HAL
open science

Modélisation de structures atomiques et électroniques. Matériaux fonctionnels nanostructurés pour la micro et l'optoélectronique

Ngoc Bich Nguyen

To cite this version:

Ngoc Bich Nguyen. Modélisation de structures atomiques et électroniques. Matériaux fonctionnels nanostructurés pour la micro et l'optoélectronique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Caen, 2010. Français. NNT : . tel-00473222

HAL Id: tel-00473222

https://theses.hal.science/tel-00473222v1

Submitted on 14 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Caen Basse-Normandie

U.F.R SCIENCES

École doctorale : structure, information, matière et matériaux

Thèse

Présentée par

Mme NGUYEN Ngoc Bich

soutenue le 5 février 2010
en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ DE CAEN
Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants
(Arreté du 07 août 2006)

Titre

Modélisation de structures atomiques et électroniques. Matériaux fonctionnels nanostructurés pour la micro et l'optoélectronique.

Jury

Mr Jacky EVEN, Professeur, INSA de Rennes (Rapporteur)
Mr Chris EWELS, Chargé de Recherches, IMN, Nantes (Rapporteur)
Mme Marie-Bernadette LEPETIT, Directrice de Recherche, CRISMAT, Caen
Mr Alain GELLE, Maître de Conférences, Université de Rennes 1
Mr Christian DUFOUR, Professeur, Université de Caen (Directeur de thèse)
Mr Sebastien PETIT, Maître de Conférences, CRISMAT, Caen (Co-directeur)

Table des matières

Introduction **12**

1 Bibliographie **15**

1.1 Propriétés d'absorption et d'émission 15

1.1.1 Émission dans le silicium massif 15

1.1.2 Silicium nanostructuré 16

1.1.3 Propriétés optiques des nanograins de silicium 19

1.2 Modélisation des matériaux à base de silicium 23

1.2.1 Interfaces Si/SiO_2 23

1.2.2 Agrégats de silicium 26

1.2.3 Nanograin de silicium incorporé dans une matrice de SiO_2 . . . 29

1.3 Systèmes dopés terres rares 30

1.3.1 Propriétés générales des terres rares 31

1.3.2 Propriétés de luminescence de l'ion Er^{3+} dans les semiconducteurs 32

1.4 Conclusion 39

2 Approche théorique **41**

2.1 Approche *ab initio* 41

2.1.1 Approche Hartree-Fock 42

2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité 43

2.2 Code Aimpro 49

2.2.1 Fonctions de base Gaussienne 49

2.2.2 Fonctions de Bloch 50

2.2.3 Pseudo-potentiel 52

2.2.4 Processus auto-cohérent 53

2.2.5 Optimisation de la structure atomique 54

2.3 Calculs d'observables 55

2.3.1 Module de compression 55
2.3.2 Énergie de formation 56
2.3.3 Niveau électronique d'un défaut dans un semiconducteur 56
2.3.4 Spectre d'absorption 58
2.3.5 Déplacement de Stokes 59
2.4 Critères 60
2.4.1 Échantillonnage en points k 60
2.4.2 Bases utilisées pour les calculs périodiques 61
2.5 Code Crystal 63
2.5.1 Pourquoi utiliser le code Crystal ? 63
2.5.2 Base gaussienne 63

3 Nanograins de silicium dans une matrice de silice 64
3.1 Modèles 64
3.1.1 Nanograins dans SiO_2 β-cristobalite 65
3.1.2 Nanograins dans une matrice de α-quartz et β-tridymite 69
3.1.3 Agrégats de silicium 71
3.2 Influence de la densité de nanograins 73
3.2.1 Structures atomiques 73
3.2.2 Stabilité relative du ng-Si/SiO_2 74
3.2.3 Propriétés électroniques 74
3.2.4 Spectres d'absorption 78
3.3 Influence de la taille des nanograins 80
3.3.1 Structures atomiques 80
3.3.2 Stabilité relative des systèmes ng-Si/SiO_2 82
3.3.3 Propriétés électroniques 82
3.3.4 Spectres d'absorption 85
3.3.5 Déplacement de Stokes et énergie d'émission 86
3.4 Rôle des défauts à l'interface ng-Si/SiO_2 88
3.4.1 Nanograins Si_{11}=O(2x2x2) et Si_{10}O(2x2x2) 88
3.4.2 Nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) 91
3.4.3 Déplacement de Stokes 93
3.4.4 Conclusions sur le rôle des défauts 95
3.5 Influence de la forme cristalline de la matrice 95
3.5.1 Structure atomique 96

3.5.2 Gap d'énergie 97
3.5.3 Spectres d'absorption 98
3.6 Conclusions 101

4 Systèmes dopés Er 103
4.1 Silicium cristallin dopé avec l'erbium 103
4.1.1 Er en substitution dans le silicium 104
4.1.2 Er en interstitiel dans le silicium 106
4.1.3 Conclusion 107
4.2 β-cristobalite SiO_2 dopée avec l'erbium 108
4.3 Nanograin de Si dans SiO_2 dopée avec l'erbium 108
4.3.1 Modèles 109
4.3.2 Er en substitution à la surface d'un nanograin (Er_{Si}) 110
4.3.3 Er en interstitiel dans la zone d'interface (Er_i) 117
4.3.4 Er en substitution dans la zone d'interface (Er_{SiO_2}) 122
4.3.5 Stabilité 126
4.3.6 Conclusion 126

Conlusion générale et perspective 128

Bibliographie 130

Table des figures

1.1 Spectre de photoluminescence du silicium poreux en fonction de la durée d'attaque chimique [1]. 18

1.2 Les pics des bandes Q (•) et I (∘) de PL en fonction des épaisseurs de la couche Si [2]. Les courbes pleine et en pointillée sont les résultats de calculs *ab initio* mis en œuvre sur des agrégats isolés de silicium. 19

1.3 Spectre de PL des nanograins de silicium de 4 à 9 nm de diamètre [3]. Les lettres I et Q sont ajoutées pour préciser les notations introduites dans le texte. 20

1.4 Le déplacement de Stokes. La courbe solide est le spectre d'absorption, la courbe en pointillée est le spectre d'émission [4] 21

1.5 Transition électronique avec l'assistance d'un phonon. 22

1.6 Les valeurs de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (à gauche) et le spectre d'émission (à droite) de la matrice SiO_2 riche en ng-Si. Les ratios de flux de 0,64 et 0,67 correspondent à des tailles de ng-Si de 6 et 5 nm [5]. 22

1.7 L'interface Si/SiO_2 β-cristobalite proposée par Hane *et al.* [6]. 24

1.8 L'interface Si/SiO_2 β-cristobalite proposée par Kageshima *et al.* [7]. . . 24

1.9 Représentation de la densité d'états inoccupés projetée sur des atomes d'oxygène en fonction de leur position par rapport à l'interface [8]. . . . 25

1.10 L'interface Si/SiO_2 amorphe obtenue par Tu et Tersoff [9]. 25

1.11 Gap d'énergie calculé pour différents tailles de nanocristal (les croix). Les résultats expérimentaux (les carrés et points noirs). La courbe solide présente la loi $d^{-1,39}$. La figure est modifiée à partir de la référence [10]. 26

1.12 Les états électroniques dans les nanocristaux de Si en fonction de la taille [11]. 28

1.13 Déplacement de Stokes calculé par une approche DFT pour des agrégats isolés [12]. 29

1.14 Pourcentage de liaisons pontantes en fonction de la taille de nanograin [13]. 30
1.15 Densité radiale de probabilité de présence pour les orbitales $4f$, $5s$ et $5p$ de l'ion Er^{3+} [14]. 31
1.16 L'influence du couplage spin-orbite et du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans la silice [15]. ^4I est la notation spectroscopique. 32
1.17 Gain des ions Er^{3+} dans un verre de phosphate en fonction de la puissance de pompage de 0 à 100% [16]. 33
1.18 Spectre de PL des systèmes dopés avec des ions Er^{3+} [17]. 33
1.19 Mécanisme d'excitation de l'ion Er^{3+} dans le silicium cristallin [15]. . . 34
1.20 Schéma des niveaux introduits par l'Er dans la bande interdite de silicium 35
1.21 Spectre de PL des nanograins de silicium (ng-Si) dans une matrice de silice dopée ou non avec des ions Er^{3+} [18]. 37
1.22 L'échange d'électron entre le nanograin et l'ion erbium. 38

2.1 Exemple d'un polyèdre considéré dans un processus de simplex. 55
2.2 Diagramme des surfaces d'énergie dans l'état fondamental (GS), l'état excité singulet (S) et triplet (T) d'un agrégat de silicium [19]. 60
2.3 Structure de bandes du silicium massif (à gauche (notre travail), à droite (valeurs de la littérature [20] : les symboles sont les valeurs expérimentales par des spectres photoémission, la courbe solide est le résultat obtenu par le calcul GW)). 62

3.1 (a) La supercellule (2x2x2) de β-cristobalite, (b) Le nanograin Si_{10}(2x2x2) relaxé. Les atomes O à enlever sont représentés sous forme de boules en rouge (couleur foncé) et les atomes Si du nanograin sont représentés sous forme de boules en jaune (couleur clair). 66
3.2 Structure atomique relaxée du nanograin Si_{10}(3x3x3). Les atomes Si des nanograins sont représentés par des boules. 66
3.3 Structure atomique relaxée : (a) du nanograin Si_5(2x2x2), (b) du nanograin Si_5(3x3x3). Les atomes Si des nanograins sont représentés par des boules. 67
3.4 Structure atomique relaxée du nanograin Si_{35}(3x3x3). Les atomes Si des nanograins sont représentés par des boules. 68

3.5 Structure atomique relaxée : (a) du nanograin $Si_{10}O(2x2x2)$, (b) du nanograin Si_{11}=O(2x2x2), (c) du nanograin $Si_{35}O_{12}(3x3x3)$. Les atomes Si et O des nanograins sont représentés par des boules. 69
3.6 La transformation des axes d'une maille hexagonale ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) à une maille orthorhombique ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$). 70
3.7 Structure atomique relaxée : (a) du nanograin Si_{17} dans α-quartz, (b) du nanograin $Si_{19}O_3$ dans β-tridymite. Les atomes Si et O des nanograins sont représentés sous formes de boules). 71
3.8 Agrégat $Si_{10}H_{16}$ (a) et $Si_{10}(OH)_{16}$ (b). 72
3.9 Structure de bande et densité d'états du nanograin $Si_{10}(2x2x2)$. Les niveaux tracés en noir sont occupés tandis que les niveaux tracés en plus clair (rouge) sont inoccupés. 74
3.10 Structure de bandes de la β-cristobalite. 75
3.11 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO dans le cas $Si_{10}(2x2x2)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008. Les atomes de silicium du nanograin sont en noir. . . . 76
3.12 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO dans le cas $Si_{10}(2x2x2)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,005. 76
3.13 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO+1 dans le cas $Si_{10}(2x2x2)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,004. 77
3.14 Spectres d'absorption du nanograin $Si_{10}(2x2x2)$ et $Si_{10}(3x3x3)$. 79
3.15 Isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO : (a) du nanograin $Si_{10}(3x3x3)$, (b) du nanograin $Si_{35}(3x3x3)$. Les isosurfaces correspondent à une densité de probabilité de 0,005. 83
3.16 Isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO : du nanograin $Si_{10}(3x3x3)$, (b) du nanograin $Si_{35}(3x3x3)$. Les isosurfaces correspondent à une densité de probabilité de 0,002. 84
3.17 Spectres d'absorption des nanograins $Si_{10}(3x3x3)$ et $Si_{35}(3x3x3)$. 85
3.18 Déplacement de Stokes du nanograin $Si_{10}(2x2x2)$. 87
3.19 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO dans le cas $Si_{10}O$. Les atomes Si du nanograin sont en noir. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008. 90

3.20 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham au niveau LUMO dans le cas $Si_{10}O$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,006. 90
3.21 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO dans le cas Si_{11}=O. L'isosurface correspond à une densité de probabilité 0,008. La liaison Si=O est indiquée par la flèche. 91
3.22 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO dans le cas Si_{11}=O. L'isosurface correspond à une densité de probabilité 0,005. 91
3.23 Isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO des modèles Si_{35} (à gauche) et $Si_{35}O_{12}$ (à droite). Les isosurfaces correspondent à une densité de probabilité de 0,002. Les carrés violets limitent les surfaces des nanograins. Les fleches indiquent une probabilité de présence électronique sur les atomes Si à la surface du nanograin $Si_{35}O_{12}$. 93
3.24 Spectre d'absorption du modèle Si_{11}=O(2x2x2). 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz}. 94
3.25 Spectre d'absorption des nanograins Si_{10}(2x2x2), Si_{17} et $Si_{19}O_3$. 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz}. Les corrections sont faites sur les valeurs d'énergie des axes des abscisses. 99
3.26 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham (a) du niveau HOMO et (b) du niveau LUMO+2 dans le cas du nanograin Si_{17} dans α-quartz. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,005. 100
3.27 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO du nanograin $Si_{19}O_3$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008. 100
3.28 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO du nanograin $Si_{19}O_3$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008. 101

4.1 Structure atomique relaxée de la supercellule de silicium cristallin dopé avec l'erbium en substitution. L'atome Er et ses quatre premiers voisins silicium sont représentés par des boules. 105
4.2 Niveaux associés à l'erbium dans la bande interdite du silicium cristallin. 105

4.3 Structure atomique relaxée de la supercellule de silicium cristallin dopé avec l'erbium en interstitiel. L'atome Er et ses voisins silicium sont représentés par des boules. 107
4.4 Nanograin Si de 3 nm de diamètre avec une interface de 3 Å d'épaisseur. 109
4.5 Nanograin Si_{10}(2x2x2) avec la terre rare en substitution d'un silicium à la surface du nanograin. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et les premiers voisins oxygène sont représentés par des boules. 110
4.6 Nanograin Si_{35}(3x3x3) avec la terre rare en substitution d'un silicium à la surface du nanograin. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et les premiers voisins oxygène sont représentés par des boules. 111
4.7 Spectre d'absorption de Si_{10}(2x2x2) avec Er en substitution à la surface du nanograin. 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz}. 112
4.8 Spectre d'absorption dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{35}(3x3x3). 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz}. 113
4.9 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. L'atome Er est en couleur clair, les atomes Si du nanograin sont en noir. 114
4.10 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO avec le spin β dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les flèches indiquent une probabilité de présence entre le nanograin et l'erbium. L'atome Er est en couleur clair, les atomes Si du nanograin sont en noir. 114
4.11 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{35}(3x3x3). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. L'atome Er est en couleur clair, deux atomes Si à la surface du nanograins sont en noir. 115

4.12 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO (spin β) dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{35}(3x3x3). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. L'atome Er est en couleur clair, deux atomes Si à la surface du nanograins sont en noir. 116
4.13 Niveau accepteur $E(-/0)$ et niveau donneur $E(0/+)$ introduits par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{10}(2x2x2). 116
4.14 Niveau accepteur $E(-/0)$ introduit par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{35}(3x3x3). 117
4.15 Nanograin Si_{10}(2x2x2) avec l'atome Er en interstitiel dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins O sont présentés par des boules. 118
4.16 Nanograin Si_{35}(3x3x3) avec la terre rare en interstitiel dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins O sont représentés par des boules. 119
4.17 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau donneur $E(0/+)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair. 120
4.18 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau accepteur $E(-/0)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair. 120
4.19 Niveau $E(-/0)$ et niveau $E(0/+)$ introduits par l'Er dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2). 121
4.20 Niveau $E(-/0)$ et niveau $E(0/+)$ introduits par l'Er dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3). 121
4.21 Nanograin Si_{10}(2x2x2) avec l'atome Er en substitution dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins sont représentés par des boules. 122

4.22 Nanograin Si_{35}(3x3x3) avec l'atome Er en substitution dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins sont représentés par des boules. 123
4.23 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau donneur $E(0/+)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair. 124
4.24 Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau accepteur $E(-/0)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair. 124
4.25 Niveau donneur $E(0/+)$ et niveau accepteur $E(-/0)$ introduits par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{10}(2x2x2). 125
4.26 Niveau donneur $E(0/+)$ et niveau accepteur $E(-/0)$ introduits par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{35}(3x3x3). 126

Liste des tableaux

3.1 Nombre d'atomes d'oxygène enlevés (n_O^{enleve}), nombre d'atomes de silicium (n_{Si}) et d'oxygène (n_O) restant dans chaque supercellule, diamètre initial des nanograins, densité de nanograins. 67

3.2 Section efficace d'absorption (en cm^2) des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3) en fonction de l'énergie (eV). 80

3.3 Diamètre des nanograins (d_{ng-Si}), compression $\frac{a_i - a_f}{a_i}$ et énergie de formation (E_f). a_i (resp. a_f) représente les dimensions des supercellules (2x2x2) inititales (resp. après relaxation de la géométrie). 80

3.4 Diamètre des nanograins (d_{ng-Si}), compression $\frac{a_i - a_f}{a_i}$ et énergie de formation (E_f). a_i (resp. a_f) représente le paramètre initital (resp. relaxé) de la supercellule. 81

3.5 Le gap d'énergie des nanograins dans les supercellules (3x3x3) (en eV). 82

3.6 Section efficace d'absorption (en cm^2) des nanograins Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3) en fonction de l'énergie. 86

3.7 L'énergie d'émission E_{em} calculé à partir de la valeur du déplacement de Stokes ΔE_{SS} et du gap d'énergie $E_{gap-B3LYP}$ pour les 3 nanograins avec les défauts. 95

3.8 La densité atomique (g/cm^3) [21,22] et le module de compression (GPa) évalué avec Aimpro de β-cristobalite, de α-quartz et de β-tridymite. . . 96

3.9 Gap d'énergie (eV) des modèles Si_{17}, Si_{10}(2x2x2), Si_{35}(3x3x3) et $Si_{19}O_3$ en fonction de diamètre des nanograins (Å). 98

4.1 Énergies de formation (en eV) des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3) avec différentes positions de l'Er : en substitution à la surface de nanograin (Er_{Si}), en interstitiel dans la zone d'interface (Er_i) et en substitution dans la zone d'interface (Er_{SiO_2}). 127

Introduction

Le silicium fait partie des matériaux fondamentaux dans la domaine de microélectronique. Il reste cependant inutilisé dans le domaine visible de l'optoélectronique à cause d'un gap étroit de 1,17 eV qui correspond à la longueur d'onde 1,1 μm dans la zone infrarouge. Au debut des années 90, Canham [1] et Lehmann et Gosele [23] ont observé que le confinement quantique des porteurs dans le silicium poreux a conduit à une augmentation significative de l'intensité de luminescence dans le domaine visible et le proche ultraviolet. Ainsi, le silicium poreux devient un matériau prometteur pour des applications optoélectroniques. En revanche, le silicium poreux n'est pas stable structurellement. La durée pour laquelle la luminescence reste significative n'est que quelques heures, ou quelques jours dans le cas particulier des systèmes passivés à l'oxygène. Il est donc nécessaire d'étudier d'autres structures confinantes à base de silicium. Il s'agit de multicouches Si/SiO_2 ou de composites Si/SiO_2. Ces deux types de matériau sont constitués de nanograins de silicium (ng-Si) immergés dans une matrice de silice. Plusieurs recherches ont été menées sur ce type de matériau afin de comprendre et maîtriser sa luminescence. Pavesi *et al.* [24] ont montré que la photoluminescence (PL) dans le domaine visible de nanograins de silicium immergés dans une matrice de silice (ng-Si/SiO_2) est plus intense que celle émise par le silicium poreux. Cette propriété marquante est due à des états électroniques spécifiques localisés à l'interface entre le nanograin et la matrice SiO_2 [3, 25, 26]. Des recherches théoriques à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées pour calculer les propriétés électroniques mais la plupart d'entre elles ont été effectuées sur des agrégats isolés de silicium ou des interfaces planes Si/SiO_2. Cela peut être expliqué par le fait que des systèmes ng-Si/SiO_2 contiennent des milliers d'électrons ce qui devient important dans le cadre de l'approche DFT. Les questions posées sont : les propriétés électroniques des nanograins sont-elles influencées par la matrice et par différents paramètres tels que la taille des nanograins, la densité des nanograins, les défauts à l'interface...

