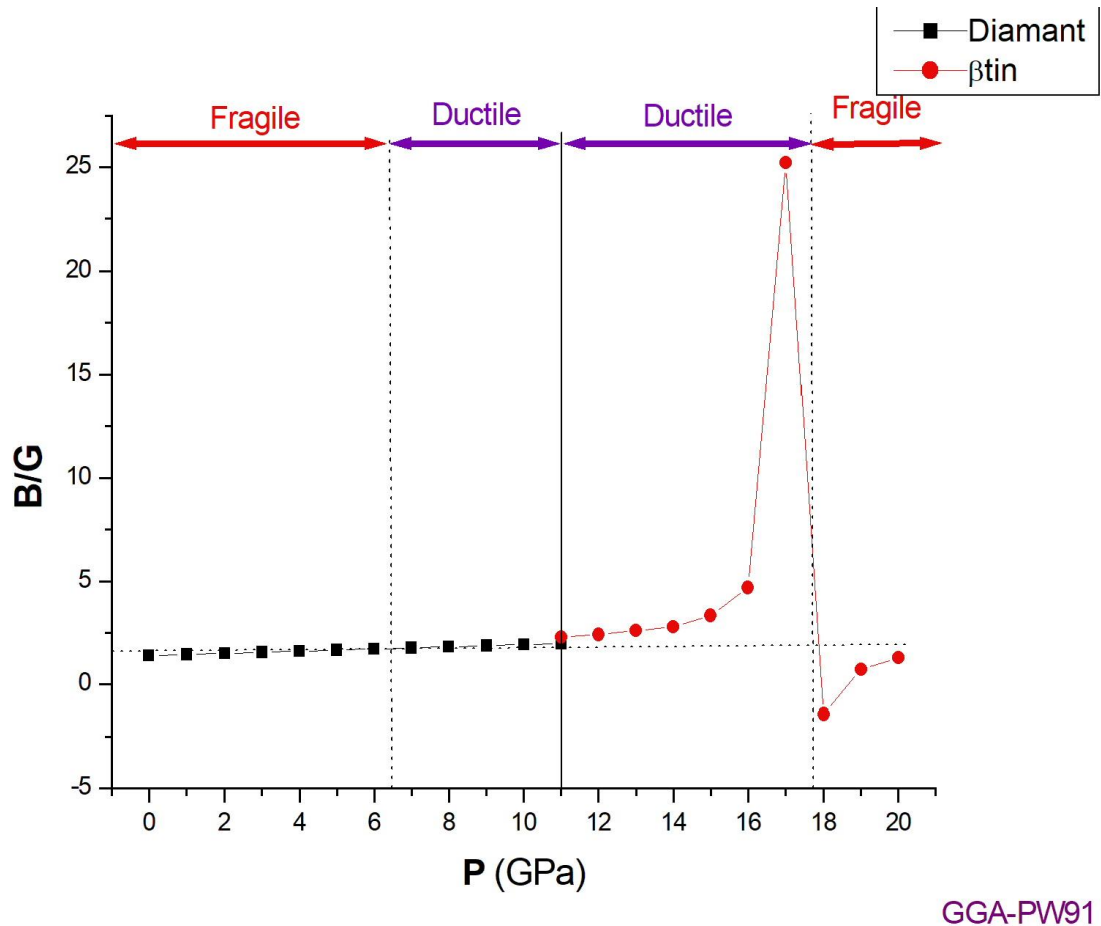


Figure III.17: Evolution du rapport de Pugh en fonction de la pression.

