

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 8 MAI 1945-GUELMA

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :
FARDJALLAH CHAYMA

Étude des propriétés électronique des matériaux
de basse dimensionnalité

Sous la Direction de :
Pr. ZANAT Kamel

Juin 2022

A

Mes chers parents

Mes grand-parents

Ma grand-mère

Mon frère et ma soeur

Mon mari

Toute la famille et mes amis

Merci d'être toujours là pour moi.

— Chayma

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah, le tout-puissant, de m'avoir donnée le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon encadreur Pr. ZANAT Kamel d'avoir accepté de m'encadrer et de me proposer un sujet aussi passionnant et intéressant, son aide et son soutien dont je suis particulièrement reconnaissante. Les mêmes expressions de reconnaissance vont également au président de jury et aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire «LPG» de l'Université 8 MAI 1945 de Guelma et plus particulièrement A. Hamidani. J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu, et encouragé pour la réalisation de ce modeste travail. .

ABSTRACT

The structural and electronic properties of Si and Ge and the $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloy in the hexagonal structure in its 3D and 2D form have been studied by the linearised full potential augmented plane wave (LAPW) method, within the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code version 2021, The exchange-correlation energy is calculated according to the generalized gradient approximation GGA parameterized by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) using also the Becke-Johnson approximation modified by Tran and Blaha (TB-MB) to improve the calculation of the electronic energy gap of the band structure compared to the results of other calculations.

RÉSUMÉ

Les propriétés structurales et électroniques de Si et Ge et de l'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la structure hexagonale dans sa forme 3D et 2D ont été étudiées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k version 2021. L'énergie d'échange-corrélation est calculé selon l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) en utilisant aussi l'approximation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) pour améliorer le calcul du Gap énergétique électronique de la structure de bande par rapport aux résultats d'autre calculs.

مُلخَص :

تمت دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لـ Ge و Si في البنية الهيكلية المكعبة و السداسية بالإضافة إلى خلأط من $Ge_{1-x}Si_x$ في البنية الهيكلية السداسية. إتمدنا في هذه الدراسة النظرية على طريقة النشر الخطي للأمواج المستوية في تقريب الكمون الكامل (FP-LAPW) و هذا في إطار النظرية الذاتية للكثافة الإلكترونية (DFT) كما هي مشفرة في الحزمة WIEN2k إصدار سنة 2021. قمنا بإستخدام كمون الارتباط و التبادل في تقريب التدرج المعم لـ Perdew و Burk و Erenzhof (PBE) بنمط شبه محلي. كما قمنا بإجراء حسابات إضافية بالطريقة التي قام بتطويرها كلاً من Blaha و Tran إنطلاقاً من الكمون المعدل لـ Becke و Johnson (TB-mBJ) و هذا من أجل تحسين قيمة الفجوة الطاقية مقارنة بالقيم التجريبية.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	1
2	GÉNÉRALITÉS	4
2.1	Types des semi-conducteurs :	4
2.1.1	Semi-conducteurs intrinsèques :	4
2.1.2	Semi-conducteurs extrinsèques :	4
2.2	Les différents types de liaisons :	5
2.2.1	Liaison ionique :	5
2.2.2	Liaison covalent :	5
2.2.3	Liaison métalliques	5
2.2.4	Liaison hydrogène :	6
2.2.5	Liaison de Van der Waals :	6
2.3	Propriétés structurales des semi-conducteurs	7
2.3.1	Structure Wurtzite :	7
2.3.2	Structure Diamant :	7
2.3.3	Structure Zinblende :	8
2.4	Propriétés électroniques	8
2.4.1	Bandes d'énergie :	8
2.4.2	Gap direct et indirect	9
2.5	Méthodes de calcul pour la structure de bandes	9
2.6	Le code WIEN2K	11
3	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	14
3.1	Structures cristallines étudié, Structure hexagonale	14
3.2	Détails de calcul	14
3.2.1	Tests de convergence :	15
3.2.2	Propriété structurale :	16
3.2.3	Propriétés électroniques :	17
3.3	Etude du composé $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	19
3.3.1	Propriétés structurales :	20
3.3.2	Propriétés électroniques :	20
3.4	Structure cristalline bidimensionnel	21
3.4.1	Propriété structurale et stabilité énergétique :	23
4	CONCLUSION GÉNÉRALE	26

TABLE DES FIGURES

Figure 1	Exemple de liaison ionique dans une molécule de NaCl.	5
Figure 2	Exemple de liaison covalente dans le Si.	6
Figure 3	Exemple de liaison métallique.	6
Figure 4	Liaison d'hydrogène.	7
Figure 5	Liaison de Van der Waals.	7
Figure 6	Structures cristallines : (a) structure wurtzite, (b) : structure Diamant, (c) : Structure Zinc-Blende.	8
Figure 7	Semi-conducteurs à : (a) gap direct, (b) gap indirect.	9
Figure 8	L'organigramme du code WIEN2K.	12
Figure 9	La structure hexagonale (a) et la représentation des points de haute symétrie de la zone de Brillouin irréductible (b).	14
Figure 10	La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points d'intégration k-points (a) et (b), et $R_{MT}K_{Max}$ (c) et (d) pour Si et Ge, respectivement.	16
Figure 11	La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE de (a) Si et (b) Ge dans la phase hexagonale.	18
Figure 12	La densité d'états totale et partielle de matériaux (a) Si et (b) Ge.	19
Figure 13	Structure de bandes d'énergie du (a) Ge, et (b) Si dans la phase hexagonal par les deux approximations PBE-GGA et TB-mBJ.	20
Figure 14	La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE dans la phase hexagonale de $Si_{0.5}Ge_{0.5}$	21
Figure 15	La densité d'état totale et partielle du matériau SiGe.	22
Figure 16	Structure de bandes d'énergie du $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ dans la phase hexagonal par les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.	22
Figure 17	Vue de face, (a) et (b), et de dessus, (c) et (d), d'une monocouche de Si ou Ge (a) et (c) et le composé SiGe (b) et (d).	23

LISTE DES TABLEAUX

Table 1	Les paramètres de k-points, $R_{MT}K_{Max}$ et R_{MT} pour le silicium (Si) et le germanium (Ge). . .	16
Table 2	Les paramètres du réseau a, module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 par l'approximation GGAPBE à l'équilibre.	18
Table 3	Les gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.	19
Table 4	Paramètres des réseaux (a et c), le rapport c/a, le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' pour les composés calculés à l'état d'équilibre par l'approximation GGA-PBE.	21
Table 5	Gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.	21
Table 6	Les paramètres des réseaux a et les épaisseurs Δz en Å.	23
Table 7	L'énergie totale de la structure 2D et le nombre minimal $nk_x \times nk_y \times nk_z$	24
Table 8	Les énergies totales de la structure 2D, 3D et l'énergie de formation en eV.	24

ACRONYMS

DFT Density Functional Theory

GGA Generalized Gradient Approximation

TB-mBJ Tran and Blaha modified Beck and Jonson

FP-LAPW Full Potential Linearized Augmented Plane Wave

APW Augmented Plane Wave

PBE Perdew–Burke–Ernzerhof

INTRODUCTION

La sécurité énergétique, la santé du citoyen et la sécurité alimentaire, ce sont trois grands domaines de recherche ciblés selon l'approche d'avenir fixée par l'état Algérien. Dans le cadre de cette stratégie générale nous proposons ce sujet comme point de départ d'un projet de recherche scientifique [1]. Dans ce travail nous ciblerons le développement de cellules solaires qui appartenant à l'axe de sécurité énergétique, sans oublier l'axe de la santé citoyenne qui devrait être inclus dans les défis auxquels nous serons confrontés dans la fabrication des matériaux utilisés dans la production de ces panneaux solaires écologiques.

En raison du développement industriel et de la croissance démographique, le monde connaît une consommation anormale d'énergie. Il dépend principalement des énergies non renouvelables (énergies fossiles). Pour cette raison, des ressources énergétiques permanentes doivent être fournies pour répondre aux besoins croissants de la planète et préserver l'environnement. Parmi les énergies renouvelables qui ne produisent pas de déchets et protègent l'environnement des émissions de gaz à effet de serre on a l'énergie hydraulique l'énergie éolienne, ainsi que l'énergie solaire. Dans le bassin méditerranéen L'Algérie possède la plus grande quantité d'énergie solaire de source propre et disponible. D'ici 2030, et en exploitant l'énergie verte à un taux annuel de 1900 kilowattheures, les rendements seront atteints d'environ 40%, et donc l'investissement dans ce domaine est encouragé, comme le projet DESERTEC [2].