Les semiconducteurs dopés avec des terres rares sont utilisés dans les dispositifs

photoniques à base des fibres de silice. Les nanograins de silicium immergés dans une matrice SiO_2 dopée avec des ions erbium constituent un système photoluminescent envisageable dans les applications photoniques (guides d'onde amplificateurs) grâce à une forte émission à 1,54 μm due aux transitions intra-4f de l'ion Er^{3+}. C'est d'autant plus intéressant car des signaux à la longueur d'onde 1,54 μm peuvent se propager quasiment sans perte dans les systèmes de communications optiques à base de fibres de silice. Plusieurs recherches expérimentales sur les systèmes ng-Si/SiO_2 dopés avec des ions erbium ont été réalisées [18,27–33]. Il a été mis en évidence que les ions terres rares ont été excités de façon indirecte via les nanograins de Si. Les ions Er^{3+} peuvent être excités efficacement par le transfert d'énergie provenant des ng-Si : la section efficace d'absorption des transitions intra-4f de l'ion Er^{3+} augmente d'environ 2 à 4 ordres de grandeur en présence des nanograins grâce à une large section d'absorption de ng-Si dans le domaine visible et à un transfert d'énergie efficace du nanograin vers l'ion Er^{3+}. De nombreuse recherches expérimentales sont réalisées afin de comprendre les mécanismes du transfert d'énergie entre les ng-Si et les ions Er^{3+} [17,34–36]. La question supplémentaire posée est : quelle configuration de l'ion terre rare dans le système ng-Si/SiO_2 donne le plus fort couplage Er/ng-Si ?

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurelles, électroniques et d'absorption des matériaux ng-Si/SiO_2 dopés ou non dopés par l'ion Er^{3+} à l'aide de la DFT.

Cette thèse est divisée en 4 chapitres. Le premier chapitre constitue une revue de résultats obtenus par les recherches théoriques et expérimentales sur les systèmes ng-Si/SiO_2 dopés ou non dopés avec les ions terre rares. Nous présentons en première partie les propriétés optiques du système ng-Si/SiO_2. Dans la deuxième partie, nous présentons les propriétés structurelles et électroniques de systèmes Si/SiO_2 (interface plane ou nanograin de Si dans SiO_2) qui sont étudiées par différentes approches théoriques. Les propriétés générales et de luminescence de l'erbium dans les semiconducteurs sont présentées dans la dernière partie.

Le chapitre 2 est consacré aux approches *ab initio* utilisées au cours de cette thèse. Nous présentons également les généralités du code Aimpro et les méthodes de calculs d'observables telles que : module de compression, spectre d'absorption...

Dans le troisième chapitre, nous présentons les structures atomiques et électroniques ainsi que les spectres d'absorption des systèmes ng-Si/SiO_2. Plusieurs modèles sont étudiés avec différents paramètres tels que la densité de nanograins, la taille de nano-

grains, les défauts à l'interface et la phase cristalline de la matrice.

L'étude sur les systèmes dopés avec l'erbium se trouve dans le chapitre 4. Dans les structures ng-Si/SiO_2 obtenus précédemment, nous insérons un atome Er en différentes positions (en interstitiel ou en substitution) et étudions l'influence de la configuration de l'erbium sur le couplage terre rare - nanograin.

Chapitre 1

Bibliographie

Ce chapitre est consacré à une revue non exhaustive des travaux expérimentaux et théoriques effectués sur des matériaux à base de silicium, les composites silicium/silice dopés ou non par des terres rares.

1.1 Propriétés d'absorption et d'émission des matériaux à base de silicium

Commençons par présenter les propriétés optiques d'absorption et d'émission du silicium massif, du silicium nanostructuré et des composites Si/SiO_2.

1.1.1 Émission dans le silicium massif

Le silicium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. Le paramètre expérimental de maille est égal à 5,43 Å. C'est un semiconducteur à bande interdite indirecte dont la largeur à 4 K est de 1,17 eV. À cause du caractère indirect de la bande interdite, l'émission est uniquement possible grâce à l'assistance d'un phonon permettant d'assurer la conservation du vecteur d'onde. Cependant à température ambiante, la participation de phonons dans le processus d'émission conduit à la diminution de la luminescence. De plus, sa bande interdite étroite fait que les émissions se situent dans le proche infrarouge : 1,17 eV correspond en effet à 1,06 μm. C'est pourquoi, les applications utilisant uniquement le silicium dans le domaine optique visible ont longtemps été peu nombreuses et limitées aux basses températures. Toutefois, deux pistes ont été explorées afin d'obtenir de la luminescence

dans les matériaux à base de silicium. La première consiste à doper le silicium avec des atomes de terre rare. Cependant, le problème d'extinction de luminescence en fonction de la température en limite l'utilisation [37]. Cette extinction vient du fait que le nombre d'atomes de terre rare qui peuvent être excités diminue lorsque la température augmente. La deuxième est liée à la nanostructuration du silicium et permet d'obtenir une forte intensité lumineuse à température ambiante dans le domaine visible et le proche infrarouge [1].

1.1.2 Silicium nanostructuré

Par définition, les matériaux nanostructurés sont des matériaux dans lesquels une ou plusieurs dimensions de la microstructure sont de l'ordre du nanomètre. Cela signifie qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales (densité atomique, composition chimique,...) varient à l'échelle nanométrique [38]. Dans le cas des matériaux à base de silicium, on distingue selon la géométrie de la structure confinante :

- le confinement 2D : fils de silicium (cas du silicium poreux)
- le confinement 3D : nanograins de silicium immergés dans une matrice de silice ng-Si/SiO_2 (SRSO silicon-rich silicon oxide) ou alternances de couches de Si et de SiO_2 (multicouches Si/SiO_2)

Confinement quantique

Dans le silicium massif, l'absorption d'un ou plusieurs photons est susceptible de créer des excitons dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne. Les niveaux électroniques (respectivement de trous) d'un état excitonique sont situés dans la bande interdite, légèrement en dessous de la bande de conduction (respectivement légèrement au dessus du sommet de la bande de valence). Le rayon de Bohr excitonique λ est la distance équilibre électron-trou et se calcule comme ceci [39] :

$$\lambda = \frac{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{1.1}$$

où ε_r est la constante diélectrique relative du semiconducteur massif et μ la masse effective de la paire électron-trou [1]. Pour le silicium, le rayon de Bohr vaut 4,3 nm [10].

[1] $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{trou}}$. La masse effective d'un trou relie une force exercée sur le trou et l'accérélation de ce trou dans un champs électrique par la loi de Coulomb.

Dans le silicium nanostructuré, les excitons sont confinés dans des dimensions réduites. Faisons un lien avec le cas d'un particule de masse m confinée dans un puit de potentiel infini à une dimension de largeur a. Les niveaux d'énergie accessibles sont [40] :

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} \tag{1.2}$$

où n entier ≥ 0.

La différence d'énergie de l'exciton entre l'état fondamental ($n = 0$) et l'état excité $n \geq 1$ augmente lorsque le diamètre a de nanograins diminue. On peut en déduire une absorption et une émission dans le domaine de plus haute énergie dans le matériau nanostructuré par rapport au matériau massif. L'interaction entre les excitons contient deux termes : l'énergie de confinement et le potentiel attractif coulombien.

En fonction du diamètre a des nanograins, on peut distinguer deux régimes de confinement [41] :

- Dans le cas $a < \lambda$ (régime de confinement fort), l'effet du confinement quantique domine l'attraction coulombienne.
- Dans le cas $a > \lambda$ (régime de confinement faible), l'effet associé à l'interaction coulombienne domine l'effet du confinement quantique.

Confinement 2D

Le silicium poreux est synthétisé par une attaque chimique d'un substrat de silicium. Les propriétés de luminescence du silicium poreux ont été exploités en 1990 par Canham [1]. De larges bandes de photoluminescence (PL) ont été observées dans le proche infrarouge (IR), le visible et le proche ultraviolet (UV) [42].

Nous présentons dans la figure 1.1 les spectres de PL du silicium poreux en fonction de la durée d'attaque chimique (1h, 2h et 6h). L'augmentation de cette dernière, corrélée à la diminution de la taille des grains, s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de PL et d'un déplacement du pic de PL du proche IR (1,4 eV) vers le domaine visible (1,6 eV). Cette évolution est attribuée à l'effet du confinement quantique dans le silicium poreux.

Malgré ces propriétés de PL intéressantes, le silicium poreux a cependant l'inconvénient d'être fortement instable structurellement. La durée pour laquelle la luminescence reste significative ne dépasse pas quelques heures ou quelques jours pour les systèmes passivés à l'oxygène [23]. Le silicium poreux ne s'est donc pas imposé dans le domaine de l'optoélectronique et de la photonique.

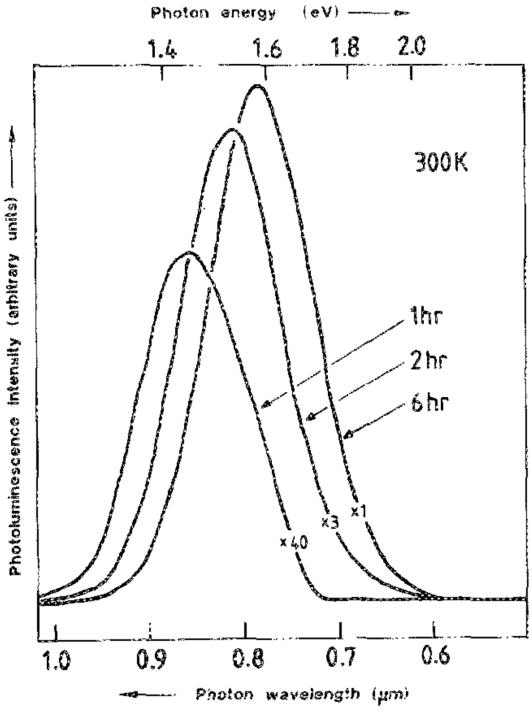


FIG. 1.1: Spectre de photoluminescence du silicium poreux en fonction de la durée d'attaque chimique [1].

Confinement 3D

Lu *et al.* [43] ont observé un accroissement de l'intensité de PL dans les super-réseaux de Si/SiO_2 fabriquées par la technique d'épitaxie par jets moléculaires. Ce résultat a ouvert la voie à de nombreuse études sur ce matériau.

Plusieurs techniques ont été proposées pour fabriquer des nanograins de silicium dans une matrice isolante SiO_2. Parmi ces méthodes, on peut citer le dépôt en phase vapeur d'oxyde non stoechiométrique SiO_x ($1< x <2$) [5, 44, 45], l'implantation d'ions Si dans des matrices hôtes [24, 46–49], la pulvérisation et co-pulvérisation magnétron réactive [3, 50, 51]. Au sein de ces travaux, une large échelle de taille de nanograins de 0,5 à 9 nm a été étudiée. Les auteurs ont obtenu une bande d'absorption optique qui s'étend de 1,6 à 5,0 eV et un spectre de luminescence de 1,3 à 2,4 eV. Les travaux de Ternon *et al.* [50] et Charvet *et al.* [51] ont proposé une synthèse par multicouches Si/SiO_2. Dans ce cas, les couches riches en silicium contiennent des nanograins de silicium de taille similaire. Dans le cas de tels matériaux, la taille des nanograins est controllée par l'épaisseur de la couche riche en silicium.

1.1.3 Propriétés optiques des nanograins de silicium

Propriétés d'absorption

Mishra *et al.* [52] ont étudié les propriétés d'absorption des échantillons contenant des nanograins de silicium fabriqués par la technique co-pulvérisation Si et SiO_2. Les auteurs ont montré que la diminution de la taille des nanograins s'accompagne d'un déplacement du seuil d'absorption vers les plus fortes énergies. C'est une mise en évidence de l'effet du confinement quantique.

Propriétés d'émission

Sur la figure 1.2, nous avons reporté les spectres de PL de multicouches Si/SiO_2 pour une épaisseur de la couche Si croissante et donc pour des nanograins de taille croissante. L'insert de cette figure présente un spectre de PL décomposé en deux bandes appelées

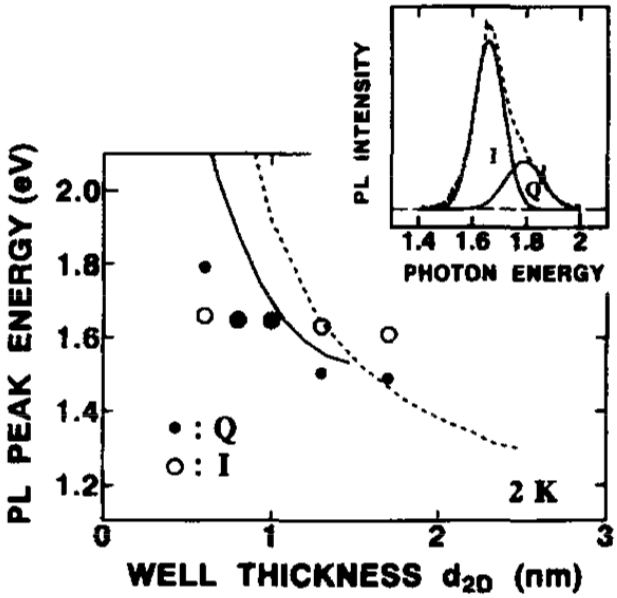


FIG. 1.2: Les pics des bandes Q (•) et I (∘) de PL en fonction des épaisseurs de la couche Si [2]. Les courbes pleine et en pointillée sont les résultats de calculs *ab initio* mis en œuvre sur des agrégats isolés de silicium.

I et Q. Regardons maintenant les caractéristiques de ces deux bandes dans la figure principale :

- L'énergie de la bande Q augmente lorsque la taille de nanograin diminue. Ce comportement est cohérent avec l'effet du confinement quantique. La bande Q a donc été attribuée à la recombinaison radiative des excitons à l'intérieur des nanograins de silicium.
- L'énergie de la bande I à 1,6 eV semble indépendante de l'épaisseur des couches de silicium. Elle a donc été attribuée à la recombinaison radiative des excitons à l'interface Si/SiO_2.

Les propriétés de photoluminescence sont par conséquent influencées par l'effet de taille des nanostructures mais également par la structure de l'interface Si/SiO_2. Le pic de la bande I plus intense que celui de la bande Q suggère que l'influence de l'interface est plus forte que l'effet de taille dans le cas des nanograins de taille inférieure à 2 nm.

Pour les nanograins avec un diamètre plus grand (4,2-9 nm), nous avons choisi de présenter dans la figure 1.3 les spectres de PL de nanograins de silicium immergés dans une matrice de SiO_2. Ces spectres contiennent aussi deux pics qui correspondent aux

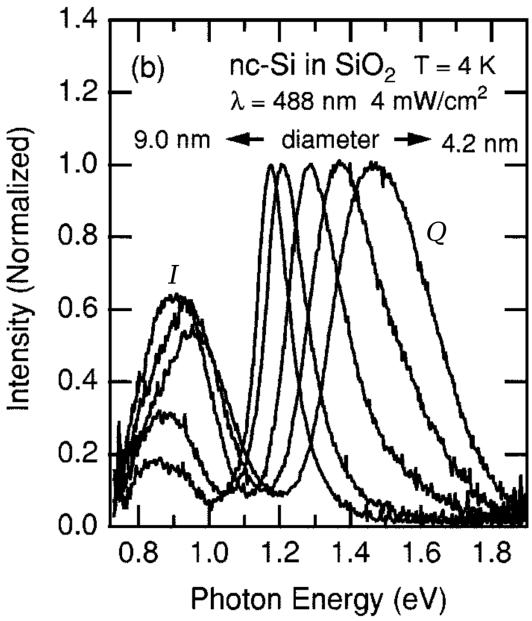


FIG. 1.3: Spectre de PL des nanograins de silicium de 4 à 9 nm de diamètre [3]. Les lettres I et Q sont ajoutées pour préciser les notations introduites dans le texte.

bandes I et Q. Le pic I se situe à l'énergie 0,9 eV, énergie plus faible par rapport au cas des nanograins de tailles inférieures à 2 nm que nous avons précédemment présenté dans la figure 1.2. la bande I est attribuée à la recombinaison des excitons à l'interface Si/SiO_2. Le rapport d'intensités des pics I et Q diminue lorsque la taille de grain

augmente. Lorsque le diamètre de nanograins est supérieur à 4 nm, l'effet de taille est donc plus fort que l'influence de l'interface. Cela peut être expliqué par le fait que la relation surface/volume, proportionnelle à la valeur $1/r$, diminue quand la taille de nanograins augmente.