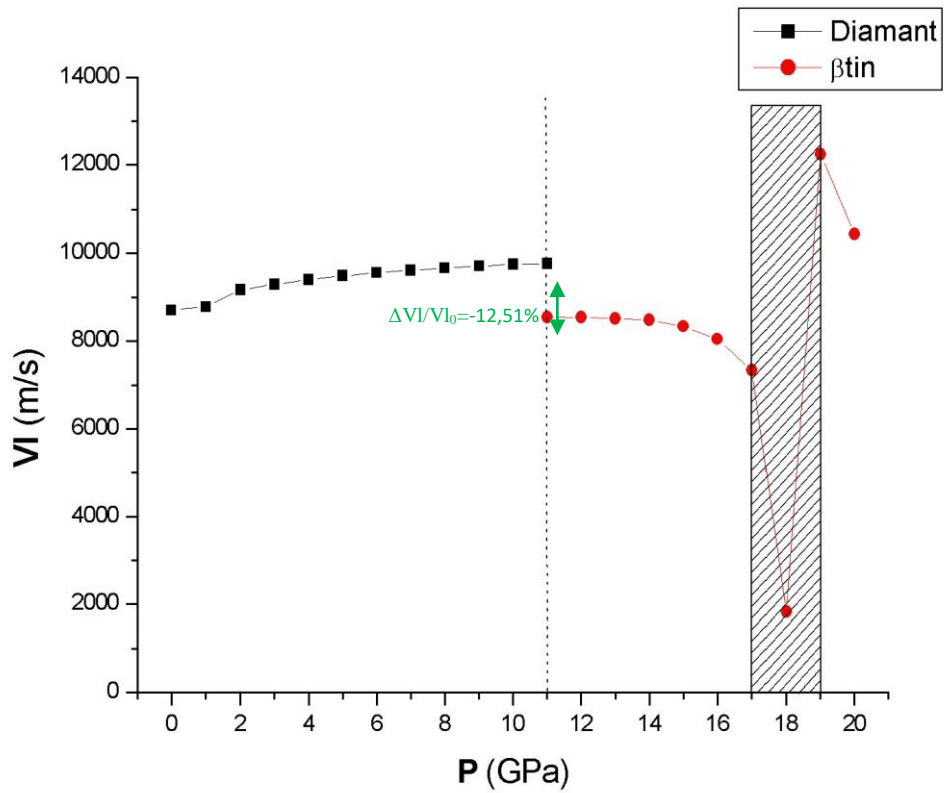
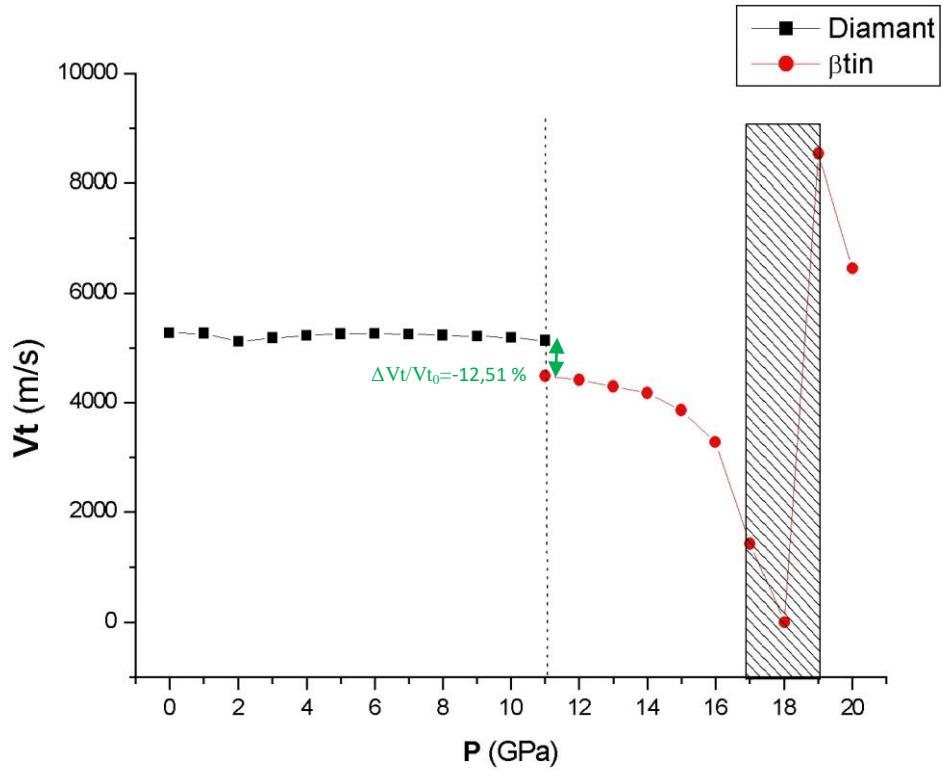
On observe une transition fragile/ductile à 7GPa et ductile/fragile vers 18GPa, le Si-diamant étant fragile de 0 à 7GPa puis devient ductile de 7 à 11GPa, il se transforme en Si-βtin (transition de phase) tout en restant ductile jusqu'à 18GPa puis redevient fragile. En notant l'apparition de la fluctuation due à l'instabilité structurale autour de 18GPa et à la valeur du module de cisaillement négative à cette pression.

III.4.6 Vitesses acoustiques et température de Debye en fonction de la pression :

Pour calculer les vitesses acoustiques et température de Debye en fonction de la pression nous avons utilisé les équations (31, 32, 33 et 34) du chapitre II pour chaque pression. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau et figures suivants.