La Fondation DESERTEC concrétise la plus grande idée du 21^e siècle : l'énergie verte du désert, qui fait progresser la décarbonisation de l'Europe, garantit à l'Afrique une prospérité propre et rend le Moyen-Orient indépendant du pétrole [2]. Son idée repose sur l'utilisation de la fréquence de la lumière du soleil dans le désert du Sahara pour produire de l'électricité et la diriger vers l'Europe.

Le soleil est une source d'énergie qui inonde constamment la terre de lumière et de chaleur. Elle émet des photons, en très grandes quantités et avec un spectre d'émission très large. Ce spectre est composé de différentes longueurs d'onde, de l'ultraviolet (UV) (de longueur d'ondes très courtes) à l'infrarouge (IR) (de longueur d'ondes très longues). Le domaine intermédiaire entre l'UV et l'IR est le spectre de la lumière visible.

Le rayonnement solaire peut être converti en électricité grâce à cellules solaires via l'effet photovoltaïque qui se produit dans certains matériaux semi-conducteurs. Au niveau le plus élémentaire, un semi-conducteur absorbe un photon excite les électrons pour produire la paire électron-trous, qui peuvent ensuite être extraits dans un circuit par un champ électrique appliqué et intégré [3] afin d'éviter le phénomène de recombinaison. La recombinaison c'est une phénomène

dans lequel l'électron se déplace librement à travers le cristal ont tendance à se recombinaison avec des trous, sa vitesse est proportionnelle au nombre de trous et d'électrons libres présents. Les électrons passent à un état de basse énergie. Pour ce faire, il doit libérer un quantum d'énergie égal à la différence entre son origine et son état final [4].

En raison de l'augmentation des coûts des techniques de fabrication de cellules photovoltaïques, les chercheurs se tournent vers les simulations pour découvrir les propriétés des matériaux qui sont utilisés pour fabriquer ces cellules être de meilleure qualité et à moindre coût.

Le silicium est utilisé comme matériau de base dans 90% des industries photovoltaïques [5] en raison de son abondance et de sa non-toxicité. Cependant, son gap indirect à 1.1eV [6] en fait un mauvais absorbeur de lumière. Pour éviter ce problème, on peut le doper avec du germanium [7].

Le premier matériau cristallin bidimensionnel (2D) "le graphène" a été synthétisé par la simple technique de scotch à partir de la structure tridimensionnelle (3D) du carbone. A cause des propriétés électriques, thermiques et mécaniques intéressantes présentées par le graphène, sa synthèse a ouvert la voie à la recherche théorique et expérimentale d'autres matériaux cristallins sous forme de monocouches à 2D.

Dans ce mémoire nous essayons de découvrir l'utilité des nouveaux matériaux de basse dimensionnalité à base de silicium avec une bande interdite directe des cellules solaires. Afin de calculer les propriétés physiques des matériaux, plusieurs méthodes ont été développées, dont la méthode ab-initio, qui est un outil très puissant pour prédire et rechercher de nouveaux matériaux, dans différentes conditions où les expérimentations sont très coûteuses.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Le lancement de l'appel à propositions des projets dans le cadre des programmes nationaux de recherche (PNR), à partir du 20 mai 2021.
http://www.dgrsdt.dz/DPREP/2eme_Pnr2021_Ar.pdf.
- [2] DESERTEC Foundation 2019
www.desertec.org.
- [3] OSSILA « enabling materials science », solar cells theory.
https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory?_pos=1&_sid=9e2092b5e&_ss=r.
- [4] B. Nadia Benabdallah, Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe", Thèse magister, Université Abou bekr Belkaid-Telemcen.
- [5] O. Nichiporuk, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière interdigités. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (2005).
- [6] A. RABIA Propriétés Optiques et Électriques du Silicium Amorphe Hydrogéné. mémoire de master. UNIVERSITE MOHAMED B.
- [7] Simon Schraub, Germanium [archive], FNCLCC - Le dictionnaire des cancers de A à Z, 16/5/2002, mis à jour le 15/12/2005.

GÉNÉRALITÉS

Les matériaux sont classés en trois catégories selon leur propriété électronique : conducteurs , isolants et semi-conducteurs. Le semi-conducteur est une classe de matériaux qui se situe entre les métaux et les isolants dont la résistivité varie entre $10^{-5}\Omega\text{cm}$ et $10^4\Omega\text{cm}$. Le transport électrique se fait par les porteurs de charges, électrons et trous. Il y a des semi-conducteurs simples et composés. Le premier est composé d'un seul élément tels que les semi - conducteurs qui appartiennent à la colonne IV de classification périodique (exemple : le silicium Si et le germanium Ge). Le second est constitué d'au moins deux types d'atomes différents.

2.1 TYPES DES SEMI-CONDUCTEURS :

Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pure) ou extrinsèque (dopé par des atomes, impuretés).

2.1.1 *Semi-conducteurs intrinsèques :*

Les semi-conducteurs intrinsèques sont des isolants à très basse température et leur résistivité diminue avec l'augmentation de la température. Ce sont des matériaux pur non dopés qui ne contiennent pas des atomes étrangers et présentent un réseau cristallin parfaitement périodique [1].

2.1.2 *Semi-conducteurs extrinsèques :*

SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE N : Pour un tel matériau, des atomes pentavalents de la colonne V de la classification périodique des éléments sont introduits (en général en faible quantité), afin de privilégier la conduction par électrons. Les éléments les plus utilisés dans le dopage sont l'arsenic (As) et le phosphore (P) . Ces éléments possèdent 5 électrons de valence et leur configuration électronique est la suivante : ns^2np^3 . Les électrons, de charge négative, sont les porteurs majoritaires et les atomes pentavalents est appelé atome donneur [1].

SEMI-CONDUCTEUR DE TYPE P : Cette fois - ci , les impuretés sont de type accepteur ce qui correspond aux atomes de la colonne III de la classification périodique des éléments. Les éléments les plus utilisés dans le dopage sont le bore (B) et le gallium (Ga). Les porteurs charges négatives sont dites minoritaires [1].

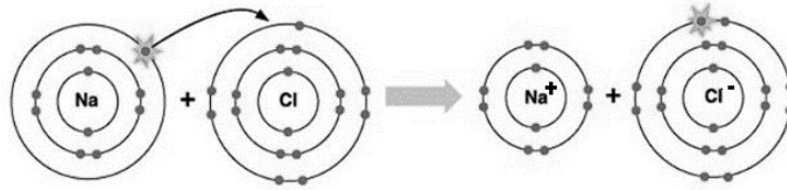


FIGURE 1 – Exemple de liaison ionique dans une molécule de NaCl.

2.2 LES DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISONS :

2.2.1 *Liaison ionique :*

Deux ions d'électronégativité très différente sont en attraction électrostatique, les liaisons ioniques sont créées par l'interaction électrostatique de ces ions de charges opposées, d'où le nom de cristal ionique [2]. La configuration électronique d'un cristal ionique unique correspond à une coque entièrement électronique et la distribution de charge a une symétrie sphérique. Par conséquent, nous nous attendons à ce que la distribution de charge sur chaque ion du cristal ionique ait une symétrie approximative et une certaine distribution près de la zone de contact entre deux atomes adjacents. Des études aux rayons X ont confirmé cette hypothèse. Les cristaux ioniques sont des isolants car il n'y a pas d'électrons libres, et de plus, l'énergie de liaison entre les atomes est très importante, ils sont donc généralement très durs.

2.2.2 *Liaison covalent :*

Deux atomes possédant de proches électronégativité ont en commun un doublet d'électrons situés dans des orbitales entre des ions isolés, leurs spins sont opposés, respectant ainsi le principe de Pauli, dans lequel deux électrons ne peuvent pas occuper l'espace et Le même point dans le sens de rotation en même temps [2, 3]. Les cristaux covalents sont construits avec des atomes de la colonne IV du tableau périodique, des éléments (C, Si, Ge, Sn). Ces éléments ont quatre électrons périphériques et les états "ns np" sont à moitié plein, Ils établissent des liens covalents avec quatre plus proches voisins [2]. Les électrons sont liés, avec une énergie de liaison plus faibles que dans les cristaux ionique, elle est importante dans le carbone diamant, qui est bien un isolant, et nul dans l'étain, donc c'est un conducteur. L'énergie de liaison a une valeur intermédiaire dans le Silicium et le Germanium qui fait de ces matériaux des semi-conducteurs.