Déplacement de Stokes

Nous choisissons d'illustrer la notion de déplacement de Stokes sur des nanograins de ZnCdTe incorporé dans une matrice ZnTe. La figure 1.4 [4] présente le spectre d'absorption (courbe solide) et d'émission (courbe en pointillée) de ce matériau. La différence en énergie entre la position du pic d'absorption et du pic d'émission est nommée le déplacement de Stokes (ΔE_{SS}).

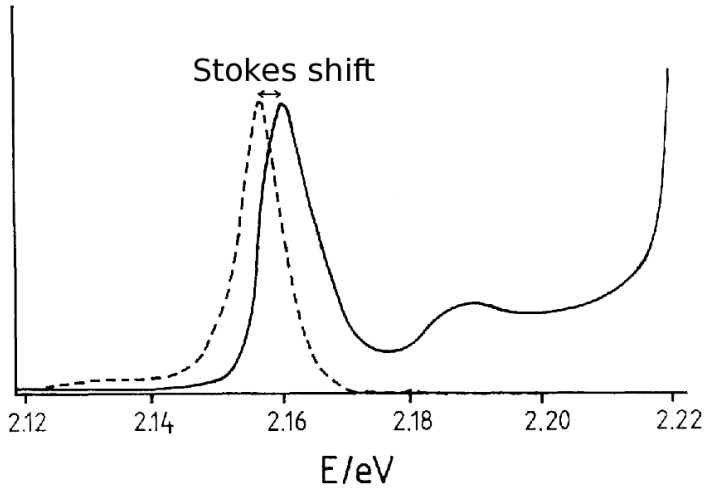


FIG. 1.4: Le déplacement de Stokes. La courbe solide est le spectre d'absorption, la courbe en pointillée est le spectre d'émission [4]

L'existence du déplacement de Stokes vient de la nature indirecte du gap d'énergie. Nous présentons dans la figure 1.5 la structure de bande d'un semiconducteur au gap indirect afin d'expliquer le mécanisme des transitions. Avec l'absorption d'un photon, un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, un trou est créé dans la bande de valence. L'électron se relaxe vers le minimum de la bande de conduction. Avec l'assistance d'un phonon, cet électron se recombine radiativement avec le trou dans la bande de valence en émettant un photon d'énergie. L'énergie du photon absorbé diffère de l'énergie du photon émis.

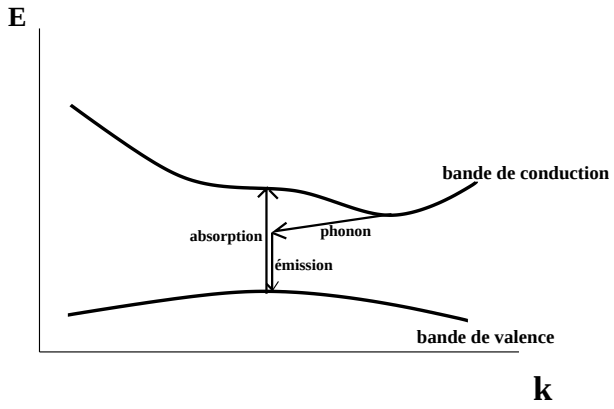


FIG. 1.5: Transition électronique avec l'assistance d'un phonon.

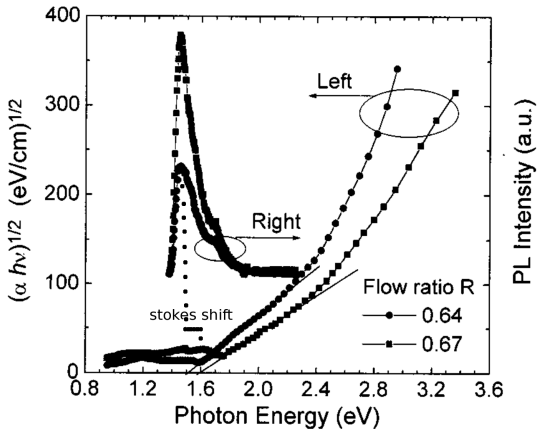


FIG. 1.6: Les valeurs de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (à gauche) et le spectre d'émission (à droite) de la matrice SiO_2 riche en ng-Si. Les ratios de flux de 0,64 et 0,67 correspondent à des tailles de ng-Si de 6 et 5 nm [5].

Ma *et al.* [5] ont étudié les nanograins de silicium dans une matrice de SiO_2. La figure 1.6 présente pour deux tailles de nanograin l'évolution des spectres de photoluminescence et de la valeur de $(\alpha h\nu)^{1/2}$, où α est le coefficient d'absorption et $h\nu$ est l'énergie absorbée. Les auteurs ont assimilé le ΔE_{SS} à la différence entre l'énergie du pic de photoluminescence et l'énergie du seuil d'absorption. La valeur du déplacement de Stokes est de 0,06 eV pour des nanograins de 6 nm et de 0,13 eV pour des nanograins de 5 nm. Le déplacement de Stokes augmente donc lorsque la taille de nanograin diminue.

Concernant des plus petits nanograins de 3-5 nm dans la matrice SiO_2, Garrido *et al.* [53] ont obtenu un déplacement de Stokes de 0,26 ± 0,03 eV et indépendant de la taille moyenne de ng-Si. Ce résultat est différent de celui obtenu par Ma *et al.* [5]. Les expériences n'ont pas tranché, un champ de recherche est ouvert à des travaux

théoriques afin de trouver la réponse à ce problème.

1.2 Modélisation des matériaux à base de silicium

Les propriétés de luminescence intéressantes des multicouches Si/SiO_2 ont ouvert la voie aux recherches théoriques concernant les interfaces planes Si/SiO_2. Nous allons dans un premier temps présenter les principaux résultats dans le cas où la silice est de β-cristobalite [6, 7] ou de β-tridymite [8, 9, 54]. Après la mise en évidence expérimentale de la présence de nanograins dans les multicouches, les recherches théoriques se sont orientées vers les systèmes de nanograins. Pour cette raison, nous allons par la suite présenter les résultats de simulation concernant les structures atomiques et la largeur de la bande interdite des systèmes nanostructurés à base de Si. Nous allons regarder plus précisement les agrégats isolés de silicium [10, 11, 55–58] et les nanograins de silicium immergés dans une matrice de SiO_2 [13, 44, 59, 60].

1.2.1 Interfaces Si/SiO_2

Interface Si/β-cristobalite SiO_2

Par l'approximation de la densité locale (LDA), Hane *et al.* [6] ont simulé une interface plane entre la β-cristobalite et le silicium. La β-cristobalite appartient au groupe d'espace cubique Fd3m. Son paramètre expérimental de maille est de 7,16 Å tandis que celui du silicium est de 5,43 Å. Au vu de ces valeurs, les auteurs ont construit une interface telle que les plans (100) de chacune des deux structures soient parallèles et telle que l'axe [010] de SiO_2 fasse un angle de 45° avec l'axe [010] de Si. Le plan de l'interface est le (100). La structure relaxée est présentée dans la figure 1.7.

L'interface est stable mais soumise à des déformations élevées : l'angle Si-O-Si passe de 180° dans la β-cristobalite à 144° à l'interface relaxée. La moitié des atomes de Si à l'interface ne possèdent que deux premiers voisins silicium ce qui suggère la présence de liaisons pendantes.

En utilisant la LDA et des pseudopotentiels, Kageshima *et al.* [7] ont étudié l'influence de la passivation de ces liaisons pendantes par des doubles liaisons Si=O. La structure de l'interface contenant ces liaisons est présentée dans la figure 1.8. Ces auteurs obtiennent des déformations moins importantes caractérisées notamment par un angle moyen de liaison Si-O-Si de 163°. Notons que la distance moyenne Si-O passe de 1,55 Å dans la β-cristobalite à 1,63 Å dans la structure finale.

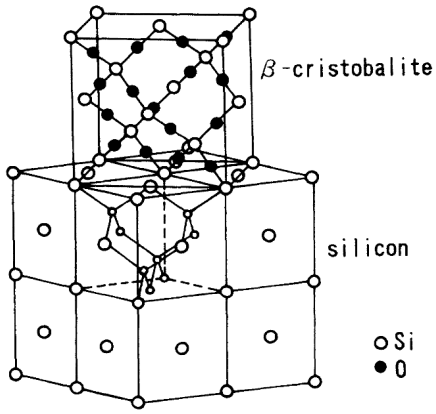


FIG. 1.7: L'interface Si/SiO_2 β-cristobalite proposée par Hane *et al.* [6].

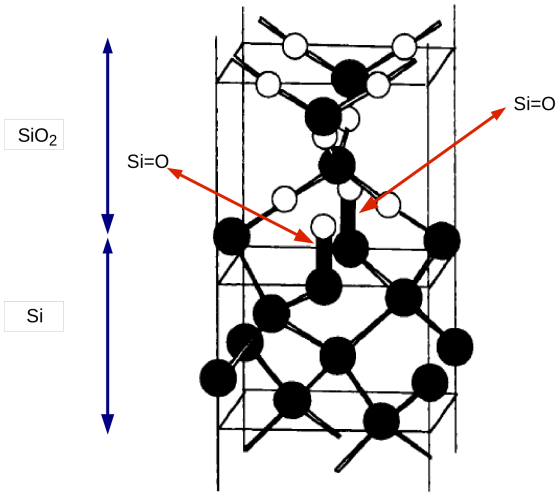


FIG. 1.8: L'interface Si/SiO_2 β-cristobalite proposée par Kageshima *et al.* [7].

Interface Si/β-tridymite SiO_2

Pasquarello *et al.* [54] et Neaton *et al.* [8] ont proposé une interface Si/SiO_2 β-tridymite sur la base de calculs LDA. Ces derniers ont également évalué l'épaisseur de la zone d'interface en examinant la densité d'état projetée sur différents atomes d'oxygène (voir figure 1.9). Au delà de 5 Å du plan d'interface la densité d'état s'approche de celle de l'oxygène dans le SiO_2 massif. Cette valeur a donc été proposée comme épaisseur de la zone d'interface.

Par une approche de dynamique moléculaire classique, Tu et Tersoff [9] ont étudié deux types d'interface plane : Si/SiO_2 β-tridymite et Si/SiO_2 amorphe. Ces deux interfaces construites contiennent des liaisons pontantes Si-O-Si. La structure de l'interface

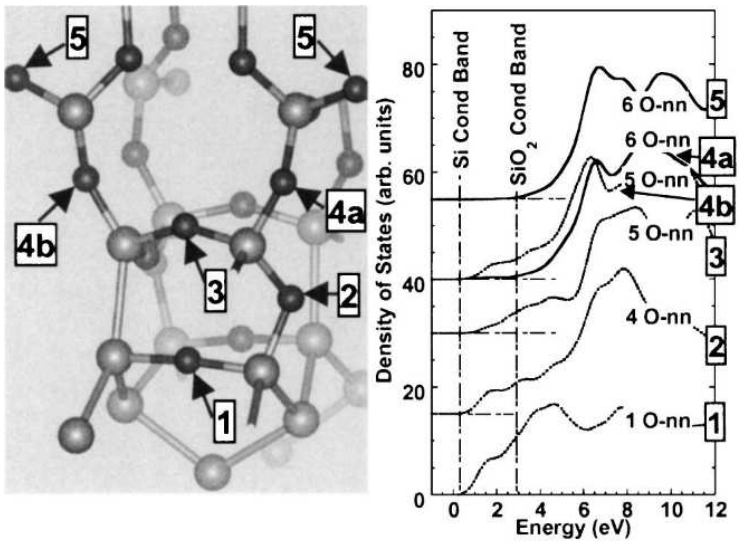


FIG. 1.9: Représentation de la densité d'états inoccupés projetée sur des atomes d'oxygène en fonction de leur position par rapport à l'interface [8].

Si/SiO_2 amorphe est présentée dans la figure 1.10 et les liaisons pontantes sont signalées par des flèches. L'énergie de l'interface Si/SiO_2 amorphe est plus faible que celle de

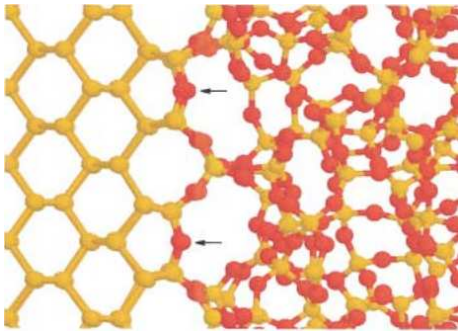


FIG. 1.10: L'interface Si/SiO_2 amorphe obtenue par Tu et Tersoff [9].

l'interface Si/SiO_2 β-tridymite. Cependant, dans une zone de quelques angströms, la structure de l'interface Si/SiO_2 amorphe est très similaire à celle de l'interface Si/SiO_2 β-tridymite. Les auteurs ont constaté que ce résultat est comparable aux observations expérimentales : une zone de 5 Å de β-tridymite est observée à l'interface entre le silicium et la silice amorphe [61].

1.2.2 Agrégats de silicium

Après la découverte de nanograins dans les multicouches Si/SiO_2, plusieurs travaux théoriques ont été réalisés afin d'étudier les propriétés électroniques et optiques de ce type de matériau. Pour simuler les nanograins de silicium, les théoriciens ont proposé d'assimiler un nanograin immergé dans SiO_2 à un agrégat isolé de silicium dont les liaisons pendantes à la surface sont saturées avec les atomes d'hydrogène. L'avantage de cette méthode est de pouvoir effectuer des approches *ab initio* dans des systèmes contenant de faibles nombres d'atomes. En revanche, elle ne permet pas de rendre compte de l'influence de la matrice SiO_2 entourant de nanograins de silicium.

Effet quantique sur le gap d'énergie

Delerue *et al.* [10] ont d'abord étudié ce type d'agrégat par une approche de type liaisons fortes. L'ensemble des valeurs calculées du gap d'énergie peut être ajusté en utilisant une loi en $d^{-1,39}$ où d est le diamètre des agrégats [fig. 1.11]. Cette loi est cohérente avec les résultats expérimentaux reportés par des carées et des points noirs sur la figure 1.11. Ainsi le gap d'énergie augmente lorsque la taille de l'agrégat de Si diminue. Ce résultat est aussi en accord avec l'effet du confinement quantique (voir le paragraphe 1.1.2, p. 16).

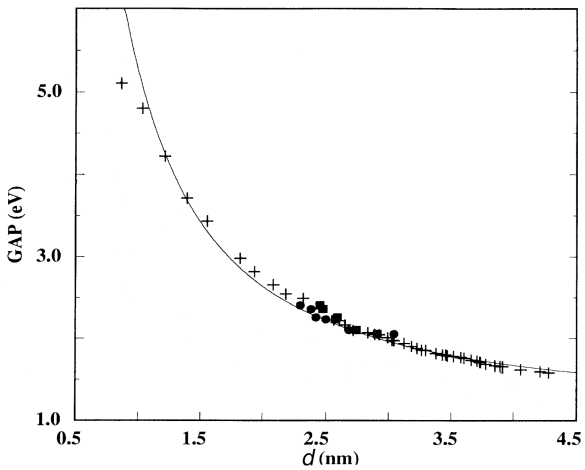


FIG. 1.11: Gap d'énergie calculé pour différents tailles de nanocristal (les croix). Les résultats expérimentaux (les carrés et points noirs). La courbe solide présente la loi $d^{-1,39}$. La figure est modifiée à partir de la référence [10].

En 2000, Delerue *et al.* [55] ont amélioré l'approche des liaisons fortes en utilisant l'approche dite GW basée sur la théorie des fonctions de Green, et l'équation Bethe-

Salpeter. L'approche GW est connue pour corriger le « self-interaction » (l'électron interagit avec lui même). L'équation Bethe-Salpeter est utilisée pour calculer l'interaction attractive coulombienne électron-trou. Si on prend en compte la correction de la valeur du gap LDA que l'on doit faire dans le silicium massif, les auteurs ont montré que les approches monoélectroniques telle que la LDA peuvent donner une valeur correcte du gap d'énergie pour les agrégats de taille supérieure à 6 Å. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à des nanograins de taille égale ou supérieure à 6 Å, ce qui justifiera l'utilisation de la LDA.

Défauts à la surface d'agrégats de Si

Les résultats expérimentaux sur la luminescence des systèmes Si/SiO_2 ont mis en évidence l'influence des défauts à l'interface Si/SiO_2. Dans le cas de l'interface plane, deux types de liaison (la double liaison Si=O et la liaison pontante Si-O-Si) ont été proposés. Il est alors apparu intéressant d'étudier ces deux types de défaut dans le cas des agrégats isolés de silicium. Rappelons que l'influence de la matrice n'est pas prise en compte dans ces études.