Tableau III.9: Vitesses de propagation d'ondes acoustiques (V_t, V_l, V_m) et température de Debye (Θ) en fonction de la pression.

P	V_t (m/s)	V_l (m/s)	V_m (m/s)	Θ (°K)
0	5273.4613	8707.0552	5828.3303	634.3612
1	5267.8105	8783.4299	5827.7201	636.6104
2	5116.8392	9165.0976	5696.6711	624.4851
3	5184.9933	9293.3164	5772.8536	634.9493
4	5227.1867	9397.3408	5821.2324	642.3543
5	5256.3053	9489.0517	5855.5774	648.1505
6	5265.5213	9561.6913	5868.5219	651.5180
7	5249.9078	9613.8113	5854.8682	651.8761
8	5233.4773	9664.7153	5840.2007	652.0631
9	5213.9896	9710.8140	5822.0453	651.7968
10	5185.7366	9749.2216	5794.3502	650.3936
11	5133.0303	9767.5853	5740.2347	645.9683
	4490.6954	8545.2935	5021.9157	617.8141
12	4414.0028	8543.6604	4941.7093	609.2586
13	4295.6241	8512.9174	4816.2609	595.0418
14	4177.7136	8484.3204	4690.7489	580.72578
15	3859.4088	8332.0504	4347.0776	539.2577
16	3278.0832	8041.8049	3711.0395	461.2588
17	1424.0557	7336.7980	1628.1549	202.7574
18	x	1830.0554105	x	329.0796
19	8532.1719993	12238.7648665	9270.4588	1158.7635
20	6449.8797951	10436.9101281	7113.7809	890.7929