2.2.3 *Liaison métalliques*

Dans le cas des liaisons métalliques, un grand nombre d'atomes perdent leurs électrons de valence situés dans les couches externes et occupent les sommets, centres des faces, ... dans un réseau cristal-

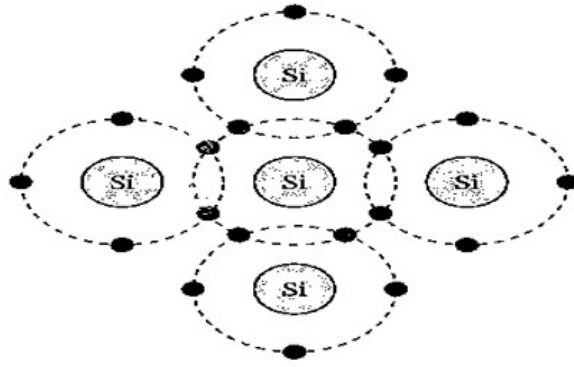


FIGURE 2 – Exemple de liaison covalente dans le Si.

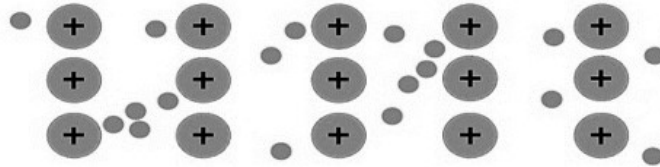


FIGURE 3 – Exemple de liaison métallique.

lin. Les électrons de valence libérés (électrons libres) sont regroupés dans tous les atomes. Ils forment un "gaz d'électrons" qui se déplace constamment en désordre. Cette liaison est faible par rapport à les liaisons ioniques et covalentes. Donc les cristaux métalliques se caractérisant par des liaisons plus faibles que celle dans les cristaux ionique ou covalente.

2.2.4 *Liaison hydrogène :*

Dans la forme la plus ionique de la liaison hydrogène, l'atome hydrogène échange son électron avec un autre atome de la molécule; la liaison hydrogène est alors formée du seul proton [3]. Elle résulte d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électronégatifs, elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les acides et les inorganiques.

2.2.5 *Liaison de Van der Waals :*

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyaux des molécules. On la trouve en abondance entre les couches de graphite, entre les feuillets silicatés des argiles, dans la cristallisation des gaz rares à très basse température et dans les polymères organiques.

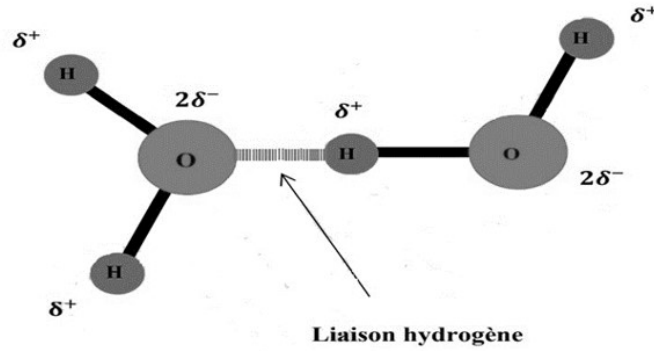


FIGURE 4 – Liaison d'hydrogène.

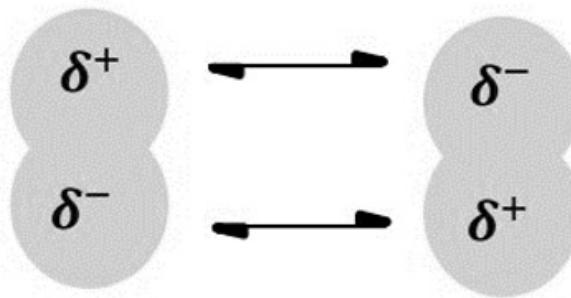


FIGURE 5 – Liaison de Van der Waals.

2.3 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES SEMI-CONDUCTEURS

2.3.1 Structure Wurtzite :

Les semi-conducteurs se cristallisent sous une forme cristalline hexagonale (wurtzite). Dans cette structure le motif consiste de deux types d'atomes différents pour occuper les positions $(0,0,0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes d'autres éléments, formant un tétraèdre, [figure 6a](#).

2.3.2 Structure Diamant :

C'est le système dans lequel se cristallisent les semi-conducteurs de la colonne IV comme le Si et le Ge. Cette structure se compose de deux réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c) qui se chevauchent. Les positions occupées sont : $(0,0,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$ et $(3/4,3/4,1/4)$. Il y a donc 4 atomes plus proche voisin pour chaque atome; il en résulte une coordination égale à 4, et chaque atome situé dans un milieu tétraédrique régulier, [figure 6b](#).

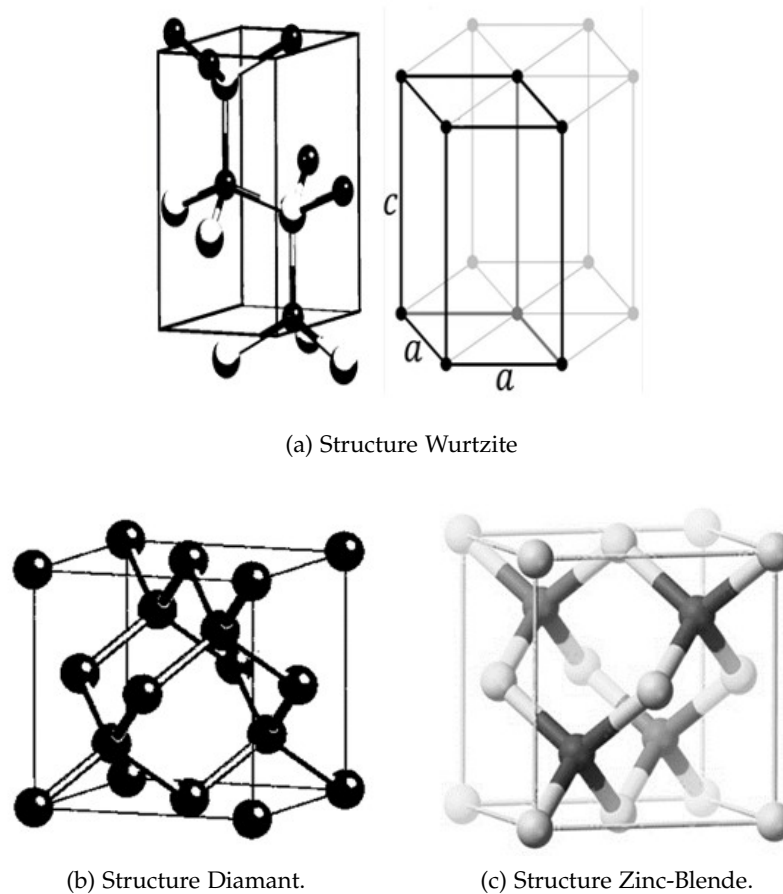


FIGURE 6 – Structures cristallines : (a) structure wurtzite, (b) : structure Diamant, (c) : Structure Zinc-Blende.

2.3.3 Structure Zinblende :

Les semi-conducteurs peuvent également cristalliser sous forme Zinblende. C'est le cas du ZnS, cette structure se compose de deux réseaux cubiques à faces centrées (c.f.c) comme la structure diamant, mais on a deux types d'atomes différents. Quatre atomes de Zn occupent les nœuds du premier cfc et quatre autres atomes de S sont placés à l'intérieur du cube et occupent les positions $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$ et $(3/4,3/4,1/4)$, [figure 6c](#).

2.4 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

2.4.1 Bandes d'énergie :

Dans les atomes isolés, les électrons occupent des niveaux d'énergie séparés. Lorsque les atomes se rapprochent les uns aux autres, les distances deviennent de l'ordre atomique et les niveaux d'énergie se dédoublent. La dégénérescence des niveaux d'énergie fait apparaître des bandes d'énergie permise, séparées par des gap énergétique non permise. Les bandes d'énergie occupées par les électrons, appelées bandes de valence, sont séparées des bandes non occupées,

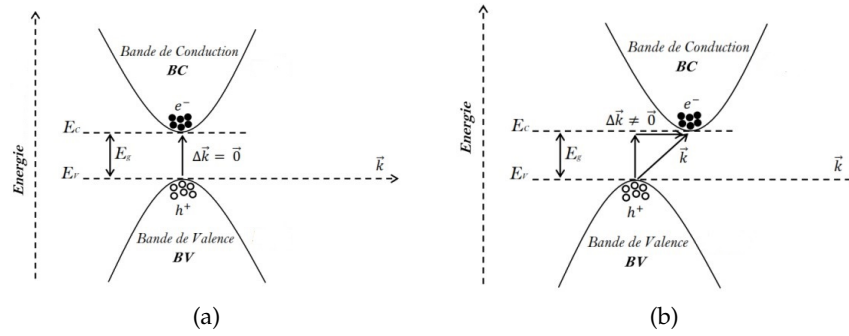


FIGURE 7 – Semi-conducteurs à : (a) gap direct, (b) gap indirect.

ou bandes de conduction, par le niveau de Fermi. Le valeur du gap énergétique non permise, entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) est le gap d'énergie interdite, noté E_g . Si la VBM et la CBM sont séparées par un gap trop élevé, $E_g > 6\text{eV}$, on dit que les matériaux sont des isolants, pour $0.5 < E_g < 6$ les matériaux sont des semi-conducteurs. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont déterminées par les électrons excités dans la bande de conduction et les trous générés dans la bande de valence. Dans la bande de conduction, les électrons occupent le niveau d'énergie le plus proche du minimum, tandis que dans la bande de valence, les trous occupent le niveau d'énergie le plus proche du maximum. A proximité du minimum de la bande de conduction, l'électron se comporte comme un électron libre de masse m^* , appelée la masse effective.