À l'aide d'une approche de type liaisons fortes, un premier agrégat contenant un défaut de double liaison Si=O a été proposé par Wolkin *et al.* [11]. La figure 1.12 présente les niveaux électroniques en fonction de la taille des agrégats. Dans la bande interdite des agrégats de taille inférieure à 1,6 nm (zone III de la figure 1.12), deux niveaux électroniques sont introduits : un est le piège à électrons, l'autre est le piège à trous. Le piège à électron se localise sur l'atome Si de la liaison Si=O tandis que celui à trou se localise sur l'atome O. La différence énergétique entre ces deux niveaux varie peu pour les agrégats de taille inférieure à 1,6 nm. Les auteurs ont suggéré que ces niveaux pourraient être à l'origine de la bande I dans le spectre de luminescence dans les multicouches Si/SiO_2 (voir le paragraphe 1.1.3, p. 19).

Pour les nanocristaux de taille supérieure à 3 nm (zone I de la figure 1.12), les auteurs ont observé que le gap d'énergie diminue lorsque la taille des nanocristaux augmente. Ce comportement correspond à la caractéristique de la bande Q dans le spectre de luminescence.

Pour les nanocristaux de taille supérieure à 1,6 nm et inférieure à 3 nm (zone II de la figure 1.12), seul le niveau vide proche de la bande de conduction apparait dans la bande interdite. La luminescence est attribuée à la recombinaison d'un électron piégé dans le niveau associé à la liaison Si=O avec un trou libre dans la bande de valence. La

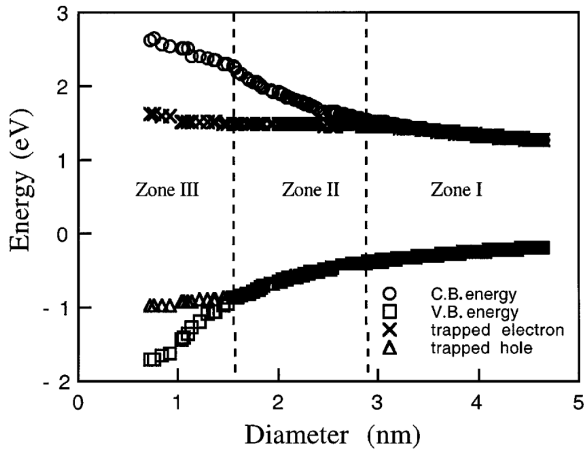


FIG. 1.12: Les états électroniques dans les nanocristaux de Si en fonction de la taille [11].

luminescence doit donc être influencée à la fois par l'effet du confinement quantique et par la présence de la liaison Si=O dans cette zone.

Avec la LDA et en utilisant des pseudopotentiels ultradoux, M. Luppi *et al.* [56] ont étudié des agrégats de Si avec plusieurs liaisons Si=O à la surface. Les auteurs ont montré que la présence des liaisons doubles entraine une diminution du gap d'énergie. Par la suite, avec une approche de type LDA, Gatti *et al.* [57] ont obtenu le même résultat. Ils ont aussi étudié la liaison pontante Si-O-Si et montré que ce type de liaison entraine lui aussi une diminution du gap d'énergie. La stabilité de ces deux défauts a été étudiée par Gatti *et al.* [57]. En comparant les énergies de formation, les auteurs ont indiqué que les agrégats avec une liaison pontante Si-O-Si est le plus stable.

La nature du défaut à l'interface est donc toujours un sujet d'actualité.

Déplacement de Stokes d'agrégats de Si

Dans le cas d'agrégats, E. Luppi *et al.* [12, 58] ont simulé les spectres d'absorption et déterminé les déplacements de Stokes (voir la définition dans le paragraphe 1.1.3, p. 21) pour plusieurs approches (LDA, GW). La figure 1.13 présente la variation du déplacement de Stokes en fonction de nombre d'atomes. Ce déplacement diminue quand la taille des agrégats augmente. En ajoutant une liaison Si=O à la surface des agrégats, le déplacement de Stokes est d'environ 1,1 eV et ne dépend plus de la taille d'agrégat. Ces résultats sont en accord avec l'expérience [5, 62].

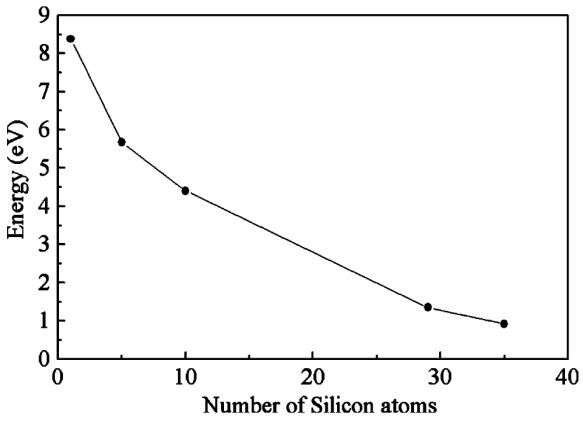


FIG. 1.13: Déplacement de Stokes calculé par une approche DFT pour des agrégats isolés [12].

1.2.3 Nanograin de silicium incorporé dans une matrice de SiO_2

La simulation des systèmes de SiO_2 riche en ng-Si exige des centaines d'atomes car la taille des ng-Si dans les études expérimentales varie de 0,5 à 3 nm. Pour cette raison, peu de recherches théoriques sur tels systèmes ont été menées sur ce type de système. Parmi celles-ci, citons les études basées sur des approches par potentiels empiriques [13, 59] et sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [44, 60].

Structure atomique de nanograin Si immergé dans une matrice de SiO_2

Par une approche de type LDA, Daldosso *et al.* [44] ont proposé le premier modèle d'un nanograin de dix atomes de silicium immergé dans une matrice de SiO_2 β-cristobalite. L'avantage de ce modèle est de construire une interface ng-Si/SiO_2 sans liaison pendante. Après une relaxation géométrique, le paramètre de maille est compressé de 2 à 3% tandis que la distance Si-Si dans le nanograin augmente de 14% par rapport à la valeur dans le silicium massif.

Hadjisavvas *et al.* [13] ont proposé un modèle de ng-Si dans une matrice de SiO_2 amorphe en utilisant une approche Monte Carlo classique. Ils ont montré la présence des liaisons pontantes Si-O-Si à la surface des nanograins. La figure 1.14 présente le pourcentage des liaisons pontantes en fonction de la taille des nanograins. Ce pourcentage diminue avec la taille du nanograin et est égal à 33% quand le diamètre de ng-Si diminue à 1 nm.

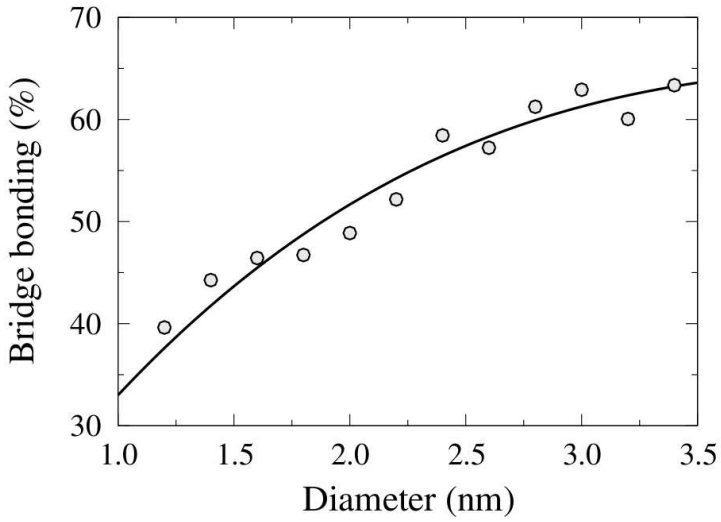


FIG. 1.14: Pourcentage de liaisons pontantes en fonction de la taille de nanograin [13].

En 2008, Djurabekova et Nordlund [59] ont étudié des nanograins de Si incorporés dans une matrice de SiO_2 amorphe par une méthode par potentiels empiriques. Ils ont eux observé la formation des liaisons Si=O à l'interface de ng-Si/SiO_2.

Gap d'énergie de ng-Si/SiO_2

Pour un nanograin de Si immergé dans la β-cristobalite, Daldosso *et al.* [44] ont calculé un gap d'énergie de 1,96 eV en LDA et 2,07 eV en GGA [2]. À partir du système relaxé, ils ont extrait les dix atomes de silicium du nanograin, saturé les liaisons pendantes par des atomes d'hydrogène et obtenu un gap beaucoup plus large de 4,03 eV. Ce résultat met en évidence l'influence de la matrice sur le gap d'énergie du nanograin.

Par une approche du type DFT-GGA, Kroll et Schulte [60] ont étudié des nanocristaux de Si de différente taille incorporés dans une matrice SiO_2 amorphe. Le gap d'énergie augmente de 1,8 à 2,2 eV lorsque le diamètre diminue de 1,6 à 0,8 nm. Ce résultat peut être expliqué par l'effet du confinement quantique.

1.3 Systèmes dopés terres rares

Nous présentons ici les propriétés générales des terres rares et des semiconducteurs dopés par les ions erbium.

[2]Generalized Gradient Approximation

1.3.1 Propriétés générales des terres rares

Les terres rares, aussi appelées lanthanides, sont les éléments chimiques situés du Lanthane (La) au Lutécium (Lu) dans le tableau périodique de Mendeleiev. Leur numéro atomique est compris entre 57 et 71. En général, les terres rares (sauf La) ont une couche électronique $4f$ partiellement ou complètement remplie. Au cours de cette thèse, nous nous intéressons à l'erbium dont configuration sous la forme atome libre est [Xe]$4f^{12}6s^2$ et sous la forme ion Er^{3+} est [Xe]$4f^{11}$ [63].

Écrantage des orbitales $4f$ par les couches $5s$, $5p$

La figure 1.15 [14] présente la densité radiale de probabilité de présence pour les orbitales $5s$, $5p$ et $4f$ des ions Er^{3+}. Les orbitales $4f$ sont proches du noyau et sont

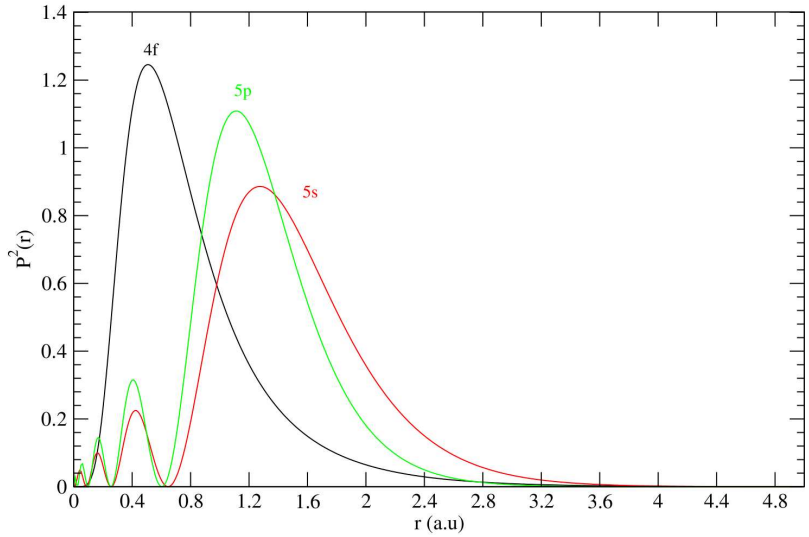


FIG. 1.15: Densité radiale de probabilité de présence pour les orbitales $4f$, $5s$ et $5p$ de l'ion Er^{3+} [14].

donc écrantées par des couches électroniques externes $5s$ et $5p$. Les orbitales $4f$ sont internes et elles ne se mélangent pas avec d'autres orbitales lorsque la terre rare est immergée dans une matrice. Les niveaux d'énergie $4f$ sont donc peu influencés par la matrice environnante mais plus influencés par le spin-orbite. Pour calculer ces niveaux d'énergie, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger dans laquelle nous prenons en compte l'interaction spin-orbite avant l'influence du champ cristallin [63]. La figure 1.16 [15] contient des niveaux d'énergie mesurés pour un ion isolé, l'influence du couplage spin-orbite et du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}

libre. Il y a une faible levée de dégénérescence due au champ cristallin. Nous pouvons

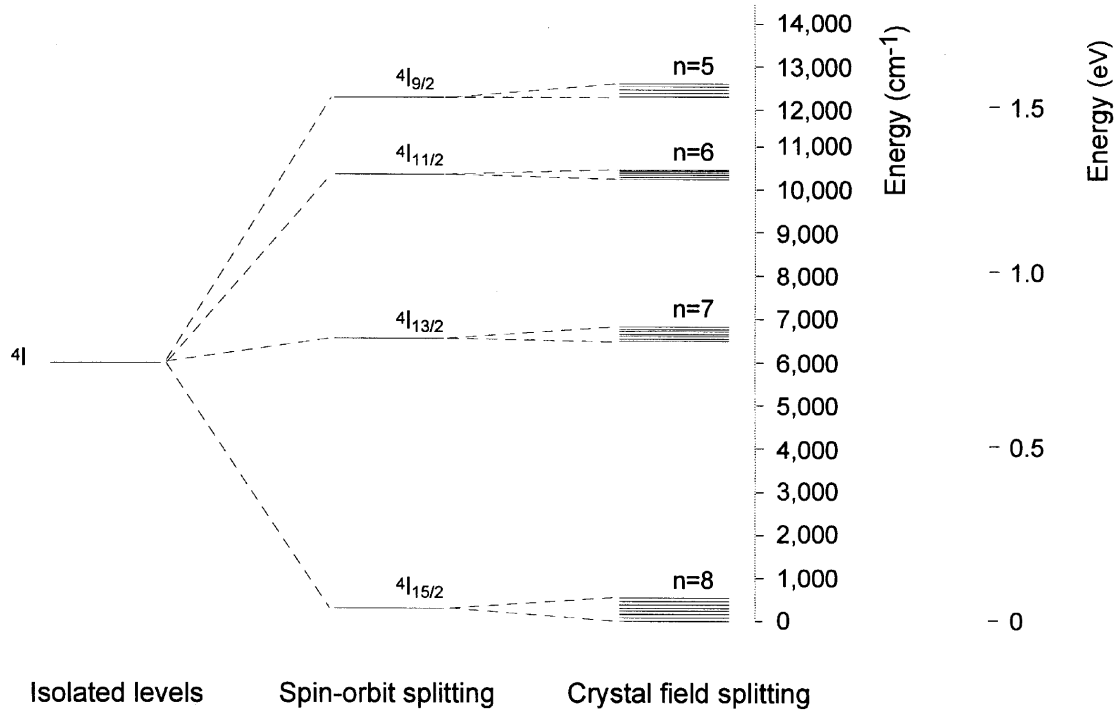


FIG. 1.16: L'influence du couplage spin-orbite et du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans la silice [15]. ^4I est la notation spectroscopique.

constater que les niveaux d'énergie sont peu influencés par la matrice environnante.

1.3.2 Propriétés de luminescence de l'ion Er^{3+} dans les semi-conducteurs

Intérêt de l'émission à 1,54 μm

Depuis plusieurs années, l'intérêt pour la luminescence des ions terres rares s'est concentré sur l'ion Er^{3+} et en particulier sur son émission à 1,54 μm (0,81 eV). Cette émission correspond à la transition intra-$4f$ du niveau $^4I_{13/2}$ vers le niveau $^4I_{15/2}$. La figure 1.17 contient les spectres du gain des ions Er^{3+} dans un verre de phosphate en fonction de la puissance de pompage. Une pompe laser à 980 nm est utilisée pour exciter les ions Er^{3+} de l'état fondamental vers l'état $^4I_{11/2}$, ces électrons sont ensuite relaxés vers un autre état excité $^4I_{13/2}$. Les signaux à 1,54 μm traversant ce verre sont amplifiés via une émission stimulée. Ce gain augmente avec l'accroisement de la puissance de pompage. Sans pompe laser, il y a une perte minimale d'énergie au cours

des transmissions des signaux à 1,54 μm. Quand la puissance de pompage est de 100%, le gain est maximal à 1,54 μm. Pour cette raison, 1,54 μm est la longueur d'onde standard dans les systèmes de télécommunication à base de fibres optiques.

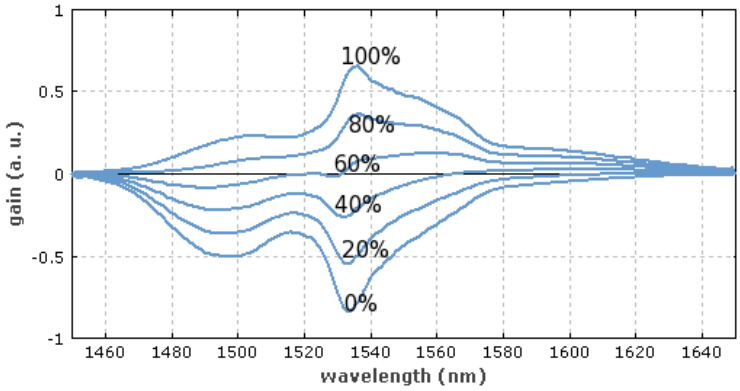


FIG. 1.17: Gain des ions Er^{3+} dans un verre de phosphate en fonction de la puissance de pompage de 0 à 100% [16].

Due à l'effet d'écrantage, l'émission à 1,54 μm est étroite et peu dépendante de la matrice hôte, comme on peut le voir dans la figure 1.18 qui contient les spectres de PL des différents systèmes dopés avec des ions Er^{3+}.