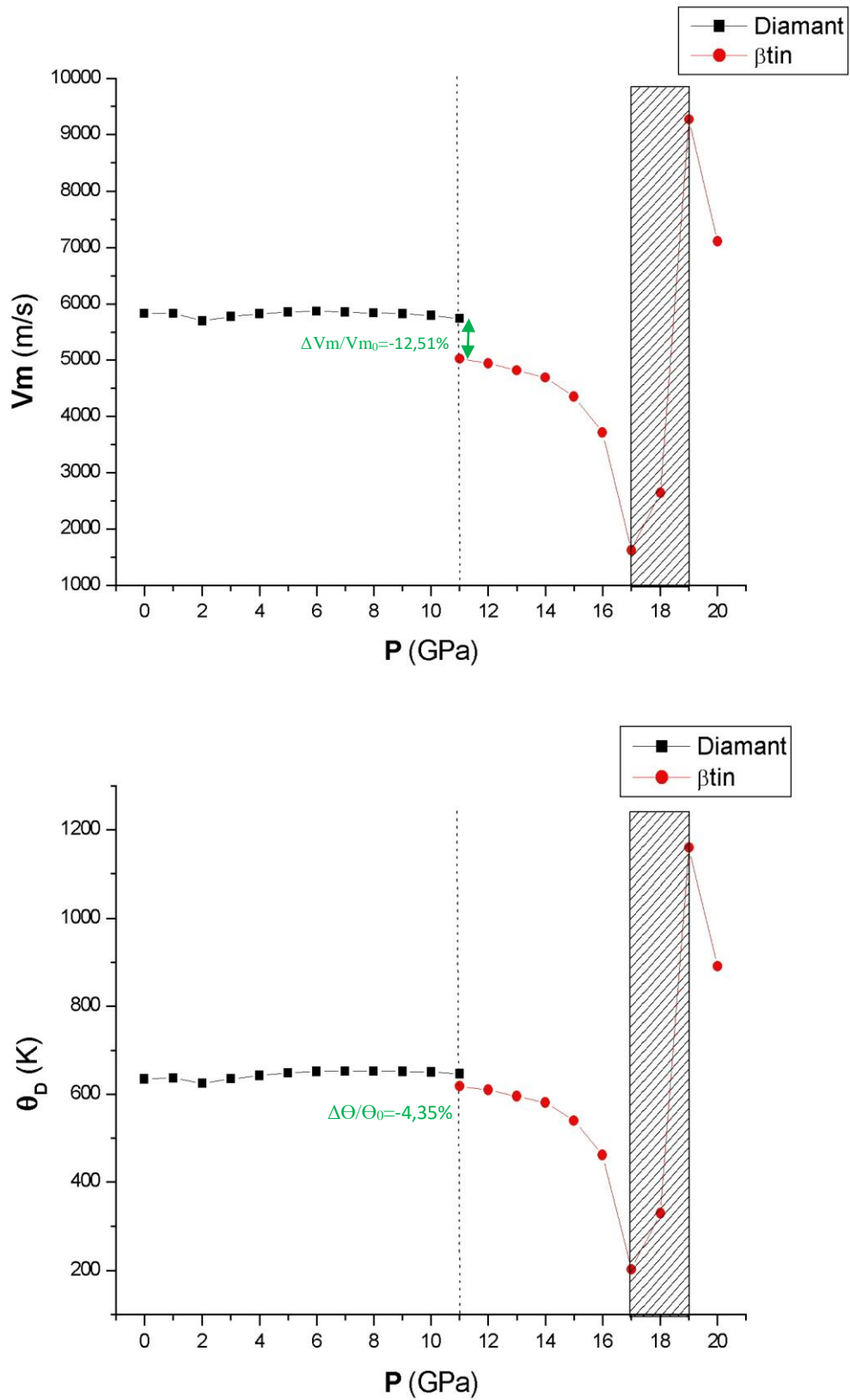


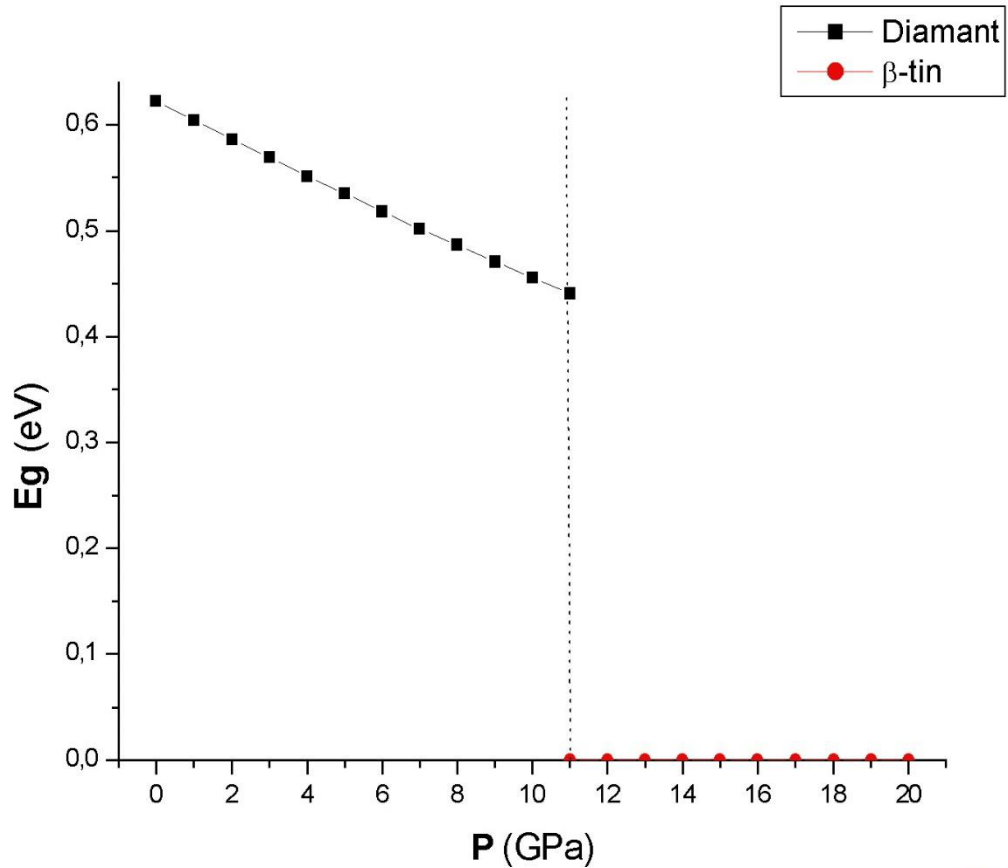
Figure III.18: Vitesses de propagation des ondes acoustiques et température de Debye en fonction de la pression.

Dans les figures précédentes, nous avons fait un calcul des vitesses acoustiques et de la température de Debye en fonction de la pression, on remarque que les 4 courbes suivent pratiquement la même tendance, tel que dans la phase Si-diamant (de 0 à 11GPa) les valeurs restent stables, à part pour la vitesse longitudinale qui accroit légèrement. A la transition de phase on observe une discontinuité avec une diminution de 12,51% pour V_l , V_t , V_m et de 4,35% pour la température de Debye (Θ_D). Dans la phase Si- β tin (11 à 20GPa) les courbes décroissent jusqu'à arriver vers la zone d'instabilité autour de 18GPa, représentés en zones hachurées. Etant donné que $V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ et $G < 0$ à 18GPa, la valeur de la vitesse transversale donne une valeur complexe et ne peut être représentée.