2.4.2 Gap direct et indirect

Le gap direct est causé par la présence d'un maximum de bande de valence et d'un minimum de bande de conduction au même point de la zone de Brillouin, en d'autres termes, ils ont le même vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin, voir figure 7. Donc, la transition électronique entre le VBM et le CBM conserve le vecteur d'onde $\Delta k = 0$ c'est-à-dire $\Delta p = \hbar \Delta k = 0$. Dans le cas d'un gap indirect la transition électronique entre le VBM et CBM attaché à le changement de la quantité de mouvement (le vecteur d'onde n'est pas conservé Δk_0 , $\Delta p = \hbar \Delta k_0$) car le minimum de la bande conduction (CBM) est différent du maximum de la bande de valence (VBM) dans la zone de Brillouin [4].

2.5 MÉTHODES DE CALCUL POUR LA STRUCTURE DE BANDES

Le développement des structures de bandes électroniques des solides est un domaine important de la physique de la matière condensée. Puisque la structure de bande électronique d'un solide est une information pour comprendre diverses propriétés physiques du solide, la structure de bande électronique a été explorée immédiatement

après que la théorie quantique est devenue disponible dans les années 1920.

EN 1928 : F. Bloch [5] réalise le premier travail fondamental dans ce domaine. Il reconnut la nature ondulatoire quantique du mouvement d' électrons dans un potentiel périodique dans un solide et construit la forme générale de la fonction d'onde électronique (le théorème de Bloch).

Pour calculer les états électroniques dans les atomes et les molécules, Hartree [6] a proposé une méthode auto-cohérente. Cependant, l'anti-symétrisation de la fonction d'onde d'un système électronique par rapport à l'échange de deux électrons n'est pas prise en compte dans la méthode de Hartree. Ceci a été modifié par Fock [7]. Avec la correction de Fock, la méthode est connue sous le nom de méthode Hartree-Fock, qui peut également être utilisée pour calculer la structure de bande électronique d'un solide.

PENDANT LES ANNÉES 1930, le premier calcul quantitatif de la structure de bande d'un métal (sodium), a été réalisé par Wigner et Seitz en 1933 [8].

Dans leurs travaux, ils ont proposé la méthode cellulaire dans laquelle l'électron est considéré comme un électron libre et l'équation de Schrödinger stationnaire est résolu dans une cellule de Wigner-Seitz avec les fonctions d'ondes des électrons libres et leurs dérivées, par rapport à l'énergie, sont continue et dérivable à travers les limites de la cellule de Wigner-Seitz.

À cause de la complexité à satisfaire les conditions aux limites causées par la complexité des cellules de Wigner-Seitz dans de nombreux solides, le concept de pseudopotentiel a été proposé par Fermi en 1936 [9]. Le pseudo-potentiel est désormais omniprésent dans le calcul de la structure de bande. Il est souvent utilisé en conjonction avec d'autres techniques. La méthode de calcul est appelée la méthode du pseudo-potentiel. La construction de bon pseudo-potentiel n'est pas une tâche triviale et nécessite à la fois des connaissances théoriques et apports expérimentaux.

En 1937, Slater proposa une autre méthode pour calculer la structure de bande des solides "la méthode des ondes planes augmentées APW" [10]. Cette méthode a été développée de façon intensive, qui est maintenant largement utilisée.

DANS LES ANNÉES 1950 : Herman, Callaway et Slater ont effectué des calculs approfondis d'états électroniques dans les atomes et dans les solides.

DANS LES ANNÉES 1960 : au cours de cette décennie, les ordinateurs électroniques ont été largement utilisés pour calculer les structures de bandes électroniques de divers types de solides. Les méthodes de calcul précédemment établies ont été testées sur différents types de matériaux. De nombreuses données précieuses sur les structures de bandes électroniques ont été accumulées.

Entre-temps, les lacunes des méthodes de calcul ont été recon- nues et le besoin de nouvelles méthodes de calcul a commencé à apparaître à la surface.

Le plus grand événement des années 1960 a été l'avancée d'un nouveau schéma de calcul des propriétés électroniques de l'état fondamental par Hohenberg, Kohn et Sham [11], maintenant connue sous le nom de la théorie de la fonction de densité (DFT). L'idée dans ce nouveau schéma est que toutes les propriétés électroniques de l'état fondamental peuvent être considérées comme des fonctionnelles de la densité électronique. Actuellement, la DFT est la méthode de calcul de pointe pour les propriétés électroniques, magnétiques, optiques et mécaniques etc. et de la structure de bande.

DANS LES ANNÉES 1970 : O. K. Andersen développe les méthodes linéaires de la théorie des bandes pour résoudre l'équation de Schrödinger [12]. Les nouvelles méthodes comprennent les orbitales à onde plane augmentée linéarisée (LAPW) et muffin-tin linéarisé (LMTO).

DANS LES ANNÉES 1980 : la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée intensivement et largement appliqué dans les calculs en utilisant des ordinateurs, avec l'algorithme auto-cohérent, un grand nombre de développement de logiciels mettant en œuvre la DFT et calcul des structures de bande électronique et des propriétés de matériaux.

La découverte de la supraconductivité à haute température par Bednorz et Müller [13] en 1986 a stimulé les calculs numériques sur les phonons et les interactions électron-phonon, qui ont conduit à la prise de conscience de l'importance des corrélations pour la structure de la bande électronique. Les simulations des matériaux complexes ont été poursuivis. Un autre développement dans les années 1980 est l'avènement de la méthode de Car-Parrinello de la dynamique moléculaire [14], ce qui est maintenant largement utilisé pour étudier les propriétés thermiques des matériaux et est le point où s'arrête la théorie DFT.

2.6 LE CODE WIEN2K

La méthode d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) s'est avérée être l'une des plus précises méthodes de calcul de la structure électronique des solides dans la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un code LAPW à plein potentiel pour les solides cristallins a été développé sur une période de plus de 30 années. Une première version protégée par le droit d'auteur s'appelait WIEN et elle a été publiée par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin et S. B. Trickey, de l'Université Technique de Vienne en 1990 [15]. Au cours des années suivantes, des versions de type UNIX considérablement améliorées et mises à jour de l'original des codes WIEN ont été développés, appelés WIEN93, WIEN95 et WIEN97. Maintenant, une nouvelle version, WIEN2k, est disponible, basée sur un ensemble de base alternatif. Cela permet une

importante amélioration, notamment en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités. La procédure de calcul passe par trois étapes principaux : L'initialisation du calcul (préparation du cycle auto-cohérent) Le cycle du calcul auto-cohérent (selon le critère de convergence) Détermination des propriétés

Chaque étape est réalisée grâce à une série de programmes qui se résume dans le schéma de la figure 8.