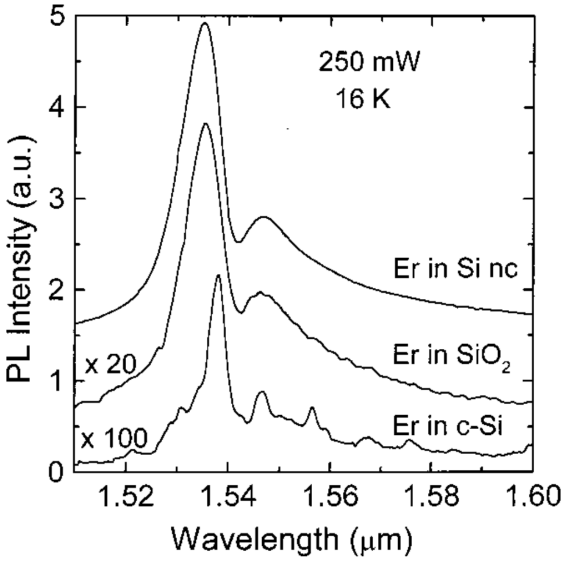


FIG. 1.18: Spectre de PL des systèmes dopés avec des ions Er^{3+} [17].

Dopage le silicium cristallin avec l'erbium

Les ions Er^{3+} peuvent être excités de façon directe ou par l'intermédiaire de porteurs. Le mécanisme d'excitation de l'ion Er^{3+} dans le silicium cristallin est illustré dans la figure 1.19 [15]. Une paire électron-trou est créée dans le silicium : l'électron dans la

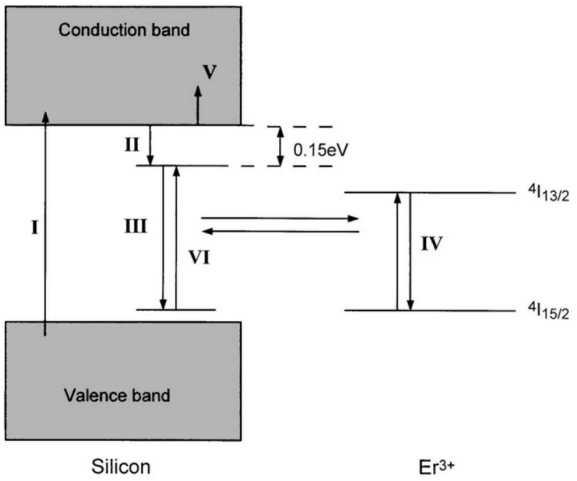


FIG. 1.19: Mécanisme d'excitation de l'ion Er^{3+} dans le silicium cristallin [15].

bande de conduction et le trou dans la bande de valence (étape I). L'électron se trouve au niveau de piège donneur introduit lors de la présence de l'Er qui se situe à 0,15 eV en dessous du minimum de la bande de conduction E_c (étape II) et le trou se trouve juste au dessus du maximum de la bande de valence. Ensuite, la paire électron-trou se recombine de façon non radiative (étape III). L'énergie de recombinaison non radiative est alors transférée à l'ion Er^{3+} par interaction dipôle-dipôle pour l'exciter de l'état fondamental vers l'état $^4I_{13/2}$. L'ion terre rare dans le silicium cristallin est donc excitée de façon indirecte. La recombinaison radiative de l'ion Er^{3+} donne une émission à 1,54 μm (étape IV). Jusqu'ici, c'est un mécanisme attendu pour obtenir de la luminescence de l'ion Er^{3+}. En revanche, deux phénomènes peuvent mener à l'extinction de la luminescence : l'effet Auger et le transfert inverse. Dans le phénomène d'Auger (étape V), l'énergie de recombinaison non radiative de l'ion Er^{3+} est transférée aux porteurs libres (les électrons dans la bande de conduction). Quant au phénomène de transfert inverse, la désexcitation de l'ion Er^{3+} génère de nouveaux excitons dans le niveau de piège (étape VI). L'extinction par l'effet d'Auger est prédominante pour des températures supérieures à 30 K. Au delà de 130 K le transfert inverse devient non négligeable. Ces deux phénomènes sont proposés pour expliquer l'extinction de la

luminescence à température ambiante.

En utilisant la LDA, Prezzi *et al.* [64] et Jones [65] ont étudié l'erbium dans le silicium cristallin. Plusieurs positions de la terre rare ont été considérées : interstitielle ou substitutionelle. Les auteurs ont montré que la terre rare préfère se situer en interstitiel. Cette configuration est cependant instable à la température 900°C. Avec la méthode « marker » (voir la p. 56 dans le chapitre 2), les niveaux associés à la terre rare dans la bande interdite du silicium ont été calculés. Dans la configuration Er_{Si}, la terre rare introduit des niveaux électroniques profonds : un niveau accepteur $(-/0) = E_c - 0,59$ eV et deux niveaux donneurs $(0/+) = E_c - 0,66$ eV et $(+/++) = E_c - 1,02$ eV. Les niveaux donneurs sont trop profonds par rapport au niveau de piège $E_c - 0,15$ eV reporté dans le mécanisme présenté dans la figure 1.19 et donc ne peuvent pas être responsable de la luminescence associée à la terre rare à 0,81 eV (1,54 μm). Pour le niveau accepteur à $E_c - 0,59$ eV, on peut imaginer qu'un électron est excité vers le niveau à $E_c - 0,59$ eV, au milieu de la bande interdite du silicium. Il peut ensuite se recombiner de façon non radiative avec le trou créé dans la bande de valence. Cependant dans ce cas l'énergie de recombinaison n'est que d'environ 0,6 eV, insuffisante pour exciter l'ion Er^{3+}.

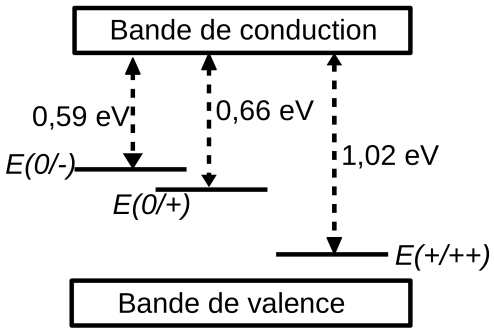


FIG. 1.20: Schéma des niveaux introduits par l'Er dans la bande interdite de silicium

Rôle de l'oxygène

Le dopage de silicium amorphe avec l'ion Er^{3+} et l'oxygène augmente l'intensité de la luminescence de la terre rare [15]. Masterov *et al.* [66] ont étudié la luminescence des ions terres rares dans le silicium amorphe hydrogéné et dopé avec de l'oxygène. Ils ont montré que la luminescence provient des agrégats Er-O dont la structure est similaire à celle de l'oxyde d'erbium Er_2O_3. Dans le cas du silicium riche en oxygène fabriqué par

la croissance Czochralski, le niveau de piège associé à l'ion Er^{3+} se situe à $E_c - 0,15$ eV dans la bande interdite du silicium [67].

L'intérêt du dopage de l'oxygène a ouvert un champ de recherche à des travaux théoriques. En utilisant la LDA, Prezzi *et al.* [64] et Wan *et al.* [68] ont étudié des systèmes de Si qui contiennent des défauts Er_i-O_n avec n compris entre 1 et 3. La longueur moyenne des liaisons Er-O dans ces systèmes est similaire à celle dans l'oxyde d'erbium Er_2O_3 (2,2 Å) [64]. L'oxygène joue deux rôles : il améliore la stabilité de l'erbium dans le silicium et il rapproche le niveau $(+/++)$ de la bande de conduction [68]. Plus on introduit d'atomes d'oxygène, plus le niveau $(+/++)$ se rapproche de la bande de conduction [64]. Le défaut Er_i-O_3 donne le niveau $(+/++) = E_c - 0,11$ eV, le plus proche du niveau observé expérimentalement dans le silicium déposé par la croissance Czochralski et dopé avec des ions Er^{3+} [69].

Nanograins de silicium (ng-Si) dans une matrice de silice dopée avec l'ion Er^{3+}

La figure 1.18 a présenté les spectres de luminescence de l'ion Er^{3+} dans le silicium cristallin, dans la silice et dans une matrice de silice riche en nanograins de silicium. Dans le premier cas, l'intensité de la luminescence est très faible due à l'effet d'Auger et au transfert inverse. Quant à l'ion Er^{3+} dans la silice, l'excitation des ions terres rares de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers l'état $^4I_{13/2}$ ne peut se faire que directe et peu efficace. La section efficace d'absorption de la transition $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} est de l'ordre de 10^{-21} cm^2 [70]. Avec la présence de nanograins de silicium, l'intensité de la luminescence de la terre rare à 1,54 μm augmente, ce qui suggère une excitation des ions Er^{3+} plus efficace. La section efficace d'absorption de la transition $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} augmente d'au moins 4 ordres de grandeur jusqu'à 10^{-16} cm^2 [34].

Nous présentons dans la figure 1.21 les spectres de photoluminescence de deux systèmes : nanograins de silicium dans une matrice de silice et nanograins de silicium dans une matrice de silice dopée avec des ions Er^{3+}. Une émission à 1,5 eV a été obtenue dans le premier cas. Avec la présence des ions Er^{3+}, l'émission à 1,5 eV associée aux nanograins a disparu au profit de l'émission à 0,81 eV associée à la transition $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+}. Il y a donc une forte interaction entre les nanograins et les ions Er^{3+} : l'énergie de recombinaison des paires électron-trou du nanograin est transférée à l'ion Er^{3+} pour l'exciter de l'état fondamental vers l'état excité.

Le modèle d'excitation de la terre rare est analogue à celui dans le silicium cristallin

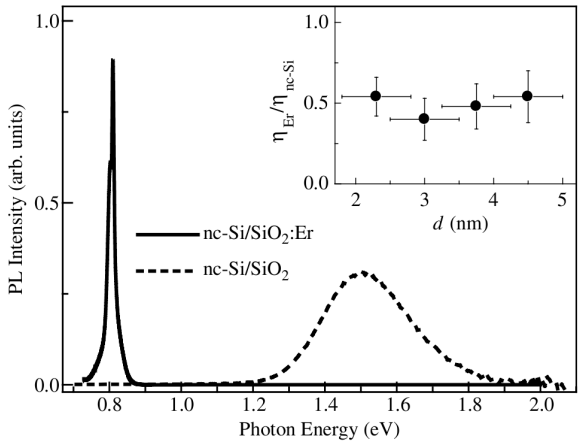


FIG. 1.21: Spectre de PL des nanograins de silicium (ng-Si) dans une matrice de silice dopée ou non avec des ions Er^{3+} [18].

présenté dans la figure 1.19. Le silicium cristallin est maintenant remplacé par le silicium confiné avec une largeur de la bande interdite élevée due au confinement quantique. Le transfert d'énergie est corroboré par plusieurs groupes de recherche [27, 28, 34].

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le transfert d'énergie entre le nanograin et l'ion Er^{3+} : l'interaction dipôle-dipôle [71] ou l'interaction d'échange [72]. *Ce dernier terme ne doit pas être confondu avec l'expression « l'énergie d'échange » utilisée dans le formalisme Kohn-Sham.*

- Dans l'interaction dipôle-dipôle (ou mécanisme de Förster), un exciton généré dans le nanograin crée un dipôle. Ce dipôle exerce un champ électrique qui à son tour induit un deuxième dipôle sur l'ion Er^{3+} formé par 1 électron dans un niveau excité et 1 trou dans le niveau fondamental. L'interaction dipôle-dipôle a un effet à longues distances et dépend du recouvrement du spectre d'émission du nanograin et du spectre d'absorption de l'ion Er^{3+}. La dépendance de l'énergie d'interaction dipôle-dipôle en fonction de la distance d entre le nanograin et l'ion Er^{3+} suit une loi en d^{-6}.
- Le transfert par échange d'électron entre le nanograin et l'ion Er^{3+} est illustré dans la figure 1.22. Dans l'étape 1, une paire électron-trou est créée dans le nanograin, l'électron 1 dans la bande de conduction, le trou 1 juste au dessus de la bande de valence, l'ion Er^{3+} est à l'état fondamental. Dans l'étape 2, l'électron 1 du nanograin trouve un état 4f disponible de la terre rare. Dans l'étape 3, l'électron 2 de la terre rare peut occuper l'état disponible (le trou 1) dans la bande de valence du nanograin. L'interaction d'échange a lieu quand le nanograin de silicium

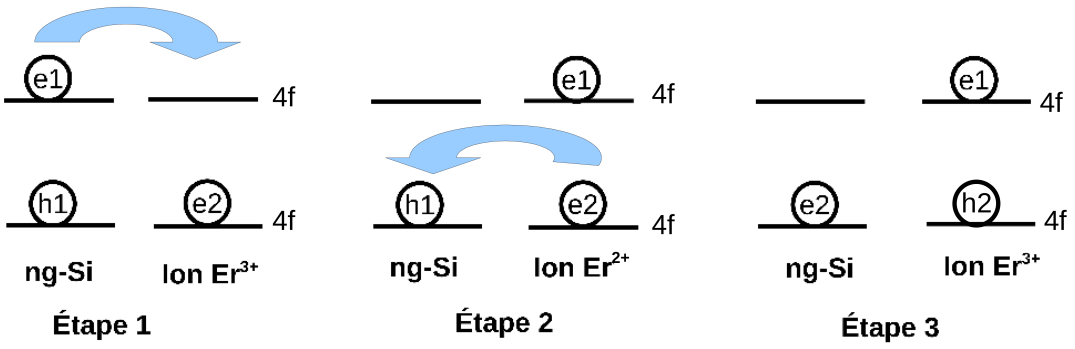


FIG. 1.22: L'échange d'électron entre le nanograin et l'ion erbium.

est proche de l'ion Er^{3+} (quelques angströms) car elle nécessite le recouvrement des fonctions d'onde du nanograin et de l'ion terre rare. L'interaction d'échange dépend de la distance entre eux de façon exponentielle.

Gourbilleau *et al.* [73] ont réalisé une étude sur des multicouches Si/SiO_2, composés alternativement d'une couche des nanograins de silicium au sein d'une matrice de silice puis d'une couche de silice dopée par des ions Er^{3+}. En faisant varier l'épaisseur de la couche de silice dopée par la terre rare, la distance d'interaction entre les nanograins de silicium (ng-Si) et les ions terres rares est modifiée. La variation de l'intensité de luminescence en fonction de la distance d'interaction présente une diminution exponentielle caractérisque de l'interaction d'échange.

Parmi les paramètres qui régissent le transfert d'énergie des nanograins vers les ions Er^{3+}, la position de l'ion Er^{3+} par rapport au nanograin joue un rôle important. Franzo *et al.* [17] ont mesuré les spectres de PL haute résolution de deux systèmes : une matrice de SiO_2 dopée avec des ions Er^{3+} et des nanograins de silicium dans une matrice de SiO_2 dopée avec des ions Er^{3+}. Les pics de PL dans ces deux systèmes sont identiques. Les auteurs ont suggéré que l'environnement autour des ions Er^{3+} qui émettent de la luminescence est le même dans ces deux systèmes. Donc, dans le système avec le nanograin, les ions terre rare se situent dans SiO_2 ou à l'interface de ng-Si/SiO_2. Seo *et al.* [29] ont aussi montré que le couplage exciton-erbium domine le couplage porteur-exciton, ce qui suggère que les ions luminescents Er^{3+} sont exclusivement localisés dans la zone d'interface entre le nanograin de silicium et la matrice de silice. Gourbilleau *et al.* [73] ont réalisé une étude sur la distance d'interaction entre l'ion Er^{3+} et le nanograin. Cette distance est de 0,4±0,1 nm pour les nanograins de diamètre inférieur à 3 nm.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des propriétés des matériaux à base de silicium nanostructuré, en particulier des nanograins de silicium incorporés dans une matrice de silice. Nous avons aussi présenté des résultats expérimentaux sur le système de nanograins de Si dans une matrice de SiO_2 dopé aux ions Er^{3+} et des résultats théoriques sur des semiconducteurs dopés avec l'erbium.

Les travaux expérimentaux ont expliqué les propriétés et l'origine de la luminescence émise par des nanograins de silicium incorporés dans une matrice de SiO_2. L'influence de la taille des grains sur l'énergie d'absorption et l'énergie d'émission a été expliquée par l'effet du confinement quantique : un nanograin de Si possède un gap d'énergie beaucoup plus large et plus direct que celui dans le silicium massif. Le rôle de l'interface Si/SiO_2 a été mis en évidence par l'émission à 1,6 eV due à la recombinaison radiative des paires électron-trou à cette interface. Le déplacement de Stokes entre l'énergie d'absorption et l'énergie d'émission dépend de la taille des nanograins : un nanograin plus petit produit un déplacement de Stokes plus grand.

L'acroissement de la luminescence des nanograins de Si dans une matrice de SiO_2 a ouvert la voie aux recherches par des approches théoriques. Mais jusqu'à maintenant la plupart des travaux ont été réalisés sur des agrégats isolés et hydrogénés de silicium. Il existe peu de recherches sur les nanograins de Si incorporés dans SiO_2 car ce sont des systèmes complexes qui contiennent plusieurs centaines d'atomes. Ces travaux théoriques utilisent les approches telle que la dynamique moléculaire ou l'approche Monte Carlo classique, dans lesquelles on ne peut pas étudier les propriétés électroniques ni les propriétés d'absorption.

Les ions Er^{3+} incorporés dans une matrice de SiO_2 contenant des nanograins de Si produisent une forte émission à 1,54 μm. Cette forte émission est due au transfert d'énergie efficace entre les nanograins et les ions Er^{3+}. Ceci a été mis en évidence par des recherches expérimentales qui ont permis d'envisager le mécanisme de transfert et de déterminer un des paramètres importants qui influencent ce transfert : la position de la terre rare par rapport au nanograin de silicium.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés électroniques des nanograins de silicium incorporés dans une matrice de silice dopée ou non avec des ions Er^{3+} en utilisant la DFT. Pour le système de nanograins immergés dans une matrice de silice, les recherches théoriques précédentes se sont focalisées sur le calcul du gap d'énergie en fonction de la taille des nanograins du silicium. Au cours de cette thèse, nous considérons

les paramètres qui peuvent influencer les propriétés structurelles, électroniques et les spectres d'absorption des nanograins : la taille des nanograins, la densité des nanograins et les défauts à l'interface nanograin/matrice. Pour les systèmes de nanograins immergés dans une matrice de silice dopée avec l'ion erbium, nous proposons les premiers modèles consistant à rechercher l'influence de position de l'ion erbium par rapport au nanograin. Nous avons étudié les propriétés électroniques et d'absorption de ces systèmes afin d'envisager la possibilité d'un transfert d'énergie du nanograin vers l'ion Er^{3+} par l'interaction d'échange.