III.4.7Energie du Gap en fonction de la pression:

Tableau III.10: : Energie du gap en fonction de la pression

P (GPa)	Eg (eV)
0	0,622
1	0,604
2	0,586
3	0,569
4	0,551
5	0,535
6	0,518
7	0,502
8	0,487
9	0,471
10	0,456
11	0,441
	0
12	0
13	0
14	0
15	0
16	0
17	0
18	0
19	0
20	0



GGA-PW91

Figure III.19: Evolution de l'énergie du gap en fonction de la pression

Dans la figure (III.19) on remarque que plus la pression augmente plus l'énergie du gap diminue jusqu'à la pression de transition 11 GPa, où le gap devient nul en passant directement de 0,441 à 0 eV.

On pourra donc affirmer qu'à la transition de phase, le silicium est passé d'un état semi-conducteur vers un état métallique (conducteur). La structure de bandes suivante illustre parfaitement le caractère métallique de Si- β tin avec l'absence du gap.

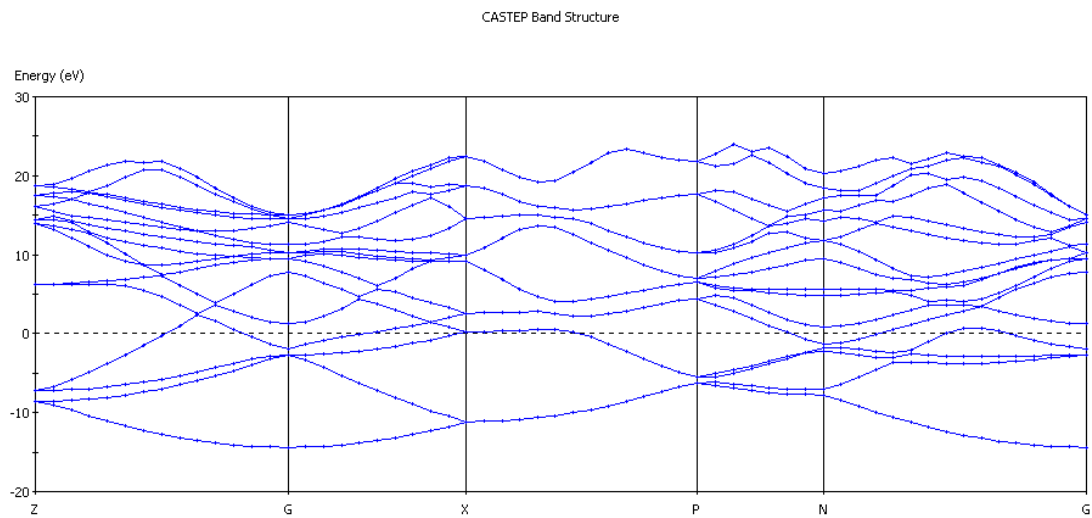


Figure III.20: Structure de bandes du silicium en phase β tin.

III.5 Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons abordé l'étude de la transition de phase du silicium diamant vers le silicium β -tin, et nous avons observé comment le silicium réagissait face à l'application d'une pression hydrostatique en utilisant la DFT.

On s'est penché sur l'étude la transition en faisant le calcul des enthalpies, du silicium dimant et du silicium β -tin, en fonction de la pression dans un intervalle de 0 à 20GPa. Ces calculs ont été réalisés pour chacune des trois fonctionnelles, à savoir GGA-PW91, GGA-PBE et LDA-PZ. Le meilleur résultat relatif à la pression de transition a été obtenu avec la fonctionnelle GGA-PW91, qui a conduit à une pression de 11GPa. Cette dernière est très proche des valeurs expérimentales, rapportées dans la littérature, qui varient entre 11,3 et 12,6GPa. Les fonctionnelles GGA-PBE et LDA-PZ conduisent, respectivement, à une pression de transition de 9 et 7GPa, sous-estiment ainsi la valeur expérimentale.

Après avoir déterminé la pression de transition entre le silicium diamant et le silicium β -tin, nous avons abordé l'étude de l'évolution en fonction de la pression de différentes propriétés physiques dont les propriétés structurales et élastiques. Cette étude a été réalisé en utilisant la fonctionnelle GGA-PW91. A la transition de phase, nous avons observé une diminution du volume de 23,46%, comparée à la valeur expérimentale de 21%, ainsi qu'une augmentation de la densité de 30,65%. La discontinuité de volume nous informe sur le type de transition de phase qui est du 1^{er} ordre.