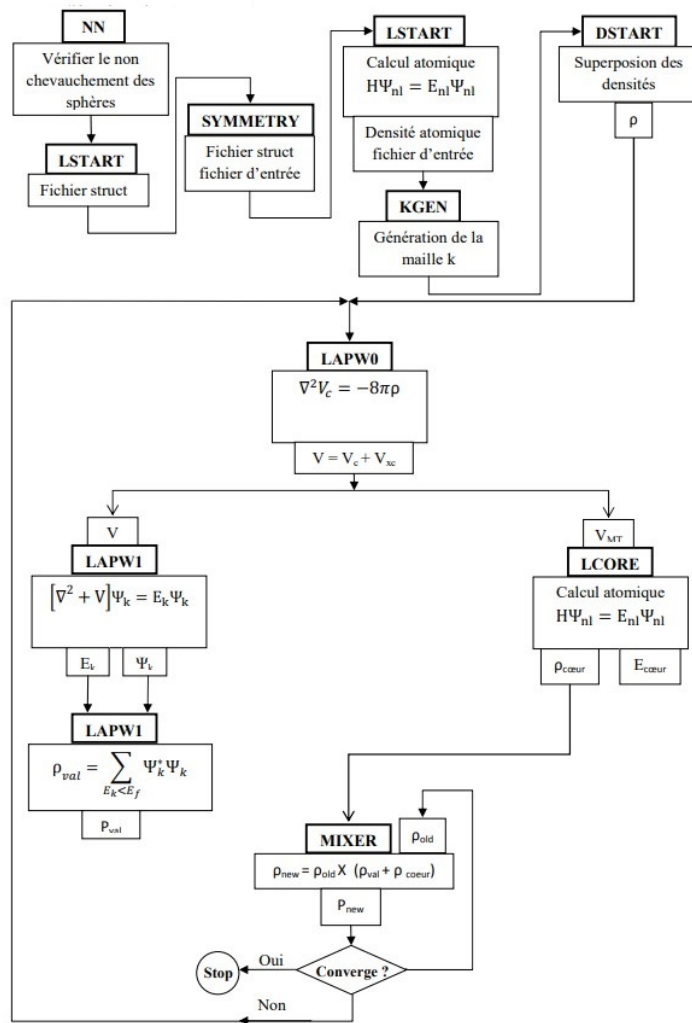


FIGURE 8 – L’organigramme du code WIEN2K.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Ngo- Hélène Ngo, Physique des semi-conducteurs, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [2] H.Mathiew , Phisique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Ed . Masson (1998).
- [3] C.Kittel , Pysique de l'état solide, Ed . Dunod Université (1983).
- [4] L. Nordheim, Ann. Phys. 9 (1931) 607.
- [5] F. Bloch, Physics Today 29, 23-27 (1976).
- [6] D. R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 24, 89, 111, 426 (1928).
- [7] V. Fock, Zeitschrift f`ur Physik 61, 126 (1930).
- [8] E. Wigner and F. Seitz, Physical Review 43, 804 (1933).
- [9] E. Fermi, Ricerca Scientifica 7, 13 (1936).
- [10] J. C. Slater, Physical Review 51, 846 (1937).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review 136, B864 (1964);
W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review 140, A1133 (1965).
- [12] O. K. Andersen, Physical Review B12, 3060 (1975).
- [13] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B64, 189 (1986).
- [14] R. Car and M. Parrinello, Physical Review Letters 55, 2471 (1985).
- [15] Blaha Peter, Schwarz Karlheinz, Tran Fabien, Laskowski Robert, Madsen Georg K. H. and Marks Laurence D., The Journal of Chemical Physics 152, 074101 (2020).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La simulation joue un rôle très important dans la détermination et l'amélioration des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux. Dans ce chapitre, nous présenterons les détails et les résultats des calculs, ainsi qu'une discussion de ces résultats. Dans un premier temps, nous avons fait une étude préliminaire des propriétés structurales et électroniques en volume des deux matériaux à base de silicium (Si) et de germanium (Ge) dans la structure hexagonale, ainsi que leur alliage $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $x = 0.5$. En suite, on va étudier les mêmes matériaux à basse dimensionnalité.

3.1 STRUCTURES CRISTALLINES ÉTUDIÉ, STRUCTURE HEXAGONALE

La phase structurale des matériaux considérés dans ce travail est une phase hexagonale de type wurtzite de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N°.194). Soit a , b et c les paramètres de maille dans les trois directions de l'espace, repérées par un repère orthonormé $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, alors $a = b \neq c$. La première zone de Brillouin d'un réseau hexagonal possède également des points de haute symétrie $\Gamma(0, 0, 0)$, $M(1/2, 0, 0)$, $K(1/3, 1/3, 0)$, $A(0, 0, 1/2)$, $L(1/2, 0, 1/2)$ et $H(1/3, 1/3, 1/2)$.

3.2 DÉTAILS DE CALCUL

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP LAPW), comme elle est implémenté dans le code Wienzk. Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation

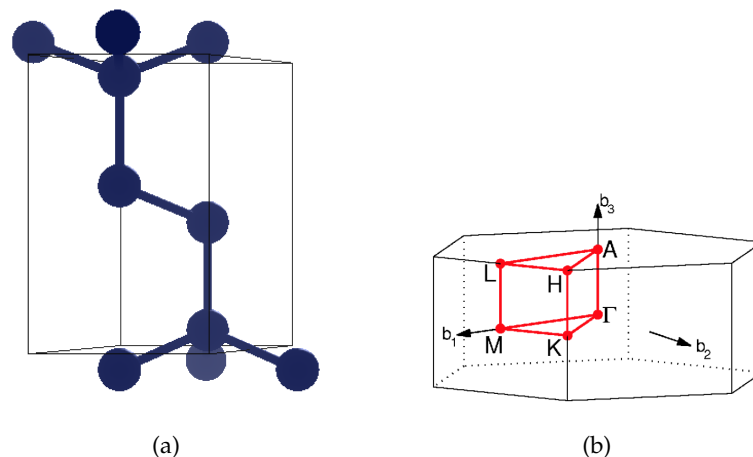


FIGURE 9 – La structure hexagonale (a) et la représentation des points de haute symétrie de la zone de Brillouin irréductible (b).

nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [1]. Ce dernier est généralement préféré pour déterminer les structures électroniques des semiconducteurs, car il garantit des bandes interdites en excellent accord avec les expériences [2]. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non chevauchées de rayon R_{MT} séparées par une région interstitielle. Les valeurs des rayons Muffin-tin prises dans notre travail sont constantes et propres à chaque type d'atomes. La valeur du R_{MT} a été fixée à $1.06\text{\AA} \approx 2a_0$ pour l'atome Si et Ge, avec $a_0 = 0.53\text{\AA}$. Nous avons étudié le Si et le Ge dans la phase hexagonale où les paramètres du réseau choisis sont les paramètres expérimentaux $a = 4.06\text{\AA}$ $c = 6.72\text{\AA}$ pour Si et $a = 4.05\text{\AA}$ et $c = 6.69\text{\AA}$ pour Ge.

Les configurations électroniques du silicium et du germanium sont les suivantes :

- Si ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$)
- Ge ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$)

Les états de valence sont considérés comme suit :

- Si ($3s^2 3p^2$)
- Ge ($4s^2 3d^{10} 4p^2$)

Par contre, les états de cœur sont considérés comme suit :

- Si ($1s^2 2s^2 2p^6$)
- Ge ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)

L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6eV

3.2.1 Tests de convergence :

Dans le but de vérifier la convergence de l'énergie totale E vers sa valeur minimale de nos calculs, on a premièrement calculé la variation de l'énergie totale pour chaque composé en fonction de nombre de points qui divisent la première zone de Brillouin (k-points) utilisé pour l'intégration dans la zone irréductible. Le calcul est effectué de la manière suivante :

- On fixe la valeur $R_{MT} \times K_{Max}$ à 7 et on fait varier le nombre des k-points de 50 à 1500. L'énergie totale E est calculée pour chaque nombre de points choisi.
- Une fois le nombre de points qui assure la convergence de l'énergie totale, la différence de E entre deux itérations successives moins de 1mRy , est obtenue, on fait varier $R_{MT}K_{Max}$ de 4 à 10.

Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs de ces deux paramètres pour les éléments étudiés (Si et Ge en phase hexagonale). En utilisant toujours le paramètre du réseau expérimental et l'approximation GGA-PBE avec une précision égale à 10^{-4}Ry . Les résultats sont reportés sur la [figure 10](#). A partir de la courbe dans la [figure 10](#) on constate que 76 points dans la zone de Brillouin irré-

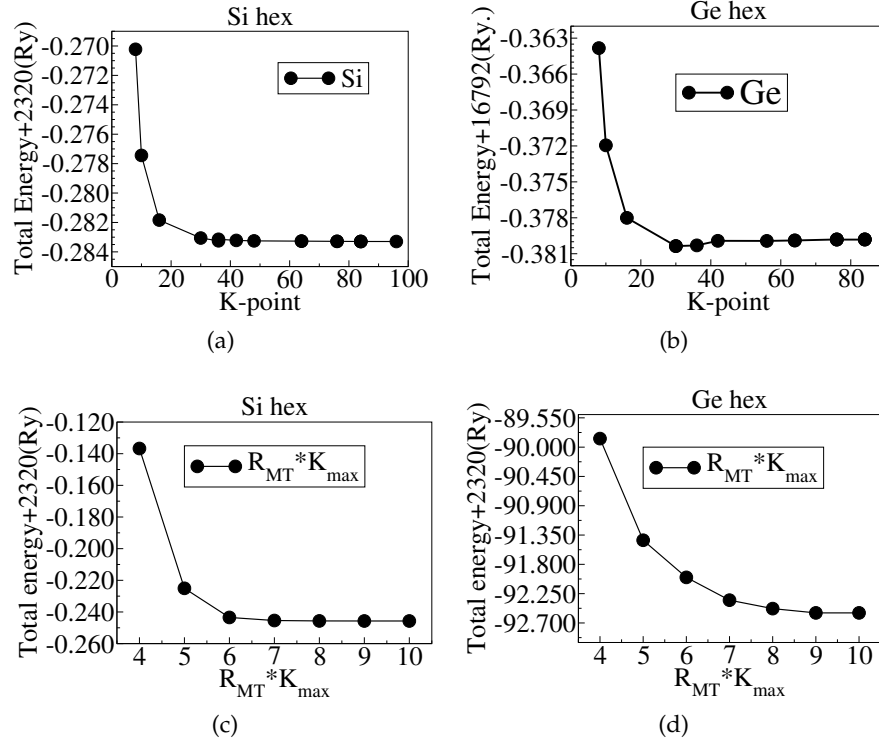


FIGURE 10 – La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points d'intégration k-points (a) et (b), et $R_{MT}K_{M_{ax}}$ (c) et (d) pour Si et Ge, respectivement.

TABLE 1 – Les paramètres de k-points, $R_{MT}K_{M_{ax}}$ et R_{MT} pour le silicium (Si) et le germanium (Ge), $a_0 = 0.53\text{\AA}$.

Matériau	R_{MT}	k-points	$R_{MT}K_{M_{ax}}$
Si-hex	$2a_0$	1000	8
Ge-hex	$2a_0$	1000	9

ductible (correspondant à 1000 points dans la zone de Brillouin complète) donnent une bonne convergence de l'énergie totale. D'après la courbe de la figure 10(c) et la figure 10(d) on observe que l'énergie converge avec l'augmentation des valeurs de $R_{MT}K_{M_{ax}}$, donc nous prenons la valeur 8 pour Si et 9 pour Ge car après cette valeur on remarque qu'il n'y a pas de différence significative dans la précision des valeurs d'énergie par rapport au temps de calcul. Les valeurs de R_{MT} , de k-points et $R_{MT}K_{M_{ax}}$ choisies après ces tests de convergence sont compilés dans le tableau 1.

3.2.2 Propriété structurale :

Pour déterminer n'importe quelle propriété structurale, électronique etc. avec le code Wien2k, au début, nous créons un fichier .struct consisté en les éléments chimiques du matériau, les paramètres du réseau, les positions atomiques, les rayons muffin-tin et le groupe spatial. Après la définition de la structure, on passe à l'initialisation du

calcul de vérification de la chevauchement entre les atomes, détermination de la symétrie, fixation de l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que, le nombre de points k et on choisit l'approximation pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation. On passe à l'étape d'optimisation structurale. D'une façon auto-cohérente nous calculons l'énergie totale du système en fonction du volume. À l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [3] on détermine le paramètre de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compressibilité B et de sa dérivée B'_0 par rapport à la pression.

$$E_V = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \times \left(B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) \quad (1)$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont respectivement, l'énergie et le volume de l'état fondamental à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression.

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P}$$

Pour faire ce calcul nous avons suivi les étapes suivantes avec la négligence des forces :

ÉTAPE 01 : Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume en gardant le rapport c/a -fixé.

ÉTAPE 02 : Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a en gardant le volume fixe à la valeur obtenue dans l'étape 01.

ÉTAPE 03 : Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le rapport c/a optimum obtenu précédemment.

ÉTAPE 04 : On répète ces étapes tel que le rapport et le volume ne change pas d'étape en étape.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE de Si et Ge dans la phase hexagonale est présentée dans la [figure 11](#). Les résultats obtenus sont illustrés dans le [tableau 2](#) et sont comparés aux données expérimentales.

3.2.3 Propriétés électroniques :

Afin de vérifier l'acceptation des éléments étudiés dans la fabrication de cellules solaires. Nous avons étudié leur comportement électronique à savoir, les structures de bandes, la valeur et la nature du gap et les densités d'états électroniques.

DENSITÉS D'ÉTATS ÉLECTRONIQUES (DOS) : La densité d'états électronique est une grandeur essentielle définie comme le nombre

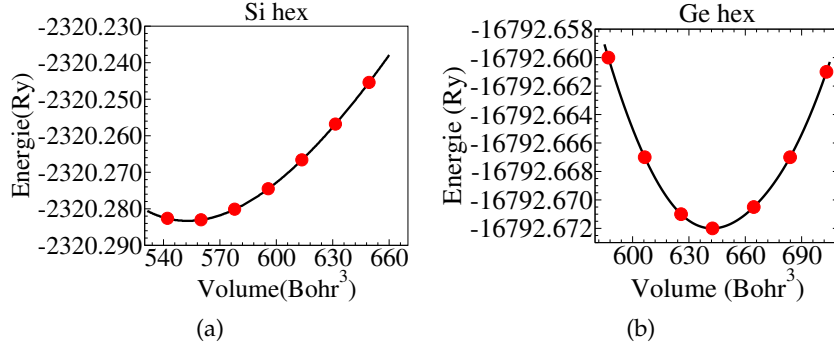


FIGURE 11 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE de (a) Si et (b) Ge dans la phase hexagonale.

TABLE 2 – Les paramètres du réseau a , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 par l'approximation GGAPBE à l'équilibre.

Paramètres	Si-hex		Ge-hex	
	Nos calculs	Exp.	Nos calculs	Exp.
$a(\text{Å})$	3.85		4.054	3.92[4]
$c(\text{Å})$	6.37		6.69	6.58[4]
c/a	1.65		1.65	1.68[4]
B_0 (GPa)	89.06		60.71	
B'_0	4.53		4.46	

d'états par unité d'énergie. Il décrit la distribution de l'état électronique d'un système en fonction de l'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction. C'est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, et elle nous renseigne sur le comportement et les propriétés électroniques du système. Elle a une relation très liée avec la structure des bandes, elle permet d'analyser et comprendre la nature de l'énergie de liaison chimiques entre les atomes. Nous utilisons l'approximation GGA-PBE pour calculées les densités d'états totale et partielle de chaque matériau (Sihex et Gehex), les résultats sont rapportées dans les figures 12.

On remarque que le niveau de fermi situé dans une région appelé la bande interdite de la densité nulle, il existe trois régions séparées par des bandes interdites dont une dans la bande de valence et l'autre entre la bande de valence et la bande de conduction. Pour le Ge, la bande interdite est dans l'intervalle $[0,0.25]$ eV. Au-dessous du niveau de Fermi on distingue deux régions : (i) La région $[-12.4,-5.4]$ eV est principalement dominée par la contribution de l'état s, (ii) la région $[-5.4,-0]$ eV est dominée par les états p. Au-dessus du niveau de Fermi les états p dominant avec une légère contribution de l'état s.

Pour le Si, la bande interdite est dans l'intervalle $[0,0.5]$ eV. Au-dessous du niveau de Fermi on distingue deux régions : (i) La région $[-12.1,-5]$ eV est principalement dominée par la contribution de l'état

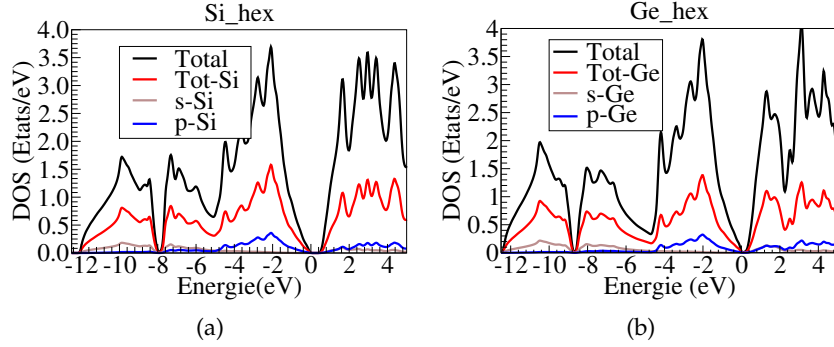


FIGURE 12 – La densité d'états totale et partielle de matériaux (a) Si et (b) Ge.