Chapitre 2

Approche théorique

2.1 Approche *ab initio*

En l'absence de champ externe, l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps pour un système qui contient N_e électrons et N_n noyaux s'écrit :

$$H_{tot}\Psi_{tot} = E_{tot}\Psi_{tot} \tag{2.1}$$

H_{tot} est l'hamiltonien total du système qui s'écrit :

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{ext} + V_{n-n} \tag{2.2}$$

où T_e et T_n sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux. V_{e-e}, V_{ext} et V_{n-n} sont respectivement les opérateurs potentiel d'interaction électrons-électrons, noyaux-électrons et noyaux-noyaux. Ψ_{tot} est la fonction d'onde totale associée à l'énergie totale E_{tot} du système. Ψ_{tot} est fonction des coordonnées spatiales $\mathbf{r}_i$ et de spin s_i des N_e électrons plus des coordonnées $\mathbf{R}_\alpha$ des N_n noyaux : $\Psi_{tot}(\mathbf{r}_1, s_1, ...\mathbf{r}_{N_e}, s_{N_e}, \mathbf{R}_1, ...\mathbf{R}_{N_n})$.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer on fait l'hypothèse que les mouvements des électrons s'adaptent instantanément à ceux des noyaux et on peut découpler ces deux mouvements. La fonction d'onde totale peut être écrite comme un produit de la fonction d'onde électronique Ψ et la fonction d'onde nucléaire ϕ :

$$\Psi_{tot} = \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, ...\mathbf{r}_{N_e}, s_{N_e})\phi(\mathbf{R}_1, ...\mathbf{R}_{N_n}) \tag{2.3}$$

Par conséquent, pour l'ensemble des positions atomiques fixées, l'état fondamental du système qui contient N_e électrons est défini après avoir déterminé les fonctions d'onde électroniques.

Intéressons nous à la partie électronique. L'équation de Schrödinger que nous devons résoudre est :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.4}$$

où H est l'hamiltonien électronique : $H = T_e + V_{e-e} + V_{ext}$. La variable scalaire E est l'énergie propre, associée à l'hamiltonien H.

Nous présentons ici quelques méthodes qui ont été proposées par Hartree et ensuite par Hartree-Fock pour le but de trouver les expressions pour les trois termes dans l'hamiltonien électronique.

2.1.1 Approche Hartree-Fock

En 1928, Hartree a proposé un ensemble auto-cohérent d'équations, chaque équation est associée à un électron. Le concept est physiquement simple : chaque électron ne verra que le champ de répulsion électrostatique moyen créé par les autres électrons. Le potentiel de ce champ moyen créé sur un électron dont la coordonnée est $\mathbf{r}$, s'écrit[1] :

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} + \int \frac{n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} d\mathbf{r'} \tag{2.5}$$

Le premier terme représente le potentiel due aux noyaux, Z_α est le numéro atomique de noyau α. Le deuxième potentiel est associé à la densité moyenne $n(\mathbf{r})$. Chaque électron obéit l'équation de Schrödinger pour une particule :

$$\Big\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) \Big\} \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \tag{2.6}$$

La densité moyenne est maintenant définie à partir de N_e orbitales $\psi_j(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \tag{2.7}$$

où, dans l'état fondamental, la somme s'effectue sur les N_e plus basses orbitales.

Revenons maintenant sur la propriété d'indiscernabilité des fermions. Les électrons sont des fermions, ils doivent respecter le principe d'exclusion de Pauli. Cela signifie que leur fonction d'onde totale est antisymétrique par l'échange de deux électrons :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 ... \mathbf{r}_{N_e}) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 ... \mathbf{r}_{N_e}) \tag{2.8}$$

[1]Toutes les quantités sont en unités atomiques. Dans ce système d'unités, les valeurs de $\hbar$ (la constante de Planck), m (la masse d'électron), e (la charge d'électron) et $4\pi\epsilon_0$ (avec ϵ_0 est la permittivité du vide) sont égales à 1.

les $\mathbf{r}_i$ contiennent les indices de coordonnée et de spin. Pour conserver l'antisymétrie, les fermions ne peuvent pas être décrits comme complètement indépendants. Par conséquent même si l'hamiltonien du systèmes de N_e électrons est approché par une somme de termes monoélectronique, la fonction d'onde totale du système doit conserver les propriétés d'antisymétrie. Pour vérifier ces propriétés, il est nécessaire de contruire la fonction d'onde des fermions sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 ... \mathbf{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix}$$

Les spins $\psi_{j,s_j}(\mathbf{r})$ sont les fonctions propres de l'opérateur de Fock F. Si $\Psi(\mathbf{r})$ est l'état du système à N_e électrons, l'opérateur de Fock peut être décrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F\psi_{i,s_i}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i,s_i}(\mathbf{r}) + V_{ext}\psi_{i,s_i}(\mathbf{r}) + \sum_j^{N_e} \Big(\int \frac{|\psi_{j,s_j}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \psi_{i,s_i}(\mathbf{r}) \\ &\quad - \int \frac{\psi^*_{i,s_i}(\mathbf{r})\psi_{j,s_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \psi_{j,s_j}(\mathbf{r}) \Big) \end{aligned} \tag{2.9}$$

Les trois premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'interaction noyaux-électrons et l'interaction électrons-électrons. Le dernier terme représente l'énergie d'échange où * dénote un complexe conjugué. La densité moyenne est maintenant définie à partir de N_e spin-orbitales $\psi_{j,s_j}(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\psi_{j,s_j}(\mathbf{r})|^2 \tag{2.10}$$

Avec l'introduction de l'opérateur de Fock, l'énergie d'échange exacte est ajoutée dans l'énergie totale. En revanche, l'approche Hartree-Fock n'inclut aucun terme de corrélation électronique.

2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Thomas et Fermi ont donné une forme approchée de l'énergie cinétique et de l'interaction coulombienne électron-électron sous la forme de fonctionnelles de la densité d'un gas d'électron homogène de la densité $n(\mathbf{r})$.

Dans le cas général, la densité associée à la fonction d'onde de N électrons s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = N_e \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 ... \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 ... \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_N \tag{2.11}$$

L'énergie cinétique est écrite dans [74] come une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$:

$$T_e[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{(2/3)} \int n(\mathbf{r})^{(5/3)} d\mathbf{r} \tag{2.12}$$

L'interaction coulombienne est calculée à l'aide de l'approximation du champ moyen :

$$V_{e-e}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r'} \tag{2.13}$$

Les erreurs principales de la théorie de Thomas et Fermi sont due à l'expression inadéquate de l'énergie cinétique. Ce problème est résolu par les équations de Kohn-Sham que nous allons présenter ci-dessous.

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Premier théorème de Hohenberg et Kohn [75] : *Si $n(\boldsymbol{r})$ est la densité électronique d'un système dans l'état fondamental alors il existe un seul potentiel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ (à une constante près) qui peut réaliser $n(\boldsymbol{r})$. De même, pour un potentiel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ défini à une constante près, il existe une seule densité $n(\boldsymbol{r})$ associée.* Par conséquent, le nombre d'électrons, le potentiel extérieur, la fonction d'onde de l'état fondamental et les propriétés électroniques dépen-dent uniquement de la densité électronique de l'état fondamental.

L'énergie totale est décrite comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$:

$$E[n] \equiv T_e[n] + V_{e-e}[n] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.14}$$

Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : *La densité $n(\boldsymbol{r})$ associée à l'état fondamental d'un système de N particules est la densité qui donne l'énergie minimale.*

Quelle que soit la densité d'essai n', on a toujours $E[n'] \geq E_0$ avec E_0 est l'énergie de l'état fondamental

Approche de Kohn et Sham

Simplifier le problème par un système fictif : L'approche de Kohn et Sham [76] nous permet d'obtenir une approximation raisonable de la fonctionnelle T_e. Elle consiste à introduire un système fictif d'électrons indépendants, l'énergie d'un tel système est écrite :

$$E[\widetilde{n}] \equiv T_s[\widetilde{n}] + \int \widetilde{n}(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E \tag{2.15}$$

$\widetilde{n}$ est la densité électronique pour le système d'électrons indépendants. $T_s[\widetilde{n}]$ est l'énergie cinétique des électrons indépendants avec la densité $\widetilde{n}$.

D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la minimisation de l'énergie donne la densité et l'énergie dans l'état fondamental. On différencie l'énergie donnée dans 2.15 avec la condition que le nombre d'électrons soit constant : $\int \widetilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$,

$$\delta E[\widetilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}] = \int \delta\widetilde{n}(\mathbf{r})\Big\{V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\widetilde{n}(\mathbf{r})}T_s[\widetilde{n}(\mathbf{r})]\Big\}d\mathbf{r} \tag{2.16}$$

On obtient la densité exacte de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie.

Pour le cas d'un système d'électrons indépendants, la densité et l'énergie de l'état fondamental sont obtenues en calculant les valeurs propres ϵ_j et les fonctions propres $\psi_j(\mathbf{r})$ des équations mono-électroniques indépendants :

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) - \epsilon_\lambda)\psi_\lambda(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.17}$$

Les expressions pour l'énergie électronique et la densité électronique sont :

$$E = \sum_{\lambda=1}^{N_e} \epsilon_\lambda \tag{2.18}$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^{N_e} |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2 \tag{2.19}$$

Système réel On revient maintenant au problème du système réel. L'énergie dans l'équation 2.14 devient :

$$E[\widetilde{n}] \equiv T_s[\widetilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\int \frac{\widetilde{n}(\mathbf{r})\widetilde{n}(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}d\mathbf{r}d\mathbf{r'} + E_{XC}[\widetilde{n}(\mathbf{r})] + \int \widetilde{n}(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2.20}$$

$E_{XC}[\widetilde{n}]$ est nommé la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Ce terme contient la différence de l'énergie entre le système fictif sans corrélation et le système avec corrélation. Tous les difficultés dues aux effets multi-électroniques sont incorporées dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation. On différencie l'énergie donnée par la formule 2.20 avec la condition $\int \widetilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$:

$$\delta E[\widetilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r}] = \int \delta\widetilde{n}(\mathbf{r})\Big\{V_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\widetilde{n}(\mathbf{r})}T_s[\widetilde{n}(\mathbf{r})]\Big\}d\mathbf{r} \tag{2.21}$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}d\mathbf{r'} + V_{XC}(\mathbf{r}) \tag{2.22}$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\widetilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \widetilde{n}(\mathbf{r})} \tag{2.23}$$

La forme de l'équation 2.21 est identique à celle de l'équation 2.16 pour le système d'électrons indépendants dans le potentiel extérieur effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ au lieu de $V_{ext}(\mathbf{r})$. Par conséquent, la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie est obtenue grâce à l'équation :

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_\lambda)\psi_\lambda(\mathbf{r}) = 0 \tag{2.24}$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^{N_e} |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2 \tag{2.25}$$

Il apparait que l'équation 2.25 obtenue par l'approche de Kohn et Sham est similaire à l'équation 2.10 obtenue par l'approche Hartree-Fock. Cependant, il faut noter que dans l'approche Hartree-Fock la fonction d'onde du système est écrite comme un seul déterminant Slater et elle décrit l'état du système. Dans l'approche de Kohn et Sham, cette fonction d'onde est seulement un moyen pour développer la densité électronique. Par conséquent, les fonctions d'onde $\psi_j(\mathbf{r})$ et les valeurs propres ϵ_j dans la théorie de Kohn-Sham n'ont pas de signification physique sauf la relation entre $\psi_j(\mathbf{r})$ et la densité exacte n($\mathbf{r}$) donnée dans 2.25.

$V_{XC}(\mathbf{r})$ donné formellement par l'équation 2.23 est le potentiel d'échange et de corrélation, qui dépend de la densité électronique. Le système non-interagissant dans le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ a la même densité $n(\mathbf{r})$ que le système réel dans le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$. Les équations de 2.22 à 2.25, nommées les équations Kohn-Sham, sont les équations auto-cohérentes. On choisit une densité $n(\mathbf{r})$, calcule $V_{eff}(\mathbf{r})$, résout l'équation 2.24 et ensuite obtient une nouvelle $n(\mathbf{r})$. Cette valeur $n(\mathbf{r})$ est considérée comme la donnée d'entrée pour calculer de nouvelle fois $V_{eff}(\mathbf{r})$.

L'énergie électronique de l'état fondamental est calculée par :

$$E = \sum_{j=1} \epsilon_j + E_{XC}[n(\mathbf{r})] - \int V_{XC}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}d\mathbf{r}d\mathbf{r'} \tag{2.26}$$

La validité de la DFT pour l'état fondamental dépend de l'approche utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation. Avec les formules exactes de E_{XC}, tous les effets d'un système à plusieurs corps sont pris en compte. Dans la suite, nous présentons quelques expressions de la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui sont les plus utilisées.

Expression de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

Dans la plupart des systèmes, l'expression de $E_{XC}[n]$ n'est pas connue exactement. L'enjeu de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de trouver la meilleure approximation de cette fonctionnelle.

Approximation de la densité locale LDA La plus simple et en même temps la plus couramment utilisée est la fonctionnelle LDA (local density approximation). Elle néglige l'influence des variations de densité de charge autour de $\mathbf{r}$ sur le terme d'échange et de corrélation.

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc} n d\mathbf{r} \tag{2.27}$$

ε_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron, dans le cas d'un gaz d'électron de densité uniforme. Elle contient une partie principale, partie d'échange et une partie de corrélation : $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$. La partie d'échange est principale et calculée (en unité atomique) par :

$$\varepsilon_x = -\frac{0,458}{r_s} \tag{2.28}$$

où r_s est le rayon d'une sphère qui contient un électron, calculé par $(4\pi/3)r_s^3 = n^{-1}$ La partie de corrélation est estimée pour la première fois par Wigner [2] :

$$\varepsilon_c = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \tag{2.29}$$

Elle a été évaluée et paramétrée par Ceperly *et al.* [77] à partir des calculs Monte Carlo avec une précision de $\pm$ 1%.

Remarques

1. L'expression de la LDA exacte pour le gaz d'électrons homogène, est a priori valable pour les systèmes dont la densité varie peu. Cependant, cette méthode prédit en général correctement les énergies et densités dans de nombreux systèmes différents quelque soit leurs densités [78]. Les longueurs de liaison et les géométries de molécules et des solides calculées par la LDA sont en accord avec les valeurs expérimentales (à $\sim$ 1% près).

2. L'erreur sur l'énergie d'échange dans la LDA est inférieure à 10% [78]. La partie de corrélation qui est beaucoup plus faible, est en général sur-estimée jusqu'à un facteur

[2] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34, 678, (1938), reporté dans la revue de Kohn pour le prix Nobel

deux. Ces deux erreurs se compensent partiellement. En revanche, tous les propriétés associées à l'état excité ne sont pas traitées correctement, par exemple : le gap d'énergie, le spectre d'absorption... La LDA sous-estime le gap d'énergie de 30 à 50%.

Approximation au delà de la LDA Un nouveau type de fonctionnelles a ensuite été développé. Ces fonctionnelles portent le nom GGA (generalized gradient approximation) [79] et contiennent une fonctionnelle f qui décrit la variation de la densité ∇_n :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n, \nabla_n) dr \tag{2.30}$$

En ajoutant le gradient de la densité, la fonctionnelle GGA prend en compte des variations de la densité n en fonction de coordonnée $\mathbf{r}$.

L'approche hybride pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation est présentée par Becke en 1993 [80]. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride qui contient la moitié de l'énergie d'échange Hartree-Fock E_X et la moitié de l'énergie potentiel d'échange et de corrélation LDA U_{XC}^{LDA}. Cette théorie « moitié-moitié » donne de meilleurs résultats sur les énergies d'échange et de corrélation atomique par rapport à LDA mais encore loin des valeurs exactes. Un modèle semiempirique avec les paramètres qui décrivent la contribution de l'échange et de l'énergie potentiel d'échange et de corrélation a ensuite été proposé [80]. Ces deux paramètres sont déterminés par les données expérimentales et sont égaux à 0,332 et 0,575. L'énergie d'échange et de corrélation est donc calculée par :

$$E_{XC} = 0,332 E_X + 0,575 U_{XC}^{LDA} \tag{2.31}$$

Ces deux valeurs donne les bonnes énergies d'atomisation par rapport aux résultats expérimentaux mais pas de bonnes énergies d'échange et de corrélation. La fonctionnelle d'échange et de corrélation B3LYP suggérée par Stephens *et al.* [81] a donné la solution pour ce problème. Elle est obtenue par une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange B88 et de corrélation LYP et du terme d'échange Hartree-Fock.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0) E_X^{LDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1 - a_c) E_C^{VWN} \tag{2.32}$$

où E_X^{LDA} et E_C^{LDA} sont respectivement les parties d'échange et de corrélation de la fonctionnelle LDA, E_X^{HF} est l'énergie d'échange exacte Hartree-Fock, ΔE_X^{B88} est la correction (à LDA) de la fonctionnelle d'échange calculée par Becke [82], E_C^{LYP} est la partie de corrélation calculée par Lee *et al.* [83]. E_C^{VWN} est le terme qui représente la corrélation locale. La contribution de l'énergie d'échange Hartree-Fock est déterminée par le paramètre a_0. Le paramètre a_x contrôle la contribution de l'énérgie d'échange B88 et a_c

contrôle la contribution de l'énergie de corrélation LYP. Ces paramètres sont les trois paramètres semiempiriques déterminés à partir des résultats expérimentaux : a_0=0,2, a_x=0,72 et a_c=0,81 [84].