Nous avons également étudié l'évolution des modules élastiques (module de compression, module de cisaillement, module de Young et coefficient de Poisson) du silicium en fonction de la pression. Ces courbes d'évolution ont montré l'apparition d'une discontinuité à la pression de transition de 11GPa. Par ailleurs, les courbe d'évolution des modules élastiques ont montré l'apparition d'une singularité à 17GP, où les critères de stabilité élastique de Born-Huang ne sont pas vérifiés. On suppose que cette instabilité est due à une transition de phase qui s'opère au voisinage de cette pression. En effet, d'après plusieurs articles il est dit que le Si- β tin se transformait en une nouvelle phase, appelée Si-Imma, aux environs de 13GPa, une transition très proche de la transition du Si-diamant vers Si- β tin, Il est aussi mentionné qu'une autre transformation s'opérait aux environs de 16GPa ou une phase hexagonale simple appelée Si-SH (ou Si-ph) apparaissait [2][31][32].

L'étude du critère de Pugh nous a renseigné sur l'évolution en fonction de la pression des caractères ductile et fragile du Silicium. En évaluant le rapport B/G, nous avons montré qu'entre 0 et 7GPa le silicium est fragile, il devient ductile entre 7 et 18GPa, puis redevient

fragile au-delà de 18GPa. En dernier lieu nous avons évalué l'énergie du gap (E_g) en fonction de la pression. Malgré la sous-estimation de la DFT pour cette propriété, on a pu observer le passage du silicium de l'état de semi-conducteur vers un état métallique (conducteur) lors de la transition de phase.

Tableau IV : résumé des calculs

		<i>GGA-PW91</i>	<i>GGA-PBE</i>	<i>LDA-PZ</i>	<i>Expérience</i>
<i>Si-Diamant</i> (à $P=0\text{GPa}$)	a (Å)	5,4601	5,4632	5,3751	5.4307
	V (Å ³)	40,6977	40.7665	38.8255	40[1]
	ρ (g/cm ³)	2,2918	2,2957	2,1864	2,33
	B (GPa)	88.7725	88.1319	96.8849	98.02[20]
	G (GPa)	63.7356	62.7950	64.9089	67[20]
	E (GPa)	154.2834	152.2298	159.1789	169[20]
	v	0.2103	0.2121	0.2261	0.27[20]
	Vt (m/s)	5273.4613	5238.8259	5197.9294	5887[21]
	Vl (m/s)	8707.0552	8666.7653	8738.0318	8457[21]
	Vm (m/s)	5828.3303	5791.1774	5754.9384	5588,96[21]
	Θ_D (°K)	634.3612	629.9627	636.2836	638-648.8[22]
	E_g (eV)	0.622	0.6	0.439	1.12[24]
E_{coh} (eV/atome)	-4,6343	-4,622	-5,3658	-4.63[23]	
<i>Si-βtin</i> (à P de <i>transition</i>)	V (Å ³)	28,1827	28.0574	26.9160	27,92 [1]
	ρ (g/cm ³)	3,3096	3,2949	3,1608	/
	B (GPa)	152,6847	/	/	/
	G (GPa)	66,7430	/	/	/
	E (GPa)	174.7641	/	/	/
	v	0.3092	/	/	/
	Vt (m/s)	4490.6954	/	/	/
	Vl (m/s)	8545.2935	/	/	/
	Vm (m/s)	5021.9157	/	/	/
Θ_D (°K)	617.8141	/	/	/	
<i>Transition</i>	P_t (GPa)	11	9	7	11,3→12,6 [1]
	$\Delta V/V_0$ (%)	-23,46	-23,91	-23,87	-21[1]

Conclusion

CONCLUSION GENERALE:

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement du silicium sous pression hydrostatique dans le cadre de la simulation atomistique des matériaux en utilisant le code CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons étudié les propriétés physiques du silicium diamant à pression nulle. Les propriétés étudiées sont : les propriétés structurales (paramètre de maille), les propriétés élastiques (constantes et modules élastiques), les propriétés thermodynamiques (température de Debye et l'énergie de cohésion) ainsi que les propriétés électroniques (l'énergie du gap). Cette étude a été menée en adoptant trois fonctionnelles d'échange et corrélations, à savoir la GGA-PW91, la GGA-PBE et la LDA-PZ. Les résultats obtenus reproduisent les tendances générales de la DFT et sont en excellent accord avec les résultats théoriques et expérimentaux rapportés dans la littérature.