TABLE 3 – Les gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

Matériau	Direction	Nos calculs		Autres calculs
		PBE-GGA	TB-mBJ	
Ge-hex	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	0	0.35	0.3[4]
Si-hex	$\Gamma \rightarrow M$	0.5	1.0	1.1[4]

s, la région $[-5,-0]$ eV est dominée par les états p. Au-dessus du niveau de Fermi les états p dominent avec une légère contribution de l'état s.

STRUCTURES DES BANDES : Nous avons calculé la structure de bande suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible par l'approximation GGA-PBE pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques en utilisant l'approximation TB-mBJ. On remarque, d'après les courbes représentées sur la figure 13, que, pour Gehex, les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations, la seule différence apparaît au niveau des valeurs numériques des gaps et que l'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction coïncident au point Γ , donc le Ge-hex possède un gap direct. Mais pour Sihex on observe que le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum la bande de conduction au point M donc le composé possède un gap indirect. Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculées sont reportées dans le tableau 3.

3.3 ETUDE DU COMPOSÉ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et électroniques de semi-conducteur du Ge en dopant avec du Si, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ avec $x = 0.5$. Pour faire le calcul on utilise un supercellule contenant 4 atomes de Ge, on fait simplement remplacer deux atomes de Ge par deux atomes de Si pour obtenir $x = 0.5$. Dans ces conditions, toutes nos structures simulées ont une structure hexa-

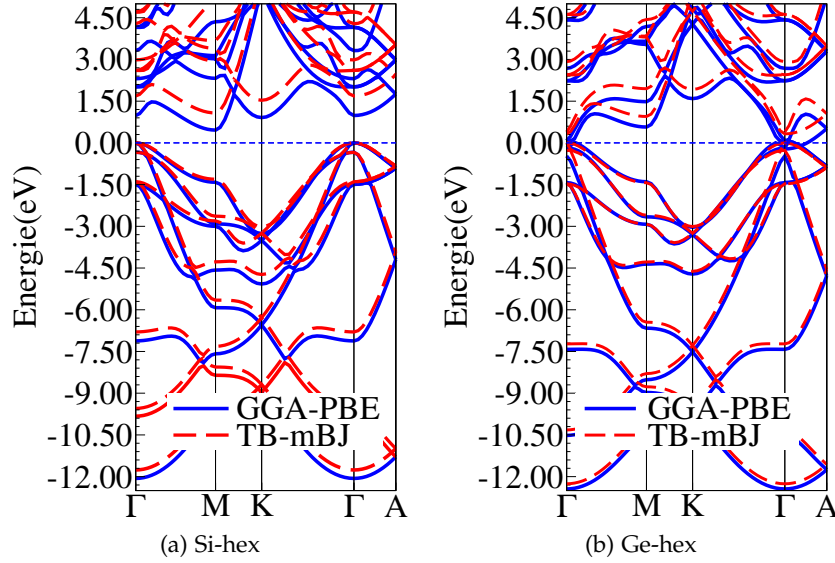


FIGURE 13 – Structure de bandes d'énergie du (a) Ge, et (b) Si dans la phase hexagonale par les deux approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

gonal avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (N^o.194). On a procédé de la même façon pour déterminer le nombre des points K et la valeur de $R_{MT}K_{Max}$. Les tests de convergence montrent que l'énergie converge pour le nombre des k-points égal à 1000 points et $R_{MT}K_{Max}$ égal à 9. Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à 10^{-5} Ry par maille.

3.3.1 Propriétés structurales :

Les propriétés structurales de l'état fondamental de composé sont déterminées de la même façon utilisées dans la première partie de l'étude. En calculant l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres de réseau et en ajustant les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Murnaghan [3]. La figure 14 représente les variations de l'énergie totale de notre composé en fonction du volume. Les résultats obtenus des paramètres de réseau à l'équilibre, les modules de compressibilité, leurs dérivées et le rapport c/a pour le composé sont reportés dans le tableau 4.

3.3.2 Propriétés électroniques :

DENSITÉS D'ÉTATS ÉLECTRONIQUES (DOS) : Nous avons calculé la densité d'états par l'utilisation de l'approximation PBE-GGA. La figures 15 (III.9), illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues pour le composé. l'intervalle de bande interdite est compris entre $[0,0.5]$ eV. Cet intervalle est inférieur à 6 eV donc le matériau est un semi-conducteur.

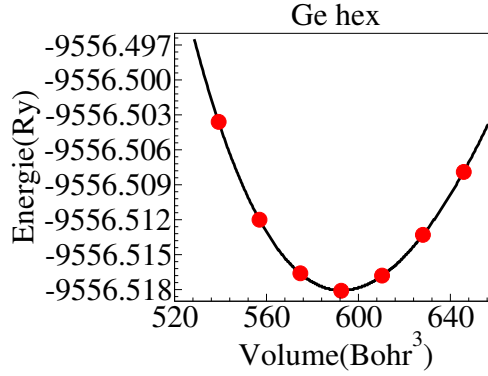


FIGURE 14 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation GGA-PBE dans la phase hexagonale de $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$.

TABLE 4 – Paramètres des réseaux (a et c), le rapport c/a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' pour les composés calculés à l'état d'équilibre par l'approximation GGA-PBE.

Paramètres	Ge	$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$		Si
		Nos calculs	Autres calculs	
$a(\text{Å})$	4.05	3.94	3.94[4]	3.85
$c(\text{Å})$	6.69	6.52	6.45[4]	6.37
c/a	1.65	1.65	1.65[4]	1.65
$B_0(\text{GPa})$	60.71	73.78		89.06
B'_0	4.46	4.61		4.53

STRUCTURES DES BANDES : on a calculé la structure des bandes de $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ pour plus de détails sur la nature de ce gap en utilisant l'approximation PBE-GGA et TB-mBJ. D'après la figure 16 on a un seule différence apparaît au niveau des valeurs numériques des gaps. Le composés présentent un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculées sont reportées dans le tableau 5.

3.4 STRUCTURE CRISTALLINE BIDIMENSIONNEL

On a utilisé une maille fictive hexagonal de paramètres $a = 3.85 \text{ Å}$ et 4.05 Å et un large paramètre $c = 16.95 \text{ Å}$ et 17.27 Å , représentant

TABLE 5 – Gaps énergétiques de chaque matériau en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

Matériau	Direction	Nos calculs		Autres calculs
		PBE-GGA	TB-mbj	
$\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	0	0.45	0.99[4]

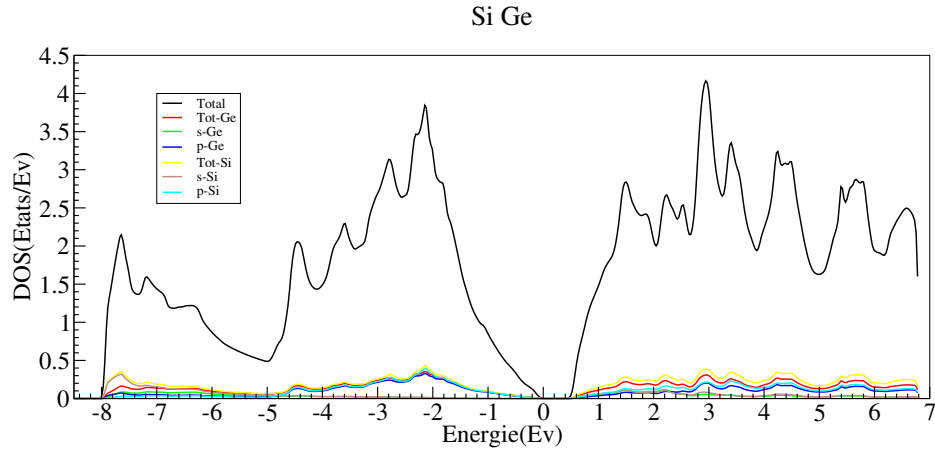
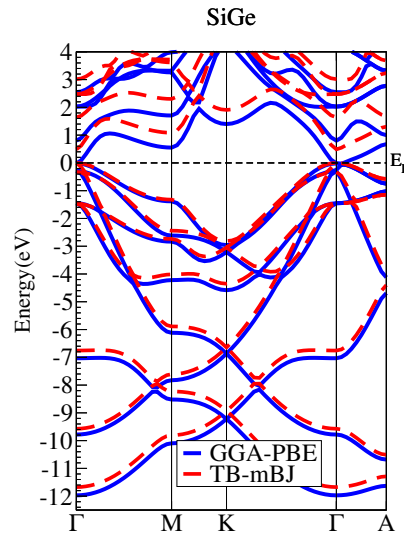


FIGURE 15 – La densité d'état totale et partielle du matériau SiGe.