2.2 Code Aimpro

L'essentiel des calculs ont été réalisés à l'aide du code Aimpro [85, 86] développé en Grande Bretagne [3]. Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et nous avons utilisé plus précisement l'approximation LDA (voir paragraphe 2.1.2, p. 47).

Nous présentons l'essentiel du code Aimpro.

2.2.1 Fonctions de base Gaussienne

Les orbitales de Kohn-Sham $\psi_j(\mathbf{r})$ (p. 46) sont décomposées par l'ensemble des fonctions de base $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} c_{ji}\phi_i(\mathbf{r}) \tag{2.33}$$

c_{ji} sont des coefficients.

Dans le code Aimpro, deux types de base sont disponibles : des gausiennes non contractée et contractée.

Base non contractée

Dans ce cas, les fonctions de base s'écrivent :

$$\phi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha) = (x-R_{\alpha x})^{l_1}(y-R_{\alpha y})^{l_2}(z-R_{\alpha z})^{l_3}e^{-a_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)^2} \tag{2.34}$$

avec $\mathbf{R}_\alpha$ sont les positions des atomes. Les orbitales s, p, d correspondent à $l = \sum_i l_i$=0, 1, 2 ; les l_i entiers et ≥ 0. L'exposant a_i décide l'étendu spatiale de la fonction, une grande (petite) valeur correspond à une fonction plus localisée (plus étendue). Dans le code Aimpro, nous choisissons 4 exposants différents.

Pour $l = 0$, nous avons une combinaison (l_1, l_2, l_3)=(0, 0, 0), la fonction de base est : $e^{-a_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)^2}$. Pour $l = 1$, nous avons 3 combinaisons (l_1, l_2, l_3) possibles, les fonctions de base sont : $(x-R_{ix})e^{-a_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)^2}$, $(y-R_{iy})e^{-a_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)^2}$ et $(z-R_{iz})e^{-a_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)^2}$.

[3] University of Exeter, University of Newcastle upon Tyne, University of Sussex

Base contractée

Dans ce cas, chaque fonction de base est une combinaison de Gaussiennes :

$$\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) = \sum_i c_i e^{-a_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)^2} \tag{2.35}$$

La base contractée la plus utilisée dans le code Aimpro est la base C44G* qui contient 13 fonctions de base. « C » se signifie contractée, « 44 » signifie 2 combinaisons de 4 Gaussiennes, « * » dénote une fonction de polarisation.

Nous avons réalisé un test de sur le silicium cristallin en utilisant la base non contractée *ddpp* qui contient 28 fonctions de base et la base contractée C44G* pour les comparer. Nous avons obtenu un paramètre de maille de 10,20 u.a en utilisant la base *ddpp* et de 10,19 u.a en utilisant la base C44G*. Les bases contractées donnent le résultat similaire que la base *ddpp* avec le gain de temps.

2.2.2 Fonctions de Bloch

Supercellule

Nous étudions un solide avec une maille élémentaire définie par ses vecteurs $\mathbf{a}_i$ $\mathbf{a}_j$ $\mathbf{a}_k$, volume V_0 , contenant N_n atomes situant à $\mathbf{r}_\alpha$ ($\alpha = 1, \ldots, N_n$) de l'origine de la maille élémentaire. Les vecteurs de base du réseau reciproque $\mathbf{G}_i$ sont définis par [4] :

$$\mathbf{G}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i.(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \tag{2.36}$$

Une supercellule est définie par une transformation linéaire W avec les éléments réels W_{ij} appliquant sur $\mathbf{a}_i$:

$$\mathbf{A}_j = \sum_{i=1}^{3} W_{ij}\mathbf{a}_i \tag{2.37}$$

Une maille plus grande avec les vecteurs de maille A_j est une *supercellule* dont volume est égal à WV_0 avec $W = \det(W_{ij})$. Les vecteurs de réseau direct sont définis :

$$\mathbf{L}_n = \sum_j a_i \mathbf{A}_j \tag{2.38}$$

pour tous les entiers a_i.

[4] « × » dénote un produit vectoriel.

Théorème de Bloch

Les calculs dans un solide avec une périodicité dans les 3 dimensions nécessitent des fonctions de base de Bloch $B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$. Ces fonctions sont construites comme une somme sur les N_L vecteurs du réseau direct $\mathbf{L}_n$, où $n = 1 - 3$,

$$B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{\mathbf{L}_n} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{L}_n) e^{\mathrm{i}\mathbf{k}.\mathbf{L}_n} \tag{2.39}$$

avec $\mathbf{k}$ est la vecteur de l'espace reciproque. Ainsi construite, la fonction $B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$ satisfait le théorème de Bloch :

$$B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r} + \mathbf{L}_n) = e^{\mathrm{i}\mathbf{k}\mathbf{L}_n} B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) \tag{2.40}$$

Les orbitales Kohn-Sham $\psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont développées sur toutes les fonctions de base $B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r})$

$$\psi_{\lambda,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_{\lambda,\mathbf{k}i} B_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) \tag{2.41}$$

La densité électronique s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,j,\mathbf{k}} b_{ij}(\mathbf{k}) B^*_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \tag{2.42}$$

avec

$$b_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_\lambda f_{\mathbf{k}\lambda} (c_{\lambda,\mathbf{k}i})^* (c_{\lambda,\mathbf{k}j}) S_{\mathbf{k}i,\mathbf{k}j} \tag{2.43}$$

où $f_{\mathbf{k}\lambda}$: l'occupation de l'état λ pour la position $\mathbf{k}$ dans l'espace reciproque. Les fonctions de base pour le même $\mathbf{k}$ ne sont pas orthogonales, $S_{\mathbf{k}i,\mathbf{k}j}$ est la matrice de recouvrement entre eux.

Il existe dans chaque orbitale deux électrons de spins antisymétriques (α et β [5]). Dans un calcul appelé « restricted », l'occupation de chaque orbitale est égale à 2 pour un niveau rempli ou 0 pour un niveau inoccupé. Il existe aussi l'option spin polarisé : nous pouvons imposer les nombres d'électrons possédant le spin α ou β. L'occupation de chaque orbitale est égale à 1 ou 0. Le taux d'occupation peut être imposé par une fonction de type Fermi-Dirac ou Methpax. Avec cette option, chaque niveau peut avoir une occupation compris entre 0 et 1 pour un calcul avec les spins polarisés ; entre 0 et 2 pour un calcul avec les spins non polarisés. Il y a aussi une autre option de remplissage : métallique ou non métallique.

[5] ou spin up et spin down

2.2.3 Pseudo-potentiel

Dans les molécules et les solides, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons des couches internes (électrons de cœur) sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. Cette constatation est à la base de l'approche en pseudo-potentiels qui consiste à traiter le noyau et les électrons de cœur comme une seule entité (l'ion de cœur). Le potentiel nucléaire est remplacé par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel qui représente le potentiel nucléaire écranté par les électrons de cœur. Les détails sur le principe du pseudo-potentiel sont expliqués dans plusieur références [87, 88]. La transférabilité, qualité importante des pseudo-potentiels est assurée en considérant un nombre suffisant orbitales non occupées.

Lors de la construction d'un pseudo-potentiel, le point de départ est un calcul tous-électrons. Les paramètres du pseudo-potentiel sont optimisés afin de minimiser les différences entre les valeurs propres mais également du calcul tous électrons et du pseudo-atome. Il est important de remarquer que dans les calculs avec un pseudo-potentiel, la construction des fonctions d'onde des électrons de cœur est non physique ; seule les fonctions et énergies des niveaux de valence ont une signification physique.

Les pseudo-potentiels considérés dans cette thèse ont été calculés par Hartwigsen, Goedecker et Hutter [89]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA a été calculée par Perdew et Wang [90].

Correction du cœur non-linéaire

Revenons sur la DFT, l'énergie électronique est décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E[n] = T_s[n] + E_{Hartree}[n] + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[n] \tag{2.44}$$

On peut découpler la densité électronique en deux composants : la densité de cœur et la densité de valence telles que :

$$n(\mathbf{r}) = n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r}) \tag{2.45}$$

En utilisant l'approximation pseudo-potentiel, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est maintenant remplacé par le potentiel créé seulement par les électrons de valence. Tous les termes dans $E[n]$ sont linéaires par rapport à la densité excepté le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}[n_c + n_v] \neq E_{XC}[n_c] + E_{XC}[n_v] \tag{2.46}$$

Dans le cas où la densité de cœur et la densité de valence sont bien séparées spatialement, la densité $n = n_c$ dans la région de cœur et $n = n_v$ en dehors de cette région. L'énergie d'échange et de corrélation : $E_{XC}[n] = \int \epsilon_{XC} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ ne dépend que localement de la densité. Nous pouvons donc intégrer séparément dans la région de cœur et dans la région de valence. Puisque chaque densité est nulle en dehors de sa région, nous pouvons prolonger l'intégrale sur tout l'espace.

Dans les terres rares, les fonctions d'onde associées aux électrons $4f$ sont fortement localisées et il y a un recouvrement non-négligeable entre les fonctions d'onde des électrons $4f$ et celles des électrons $5s$ et $5p$. Dans l'approche pseudo-potentiel, les électrons $5s$ et $5p$ font partie des électrons de valence et les électrons $4f$, nommés électrons semi-cœur, sont assimilés à des électrons de cœur. Dans ce cas, nous devons prendre en compte le caractère non-linéaire de l'échange et de corrélation [91]. L'énergie d'échange et de corrélation associée aux électrons de valence s'écrit :

$$E_{XC}[n_v] = E_{XC}[n_c + n_v] - E_{XC}[n_c] \tag{2.47}$$

La densité de cœur reintervient dans le calcul. C'est une fonction qui varie très rapidement en dehors de la région de cœur, contrairement à la densité de valence qui varie très rapidement dans la région du cœur. Justement, en utilisant l'approche de pseudo-potentiel, nous voulons éliminer la variation rapide de la densité de valence dans la région du cœur.

Pour résoudre ce problème, on va adoucir la densité de cœur par une correction cœur non-linéaire $\mathbf{r}_{NLCC}$ en conservant la densité exacte pour $\mathbf{r} > \mathbf{r}_{NLCC}$. On choisit $\mathbf{r}_{NLCC}$ suffisamment petit pour décrire correctement la région de recouvrement entre le cœur et la valence, et en même temps le plus grand possible pour que la densité de cœur varie le moins possible.

2.2.4 Processus auto-cohérent

Nous avons montré que les équations Kohn-Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente (partie 2.1.2, p. 46).

$$\begin{array}{ccc} n(\mathbf{r}) & \Rightarrow & V_{eff}(\mathbf{r}) \\ \Uparrow & & \Downarrow \\ \psi_{j=1\ldots N_e}(\mathbf{r}) & \Leftarrow & \psi_j(\mathbf{r}) \end{array}$$

Le processus auto-cohérent est terminé quand la variation de l'énergie de Hartree lors d'un cycle est inférieure ou égale à une certaine tolérance. La valeur par défaut dans le

code Aimpro dépend du type de calculs.

2.2.5 Optimisation de la structure atomique

Avant d'étudier les propriétés électroniques, il est nécessaire de déterminer la structure atomique la plus stable. Cela consiste à trouver la structure géométrique qui donne l'énergie totale (l'énergie des électrons et des noyaux) minimale en relaxant les positions atomiques et les paramètres de maille. Avec le code Aimpro, cette procédure se compose de deux étapes séparées : *i* la relaxation des positions des atomes dans une supercellule avec des dimensions fixées ; *ii* l'optimisation du paramètre de maille à positions atomiques fixées. Cette procédure est répétée jusqu'à convergence de la géométrie.

Relaxation des positions - Forces de Hellmann-Feynman

Nous commençons par l'optimisation des positions des atomes en utilisant l'algorithme de gradient conjugué. Le paramètre de maille initial est en général le paramètre expérimental. La première étape est de déterminer l'énergie et les forces agissant sur les atomes. L'énergie totale E est obtenue une fois que le processus auto-cohérent est terminé. La force $\mathbf{F}_a$ agissant sur l'atome a se déduit de l'énergie E en la dérivant par rapport à la position de l'atome : $-\nabla_a E$. Dans le code Aimpro, ce gradient est calculé à partir du théorème Hellmann-Feynman :

$$\frac{\partial E}{\partial l} = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H}{\partial l} \middle| \Psi \right\rangle \tag{2.48}$$

l est un paramètre correspondant à une des trois coordonnées. Dans une configuration quelconque, les forces agissant sur tous les atomes sont calculées. Chaque atome est ensuite bougé dans la direction de la force agissant sur lui. La relaxation sera terminée quand le maximum de changement de position de tous les atomes est plus petit que 10^{-4} a.u et le changement d'énergie totale est plus petit que 10^{-5} hartree.

Optimisation de paramètre de maille

Le code Aimpro utilise l'algorithme du simplex pour optimiser les paramètres de maille. Un ensemble d'inégalités linéaires définit un polyèdre [fig. 2.1] dans l'espace à 3 dimensions sur les paramètres de maille. L'idée de l'algorithme consiste à partir d'un sommet quelconque du polyèdre, à chaque itération, d'aller à un sommet adjacent s'il est possible d'en trouver une meilleure valeur qui donne l'énergie minimale. S'il n'y en a pas, l'algorithme s'arrête en concluant que le sommet courant est optimal.

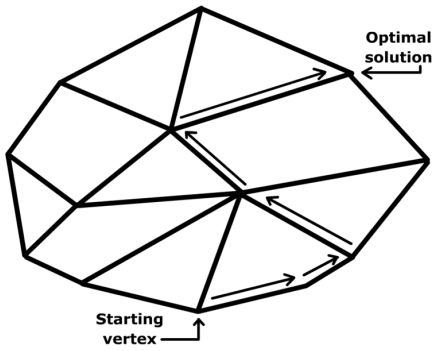


FIG. 2.1: Exemple d'un polyèdre considéré dans un processus de simplex.

2.3 Calculs d'observables

2.3.1 Module de compression

Le module de compression d'une matière est la résistance de la matière contre une compression uniforme. Le module de compression B est défini par :

$$B = -V\frac{\partial P}{\partial V} \tag{2.49}$$

avec P est la pression, V est le volume, $\frac{\partial P}{\partial V}$ est la dérivée partielle de la pression par rapport au volume. L'inverse du module de compression donne la compressibilité de la matière. B_0 est le module de compression lorsque la pression P tend vers 0.

Nous pouvons calculer le module de compression B_0 en utilisant l'équation d'état de Murnaghan qui décrit la relation entre l'énergie E de la supercellule et le volume associé V sous la forme :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'}\Big(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0'-1} + 1\Big) - \frac{B_0 V_0}{B_0'-1} \tag{2.50}$$

où V_0 et E_0 sont respectivement le volume et l'énergie à l'équilibre de la supercellule. B_0' est la dérivée première du module de compression par rapport à la pression :

$$B_0' = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_{P=0} \tag{2.51}$$

En pratique, nous calculons les énergies E pour un certain nombre de volumes V et ensuite on ajuste ces points $E(V)$ par l'équation Murnaghan pour obtenir les valeurs de B_0 et de B_0'.

2.3.2 Énergie de formation

L'énergie de formation, E_f, d'un défaut se calcule comme [92] :

$$E^f = E - \sum n_i \mu_i + qE_F \tag{2.52}$$

où E est l'énergie totale de la supercellule qui contient le défaut, n_i est le nombre d'atomes de l'espèce i, μ_i est le potentiel chimique des atomes de l'espèce i, q est la charge nette de la supercellule et E_F est l'énergie de Fermi.

Dans le système de ng-Si dans une matrice de SiO_2, les potentiels chimiques μ_{Si} et μ_O satisfont la condition : $\mu_{Si} + 2\mu_O = \mu_{SiO_2}$. μ_{SiO_2} est l'énergie d'une molécule SiO_2 dans SiO_2 β-cristobalite. Les potentiels chimiques sont calculés comme ceci :

$$\mu_{Si} = \mu_{Si}^{bulk} - \frac{1}{2}H_f + \frac{\Delta\mu}{2} \tag{2.53}$$

$$2\mu_O = \mu_{O_2}^{triplet} - \frac{1}{2}H_f - \frac{\Delta\mu}{2} \tag{2.54}$$

avec $\Delta\mu$ est égal à H_f, 0, et $-H_f$ pour les systèmes en excès de silicium, stœchiométrique et en excès de oxygène, respectivement. μ_{Si}^{bulk} est l'énergie d'un atome Si dans le silicium massif, $\mu_{O_2}^{triplet}$ est l'énergie d'une molécule d'oxygène dans l'état triplet.

H_f est la chaleur de formation de SiO_2, elle est définie comme le changement de l'enthalpie quand une mole de SiO_2 est créé à partir de silicium massif et d'une molécule d'oxygène. H_f est calculée par la différence entre l'énergie d'une molécule SiO_2 et la somme des énergies d'un atome Si et celle de deux atomes O dans leur états standards.

$$H_f = \mu_{O_2} + \mu_{Si}^{bulk} - \mu_{SiO_2} \tag{2.55}$$

Pour le SiO_2 β-cristobalite, nous avons calculé la chaleur de formation $H_f = 9{,}26$ eV, cette valeur est très proche de la valeur expérimentale 9,16 eV [93].