La première étude nous a servi à valider notre schéma de calcul pour ainsi nous tourner vers l'étude de la transition de phase du silicium diamant vers le silicium β -tin. Nous avons pu reproduire les valeurs de la pression de transition avec les trois fonctionnelles GGA-PW91, GGA-PBE et LDA-PZ. Les valeurs obtenues sont toutes sous-estimées par rapport à la valeur expérimentale et la fonctionnelle GGA-PW91 est celle qui donne le résultat le plus proche. Par ailleurs, les résultats de nos calculs sont en bon accord avec d'autres calculs rapportés dans la littérature, effectués avec les mêmes fonctionnelles.

Après avoir étudié la transition de phase du silicium diamant vers le silicium β -tin nous avons réalisé des calculs additionnels en nous focalisant sur la fonctionnelle GGA-PW91 pour étudier l'évolution des propriétés physiques du silicium en fonction de la pression, entre 0 et 20GPa. Cette dernière étude nous a permis d'observer des changements qui s'opéraient à la transition, mais aussi de mettre en évidence des instabilités structurales au voisinage de 18GPa, apparaissant sous forme de singularités dans les courbes d'évolution des modules élastiques. Après investigation nous avons attribué ces instabilités à l'apparition probable de nouvelles phases au voisinage de 18GPa. Nous avons également pu observer grâce à l'étude de l'évolution de l'énergie du gap en fonction de la pression, que la transition du silicium diamant en silicium β -tin, s'accompagne d'une transition de l'état de semi-conduction vers un état métallique.

Références bibliographiques :

- [1] R. G. Hennig, A. Wadehra, K. P. Driver, W. D. Parker, C. J. Umrigar, et J. W. Wilkins, « Phase transformation in Si from semiconducting diamond to metallic β -Sn phase in QMC and DFT under hydrostatic and anisotropic stress », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 1, p. 014101, juill. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.014101.
- [2] M. Durandurdu, « Diamond to β -Sn phase transition of silicon under hydrostatic and nonhydrostatic compressions », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 32, p. 325232, août 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/32/325232.
- [3] M. Born et R. Oppenheimer, « ON THE QUANTUM THEORY OF MOLECULES », in *World Scientific Series in 20th Century Chemistry*, vol. 8, WORLD SCIENTIFIC, 2000, p. 1-24. doi: 10.1142/9789812795762_0001.
- [4] D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, n° 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [5] I. N. Levine, *Quantum chemistry*, 4th ed. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall, 1991.
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [7] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [8] W. M. C. Foulkes et R. Haydock, « Tight-binding models and density-functional theory », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 17, p. 12520-12536, juin 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.12520.
- [9] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [10] S. Mahtout, « Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters », Bejaia, Université Abderrahmane Mira. Faculté des Sciences et des Sciences de L'Ingénieur, 2007. Consulté le: oct. 07, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=00000000000000902420000558>
- [11] S. J. Clark *et al.*, « First principles methods using CASTEP », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 220, n° 5-6, p. 567-570, mai 2005, doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.
- [12] R. E. Newnham, « Stress and strain », in *Stress and strain*, Oxford University Press, 2004. doi: 10.1093/oso/9780198520757.003.0012.
- [13] Y. Le Corre, « Constantes élastiques et piézoélectriques cristallines », *Bull. Minéralogie*, vol. 76, n° 10, p. 464-479, 1953, doi: 10.3406/bulmi.1953.4860.
- [14] S. H. Zhang et R. F. Zhang, « AELAS: Automatic ELAStic property derivations via high-throughput first-principles computation », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 220, p. 403-416, nov. 2017, doi: 10.1016/j.cpc.2017.07.020.
- [15] H. J. McSkimin, W. L. Bond, E. Buehler, et G. K. Teal, « Measurement of the Elastic Constants of Silicon Single Crystals and Their Thermal Coefficients », *Phys. Rev.*, vol. 83, n° 5, p. 1080-1080, sept. 1951, doi: 10.1103/PhysRev.83.1080.
- [16] J. J. Wortman et R. A. Evans, « Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium », *J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 1, p. 153-156, janv. 1965, doi: 10.1063/1.1713863.
- [17] C. Malgrange, C. Ricolleau, et F. Lefauchaux, *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*. Les Ulis Paris: EDP sciences CNRS éd, 2011.
- [18] A. Ayoub, « Présentée et soutenue publiquement par », p. 172, 2010.