FIGURE 16 – Structure de bandes d'énergie du $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ dans la phase hexagonale par les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

un large vide dans la direction de l'axe oz , pour le Si et le Ge, respectivement. Pour le composé binaire SiGe : $a = 3.95 \text{ \AA}$ et $c = 6.51 \text{ \AA}$. Cette forme 2D est une monocouche de SiGe dans sa forme 3D, elle est donc formée d'une couche de Silicène et une autre couche de Germanène avec la même géométrie que celle de sa forme en volume. Les structures 2D appartiennent au même groupe de symétrie que celle de sa forme 3D. Par le code WIEN2K nous calculons les différentes propriétés des matériaux à la forme 2D en utilisant l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ pour le potentiel d'échange-corrélation. Une vue de face et une autre de dessus (Buckled Structure) sont représentées dans la figure 17.

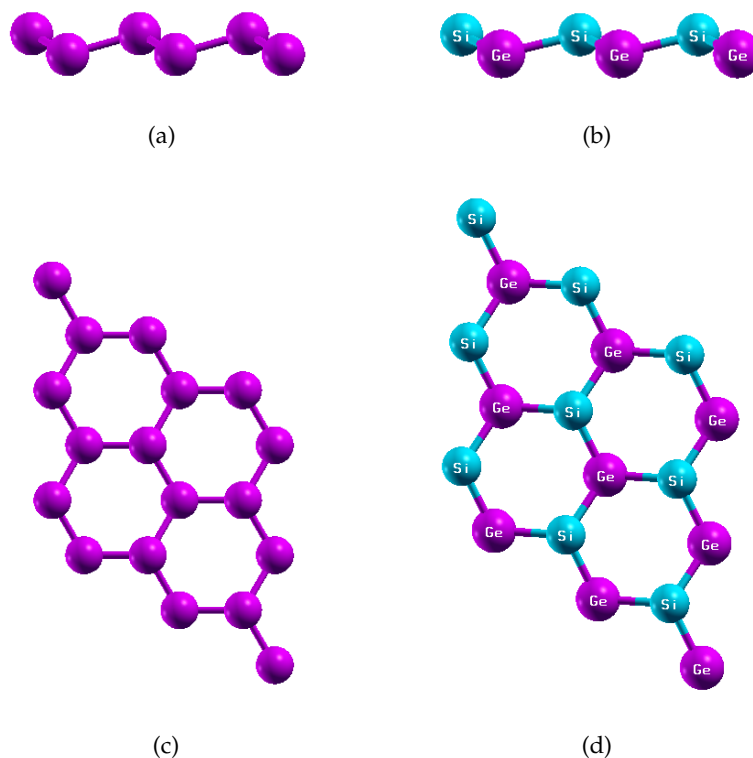


FIGURE 17 – Vue de face, (a) et (b), et de dessus, (c) et (d), d’une monocouche de Si ou Ge (a) et (c) et le composé SiGe (b) et (d).

TABLE 6 – Les paramètres des réseaux a et les épaisseurs Δz en Å.

Matériau	Paramètres a (Å)		L’épaisseur (Å)	
	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
Si	3.85	3.82[6]	0.47	0.44[6]
SiGe	3.95	3.88[7]	0.5573	0.60[7]
Ge	4.05	4.00[6]	0.67	0.71[6]

3.4.1 Propriété structurale et stabilité énergétique :

À partir des paramètres des réseaux expérimentaux en utilisant l’approximation PBE-GGA, on fait relaxer les structures 2D pour obtenir l’épaisseur de la monocouche Δz .

Dans le tableau 6, nous avons comparé nos valeurs avec d’autres résultats. On constate que le résultat du paramètre de maille trouvé est cohérent avec les résultats obtenus par d’autres.

Pour trouver le nombre minimal $nk_x \times nk_y \times nk_z$ de points k qui donne une précision de l’énergie totale de 10^{-4} , nous varions le nombre de points k , et on calcule à chaque fois l’énergie totale E . On remarque que l’énergie totale se stabilise à partir du nombre $11 \times 11 \times 1$ pour le Silicène, mais pour le Germanène et le composé SiGe l’énergie totale est stabilisé à partir du $17 \times 17 \times 1$. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau 7.

TABLE 7 – L'énergie totale de la structure 2D et le nombre minimal $nk_x \times nk_y \times nk_z$.

Matériau	$nk_x \times nk_y \times nk_z$	Energie Total(Ry)
Si	$11 \times 11 \times 1$	-1160.04918
SiGe	$17 \times 17 \times 1$	-4778.16976
Ge	$17 \times 17 \times 1$	-8396.31561

TABLE 8 – Les énergies totales de la structure 2D, 3D et l'énergie de formation en eV.

Matériau	E_{1ML}	E_{3D}	E_{form}^{1ML}
Si	-0.669	-1.930	1.261
SiGe	-2.310	-3.136	0.826
Ge	-4.294	-5.079	0.784

Pour savoir laquelle des deux structures est la plus stable, la structure tridimensionnelle ou la structure bidimensionnelle, on a recours au calcul de l'énergie de formation qui a défini comme suit [5] :

$$E_{form}^{1ML} = \frac{1}{n}E_{1ML} - \frac{1}{m}E_{3D} \quad (2)$$

n et m expriment le nombre des atomes utilisés dans le calcul de l'énergie totale d'une couche de la structure bidimensionnelle (E_{1ML} , ML pour monocouche) et de la structure tridimensionnelle E_{3D} , respectivement.

Nous distinguons deux cas :

- $E_{form}^{1ML} < 0$ la structure 2D est la plus stable.
- $E_{form}^{1ML} > 0$ la structure 3D est la plus stable.

A partir de la formule (2), l'énergie de formation a été calculée pour les trois matériaux Si, Ge et SiGe. Les résultats de calcul sont compilés dans le tableau 8. A partir de ce tableau, il apparaît que la forme la plus stable pour tous les matériaux est la forme volumique, 3D.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Tran, F. and Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [2] Pedro Borlido, Thorsten Aull, Ahmad W. Huran, Fabien Tran, Miguel A. L. Marques, and Silvana Botti, *J. Chem. Theory Comput.* 15, 5069–5079 (2019).
- [3] M. Hebbache and M. Zemzemi, *Phys. Rev. B* 70, 224107 (2004).
- [4] Elham M. T. Fadaly, Alain Dijkstra, Jens Renè Suckert, Dorian Ziss, Marvin A. J. van Tilburg, Chenyang Mao, Yizhen Ren, Victor T. van Lange, Ksenia Korzun, Sebastian Kölling, Marcel A. Verheijen, David Busse, Claudia Rödl, Jürgen Furthmüller, Friedhelm Bechstedt, Julian Stangl, Jonathan J. Finley, Silvana Botti, Jos E. M. Haverkort and Erik P. A. M. Bakkers, *Nature* volume 580, pages 205–209 (2020).
- [5] Muhammad Ali, Xiaodong Pi, a Yong Liu, and Deren Yang, *AIP ADVANCES* 7, 045308 (2017)
- [6] L. C. L. Y. Voon, E. Sandberg, R. S. Aga, and A. A. Farajian, *Appl. Phys. Lett.* 97, 163114 (2010).
- [7] V.Sharma,. Halogenation of SiGe monolayer : Robust change in electronic and thermal transports, *Physical Chemistry Chemical Physics.*(2019).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs Si et Ge et de l'alliage $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dans la structure hexagonale dans ses formes 3D et 2D, en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel totale (FP-LAPW). Deux approximations différentes sont utilisées pour évaluer le potentiel d'échange et de corrélation, à savoir PBE-GGA, TB-mBJ.

Les résultats obtenus montrent :

A LA FORME 3D :

- Les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, a_0 , le module de compressibilité, B_0 et sa dérivée, B'_0 , sont d'accord avec les données disponibles.
- À partir de la densité d'état et la structure de bande, nous avons trouvé que le Si est un semi-conducteur à gap indirect mais le Ge et l'alliage $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ sont des semi-conducteurs à gap direct.
- L'approximation qui donne des propriétés électroniques proches de celles mesurées est la TB-mBJ.

A LA FORME 2D :

- Dans l'alliage $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ le paramètre a et l'épaisseur Δz de la couche est inférieure à l'épaisseur de la couche de Germanène et supérieure à l'épaisseur de la couche de Silicène.
- La forme la plus stable est la forme 3D pour les trois composés.