- [19] R. Belkofsi, O. Adjaoud, et I. Belabbas, « Pressure induced phase transitions and elastic properties of CaCO₃ polymorphs: a density functional theory study », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 26, n° 6, p. 065004, juill. 2018, doi: 10.1088/1361-651X/aacbed.
- [20] M. Barhoumi, D. Rocca, M. Said, et S. Lebègue, « Elastic and mechanical properties of cubic diamond and silicon using density functional theory and the random phase approximation », *Solid State Commun.*, vol. 324, p. 114136, févr. 2021, doi: 10.1016/j.ssc.2020.114136.
- [21] S. Wang *et al.*, « A 45° silicon mirror for acoustic propagation parallel to the plane of the substrate », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 269, p. 012009, janv. 2011, doi: 10.1088/1742-6596/269/1/012009.
- [22] M. N. Magomedov, « On a change in the elastic properties with decreasing size of diamond, silicon, and germanium nanocrystals », *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 9, n° 1, p. 153-163, janv. 2015, doi: 10.1134/S1027451014060342.
- [23] H. Libotte, « Pressure-induced distortion of the β -Sn phase in silicon: Effects of nonhydrostaticity », p. 6.
- [24] H. J. Xiang, B. Huang, E. Kan, S.-H. Wei, et X. G. Gong, « Towards Direct-Gap Silicon Phases by the Inverse Band Structure Design Approach », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 11, p. 118702, mars 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.118702.
- [25] N. Moll, M. Bockstedte, M. Fuchs, E. Pehlke, et M. Scheffler, « Application of generalized gradient approximations: The diamond- β -tin phase transition in Si and Ge », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 4, p. 2550-2556, juill. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.2550.
- [26] « mp-92: Si (tetragonal, I4₁/amd, 141) ». <https://materialsproject.org/materials/mp-92/#> (consulté le oct. 06, 2021).
- [27] K. Gaál-Nagy, A. Bauer, P. Pavone, et D. Strauch, « Ab initio study of the enthalpy barriers of the high-pressure phase transition from the cubic-diamond to the β -tin structure of silicon and germanium », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 1-2, p. 1-7, mai 2004, doi: 10.1016/j.commatsci.2004.01.002.
- [28] E. Schreiber, O. L. Anderson, et N. Soga, *Elastic constants and their measurement*. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [29] F. Mouhat et F.-X. Coudert, « Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems », *Phys. Rev. B*, vol. 90, n° 22, p. 224104, déc. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.224104.
- [30] S. F. Pugh, « XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 45, n° 367, p. 823-843, août 1954, doi: 10.1080/14786440808520496.
- [31] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright, et D. R. Allan, « Pressure dependence of the *Imma* phase of silicon », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 2, p. 739-743, juill. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.739.
- [32] N. E. Christensen, D. L. Novikov, et M. Methfessel, « The intermediate high-pressure phase of silicon », *Solid State Commun.*, vol. 110, n° 11, p. 615-619, mai 1999, doi: 10.1016/S0038-1098(99)00120-9.

Résumé :

Une 1^{ère} transition de phase du silicium s'effectue à une certaine pression, ou il passe d'une phase diamant et d'un état de semi-conducteur, vers une phase dite β tin en devenant métallique. On utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour essayer de reproduire théoriquement ce changement de phase, la pression de transition et différentes propriétés à savoir : les propriétés structurale, élastiques, thermodynamiques et électroniques du silicium sous pression hydrostatique, tout ça en employant la GGA-PBE, la GGA-PW91 et la LDA-PZ comme fonctionnelles d'échange et de corrélations.

La valeur expérimentale de la pression de transition étant comprise entre 11,3 et 12,6 GPa, les trois fonctionnelles donnent des valeurs sous-estimées de la pression de transition avec la fonctionnelle GGA-PW91 donnant la valeur de 11GPa, qui est la valeur la plus proche de l'expérience. Nos calculs reproduisent les mêmes tendances espérées en DFT pour les différentes propriétés étudiées, et nous avons pu observer le passage du silicium de l'état semi-conducteur vers l'état métallique à la pression de transition.

En faisant l'étude des propriétés sous pression, nous constatons qu'au voisinage de 18GPa la maille de la phase β tin était très instable mécaniquement faisant apparaître des fluctuations dans les modules élastiques ceci étant sûrement dû à l'apparition d'autres phases.

Mots clés : DFT, CASTEP, Silicium diamant, Silicium β tin, transition de phase, pression hydrostatique, propriétés physiques.