Les nanograins de silicium sont fabriqués à partir de films SiO_x riche en atomes de silicium [44], les systèmes ng-Si/SiO_2 sont donc en excès de silicium. Les potentiels chimiques utilisés sont : $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{bulk}$ et $2\mu_O = \mu_{O_2}^{triplet} - H_f$

2.3.3 Niveau électronique d'un défaut dans un semiconducteur

Lors de la présence d'une impureté dans un semiconducteur, des niveaux électroniques dus à cette impureté sont introduits dans la bande interdite du semiconducteur. La présence des niveaux d'impuretés peu profonds pourra facilement modifier les propriétés

électroniques du semiconducteur. Regardons maintenant le semiconducteur le plus utilisé, Si. Deux types d'impureté peuvent être introduits dans le silicium : le phosphore P (valence 5) ou le bore B (valence 3). L'atome P est substitué à un atome Si (valence 4), 4 électrons de l'atome P se combinent aux électrons voisins de Si pour former les liaisons covalentes. Le cinquième électron du P ne participe pas à une liaison covalente et est moins lié, l'atome P sera facilement ionisé. En terme de structure de bandes, le cinquième électron du P est situé dans un niveau dans la bande interdite de Si. Lors d'une excitation thermique, l'atome P peut donner cet électron de conduction au réseau. L'impureté P est donc nommé *donneur* et le niveau associé au donneur P est le niveau donneur E_D. Ce niveau donneur se situe à 44 meV en dessous de la bande de conduction [94]. Grâce à cette impureté, l'énergie nécessaire pour exciter un électron vers la bande de conduction n'est que 44 meV alors que le gap d'énergie dans le silicium est de 1,17 eV. Le deuxième type d'impureté (B) est un accepteur car il n'a que 3 électrons de valence. L'accepteur B fait apparaitre un niveau accepteur dans la dans interdite qui se situe à 46 meV au dessus de la bande de valence. Ce niveau peut accepter un électron lors d'une excitation de 46 meV.

Nous avons vu que les avantages des impuretés sont liés aux leurs niveaux dans la bande interdite. Pour cette raison, il est important de localiser précisement les positions de ces niveaux. Ces niveaux sont mesurés expérimentalement par des spectres DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy).

Nous cherchons à calculer ces niveaux avec la DFT à l'aide du code Aimpro. À savoir que la LDA en général sous-estime le gap d'énergie de 30-50%, les niveaux liés aux impuretés calculés avec l'approche DFT-LDA ne sont donc pas corrects. La différence énergétique entre les niveaux donneurs et le minimum de la bande de conduction est sous-estimée, la même conclusion avec la différence énergétique entre les niveaux accepteurs et le maximum de valence.

Afin de réduire les erreurs due aux calculs DFT-LDA, nous avons utilisé la méthode « bulk marker » [95,96]. L'objectif est de localiser les niveaux donneurs notés $E(0/+)$ et les niveaux accepteurs notés $E(-/0)$ par rapport au maximum de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction respectivement. La différence d'énergie du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction est estimée avec la fonctionnelle B3LYP.

Le niveau électronique $E_D(-/0)$ d'un défaut D est calculé à partir de la différence de l'énergie totale de l'état de charge -1 et l'état neutre : $E_D(-/0) = E_D(-) - E_D(0)$.

$E_D(-)$ et $E_D(0)$ sont respectivement les énergies totales de la supercellule contenant le défaut D à l'état de charge -1 et à l'état neutre. On note $E_B(-)$ et $E_B(0)$ qui correspondent à l'état de charge -1 et l'état neutre dans le cas de la supercellule sans défaut (bulk). Le niveau du défaut est comparé au minimum de la bande de conduction E_C :

$$E_D(-/0) = \Big(E_D(-) - E_B(-)\Big) - \Big(E_D(0) - E_B(0)\Big) + E_C \tag{2.56}$$

Avec la même méthode, le niveau électrique $E(+/0)$ d'un défaut est calculé à partir de la différence de l'énergie totale de l'état de charge +1 et l'état neutre :

$$E_D(0/+) = \Big(E_D(0) - E_B(0)\Big) - \Big(E_D(+) - E_B(+)\Big) + E_V \tag{2.57}$$

où $E_D(+)$ est l'énergie totale de la supercellule avec défaut D à l'état de charge +1, $E_B(+)$ est l'énergie totale de la supercellule sans défaut à l'état de charge +1, E_V est le maximum de la bande de valence du système sans défaut.

Les positions des niveaux électriques d'un défaut par rapport aux valeurs E_V, E_C sont correctes puisque l'on compare les énergies totales des supercellules de même charge nette. Les erreurs dues aux supercellules chargées sont en fait au moins partiellement annulées. Cette méthode exige que les systèmes avec défaut et sans défaut soient traités dans des supercellules de même taille avec la même base. Cette méthode est utilisée pour calculer les niveaux donneurs pour les défauts chalcogène (S, Se, Te) dans Si et les résultats sont conformes aux mesures expérimentales (à 0,1 eV près) [95]. Les niveaux accepteurs de défauts oxygène dans le germanium sont également calculés avec cette méthode et les résultats sont comparables aux mesures expérimentales (à moins de 0,2 eV près) [95].

2.3.4 Spectre d'absorption

Un matériau peut émettre de la lumière de différentes façons : la photoluminescence (PL), l'électroluminescence, la cathodoluminescence... Le point commun est de créer des excitons (paires électron-trou) par différents moyens (photons, courants électriques, faisceaux d'électrons). Supposons, que nous voulons avoir de la luminescence en excitant le système par une source laser. Les propriétés de PL du système vont dépendre fortement de ses propriétés d'absorption, c'est-à-dire de la gamme d'énergie absorbée, l'intensité d'absorption qui est proportionnelle au coeffcient d'absorption. Par conséquent, il est intéressant d'étudier les spectres d'absorption. Expérimentalement, les coefficients d'absorption sont obtenus par des spectres de transmission optique ou d'ellipsométrie .

Au cours de ce travail, nous calculons l'absorption EELS (Electronic energy loss spectroscopy) à l'aide du code Aimpro. Les spectres d'absorption sont simulés par le calcul de -Im($\varepsilon(E)^{-1}$) où ε est la fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ et E est l'énergie absorbée [97]. La partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique est calculée dans l'approximation dipôlaire à grande longueur d'onde. La partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique est obtenue par la transformation Kramers-Kronig. Les spectres EELS sont élargis en forme à l'aide de fonctions Lorentziennes.

Nous calculons pour une longueur d'onde λ le coefficient d'absorption α à partir de la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique et l'indice de refraction n grâce à la relation $\alpha = \dfrac{2\pi\varepsilon_2}{n\lambda}$. La section efficace d'absorption correspondant à cette longueur d'onde se calcule à l'aide de l'expression $\sigma = \dfrac{\alpha}{N}$ où N est la concentration d'élements absorbants (grains, atomes, défauts ...).

2.3.5 Déplacement de Stokes

Le déplacement de Stokes ΔE_{SS} est la différence énergétique entre la position du pic d'absorption et celle du pic de luminescence. Ce déplacement est lié au caractère indirect de la transition. À partir de cette définition, le déplacement de Stokes s'écrit :

$$\Delta E_{SS} = E_{abs} - E_{emi} = (E_2 - E_1) - (E_3 - E_4) \tag{2.58}$$

où E_{abs} est l'énergie d'absorption et E_{emi} est l'énergie d'émission.

Nous présentons dans la figure 2.2 un diagramme des surfaces d'énergie dans l'état fondamental (GS), l'état excité singulet (S) et triplet (T) d'un agrégat de silicium.

Comme on ne peut calculer l'énergie de l'état singulet dans le cadre de la DFT et on peut calculer seulement l'énergie de l'état triplet, nous évaluons le déplacement de Stokes en calculant le déplacement Frank-Cordon ΔE_{FC}. En particulier, dans les agrégats de silicium, la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet ΔE_{ST} calculé est de l'ordre de quelques meV. Nous assimilons donc la valeur du ΔE_{FC} au déplacement de Stokes des agrégats de Si. Le calcul ΔE_{FC} demande 4 étapes :

- D'abord, l'état fondamental est déterminé en minimisant l'énergie totale par rapport à des positions atomiques. L'énergie totale de l'état fondamental est E_1.
- Après, on crée une paire électron-trou, l'électron est excité à l'état triplet. Nous calculons l'énergie totale E_2' de l'état excité dans la configuration atomique de l'état fondamental.

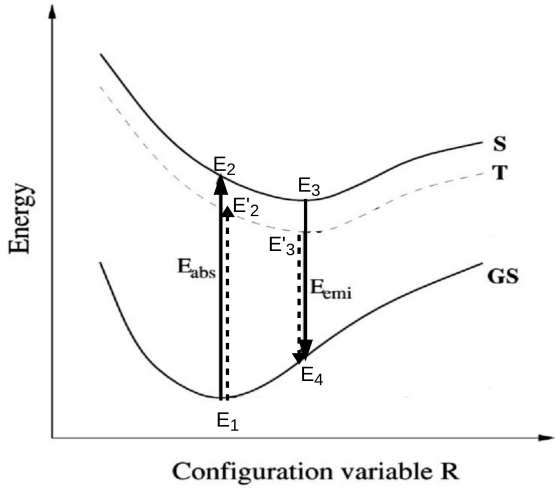


FIG. 2.2: Diagramme des surfaces d'énergie dans l'état fondamental (GS), l'état excité singulet (S) et triplet (T) d'un agrégat de silicium [19].

- Ensuite, le système est relaxé dans la surface d'énergie de l'état excité triplet. L'énergie totale de l'état excité dans la configuration atomique de l'état excité est E'_3.
- Enfin, nous calculons l'énergie totale E_4 de l'état fondamental dans la géométrie de l'état excité.

Le déplacement Frank-Cordon ΔE_{FC} se calcule ainsi :

$$\Delta E_{FC} = (E'_2 - E_1) - (E'_3 - E_4) \tag{2.59}$$

2.4 Critères

2.4.1 Échantillonnage en points k

Comme nous avons vu en p. 51, les fonctions d'onde monoélectroniques peuvent être décrites par des fonctions de Bloch. Dans le cadre de conditions aux limites, il faut normalement résoudre les équations Kohn-Sham associées en chaque point k de la première zone de Brillouin.

On transforme une intégration en une quadratur à partir d'un échantillonage de points k. Le nombre de points k dans chacune des 3 dimensions de l'espace réciproque sont $n_{k_a^*}$, $n_{k_b^*}$ et $n_{k_c^*}$. Monkhorst et Pack [98] proposent que l'échantillonage de la zone de Brillouin soit réalisé de sorte que $n_{k_a^*}$, $n_{k_b^*}$, $n_{k_c^*}$ soit proportionnel à $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c}$ respecti-

vement. Pour des supercellules cubiques ($a = b = c$), nous choisissons le même nombre de points k dans 3 dimensions de l'espace réciproque. Nous avons vérifié la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour choisir un nombre pertinent pour chaque taille de supercellule.

2.4.2 Bases utilisées pour les calculs périodiques

Au cours de cette thèse, des bases contractées C44G* optimisées sur le matériau α-quartz sont utilisées pour décrire les électrons de valence des atomes Si et O. Ces bases sont optimisées pour une supercellule de α-quartz chargée négativement (-2) qui contient 3 atomes Si et 6 atomes O. Les bases C44G* contiennent 2 combinaisons de 4 gausiennes qui décrivent les orbitales s et p et une fonction de polarisation qui décrit l'orbitale d. Pour l'atome Er, nous avons utilisé une base non contractée ddff optimisée pour le système ErN [99]. Les valeurs des coefficients et des exposants sont disponibles sur le site d'Aimpro [6]. Nous avons testé ces bases sur le silicium cristallin, sur l'oxyde d'erbium et sur différentes matrices de silice. Voici les résultats :

- Pour le silicium cristallin (Fd3m), le paramètre de maille est évalué à 5,27 Å, 3% inférieur à la valeur expérimentale du Si massif (a=5,43 Å). La distance Si-Si entre les premiers voisins est égale à 2,28 Å par rapport à la valeur 2,35 Å mesurée dans Si massif. La valeur du module de compression B_0 est égal à 123,7 GPa par rapport à la valeur expérimentale de 100 GPa [93].

  Nous avons calculé la structure de bandes du silicium massif (figure 2.3 à gauche). Nous pouvons comparer cette structure avec celles obtenues par les mesures photoémission et par des calculs GW (à droite). Les bandes de valences de la structure calculée dans l'approche LDA avec le code Aimpro est cohérente avec les structures obtenues expérimentalement ou théoriquement par des calculs GW. En revanche, les bandes de conduction calculées au niveau LDA sont déplacées vers les plus basses énergies ce qui crée une sous-estimation de la largeur de la bande interdite. Nous avons obtenu un gap d'énergie de 0,64 eV, 50% inférieur à la valeur expérimentale de 1,17 eV [93]. Ce résultat peut se comprendre dans le cadre de la LDA.
- Pour la β-cristobalite SiO_2 (Fd3m), le paramètre de maille optimisé est égal à 7,35 Å, 2,6% plus élevé que la valeur expérimentale (a=7,16 Å). Ce résultat a été obtenu par Th Demuth *et al.* [100] en utilisant le code VASP. Nous avons

[6] http ://aimpro.ncl.ac.uk/restricted/

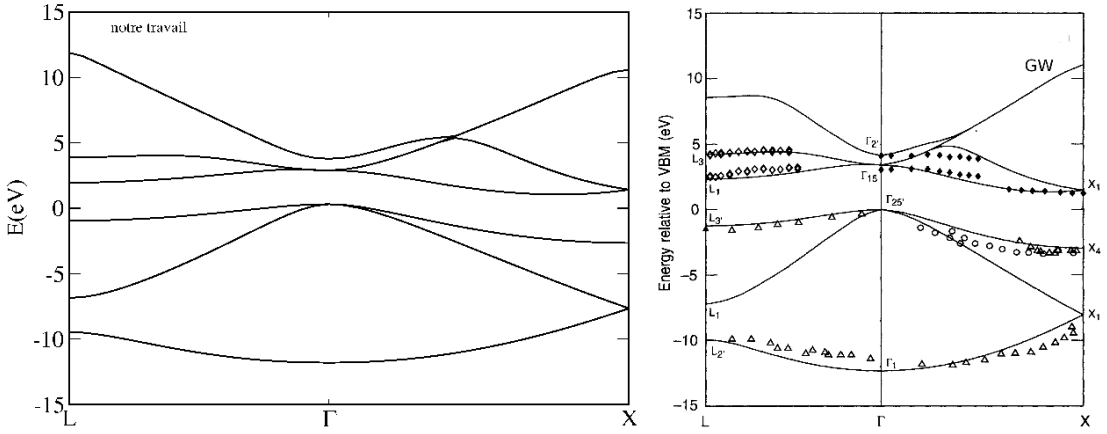


FIG. 2.3: Structure de bandes du silicium massif (à gauche (notre travail), à droite (valeurs de la littérature [20] : les symboles sont les valeurs expérimentales par des spectres photoémission, la courbe solide est le résultat obtenu par le calcul GW)).

aussi calculé le module de compression de la β-cristobalite, B_0=159 GPa, cette valeur théorique est comparable au résultat de Th Demuth *et al.* [100] de 128,6 GPa obtenu en utilisant des calculs de type LDA. La chaleur de formation calculée à l'aide de l'équation 2.55 (p. 56), est égale à 9,26 eV. Cette valeur est similaire à la valeur expérimentale de 9,16 eV [93].

- Pour le α-quartz SiO_2 ($P3_221$) hexagonal, les paramètres de maille a et c d'une cellule hexagonale optimisés sont égaux à 4,81 Å et 5,33 Å. Les valeurs expérimentales sont 4,90 Å et 5,33 Å [93]. Le module de compression calculé est égal à 38,5 GPa, comparable aux valeurs expérimentales de 34-37 GPa [101, 102].
- Pour la β-tridymite SiO_2 ($P6_3/mmc$) hexagonale, les paramètres de maille a et c optimisés sont égaux à 5,20 Å et 8,48 Å, environ 3% plus grands que les valeurs expérimentales. Ces résultats sont en accord avec ceux théoriques obtenus par Th Demuth *et al.* [100]. Le module de compression calculé est égal à 159 GPa, comparable avec la valeur 139,59 GPa obtenue par Th Demuth *et al.* [100].
- Pour Er_2O_3 cubique (I_a3), le paramètre de maille optimisé est égal à 10,3 Å, inférieur à la valeur expérimentale de 2,3%. Le module de compression calculé est égal à 176,6 GPa, similaire à la valeur expérimentale de 183 GPa [93].

2.5 Code Crystal

2.5.1 Pourquoi utiliser le code Crystal ?

Comme nous le savons, une des limitations importantes des calculs DFT-LDA est la sous-estimation de gap d'énergie. Pour surmonter ce problème, la solution simple et efficace est de corriger le gap par le calcul utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation hybrid B3LYP. Cette méthode donne les valeurs comparables avec les résultats expérimentaux pour les semiconducteurs à grand gap ($\sim$ 3 eV) ou les isolants [103]. Cette approche est disponible dans le code Crystal [104].

2.5.2 Base gaussienne

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé les calculs avec la fonctionnelle B3LYP sur les agrégats. Nous considérons des bases Gaussiennes des orbitales moléculaires pour tous les électrons, c'est-à-dire les électrons de cœur aussi bien que les électrons de valence. Pour les atomes de silicium nous choisissons la base 66-21G* optimisée par Nada *et al.* [105]. Nous utilisons la base 6-31G* pour les atomes d'oxygène et la base 31G* pour les atomes d'hydrogène [106]. Le critère pour la convergence du cycle auto-cohérent sur l'énergie totale est de 10^{-6} ha.

Nous avons testé ces bases sur le silicium massif et sur la β-cristobalite. Pour la β-cristobalite SiO_2, le paramètre de maille optimisé avec la fontionnelle B3LYP est égal à 7,47 Å, 4,3% plus élevé que la valeur expérimentale. Pour le silicium massif, le paramètre de maille optimisé avec la fontionnelle B3LYP est égal à 5,42 Å, comparable à la valeur expérimentale du Si massif (5,43 Å).

Chapitre 3

Nanograins de silicium dans une matrice de silice

Les matériaux à base de silice contenant des nanograins de silicium (ng-Si) émettent de la luminescence entre les longueurs d'onde 400 et 800 nm lorsqu'ils sont excités avec un laser de 488 nm. Dans le chapitre 1, nous avons passé en revue des propriétés de luminescence qui sont influencées par la taille du nanograin et par les défauts à l'interface entre le nanograin (ng-Si) et la matrice (SiO_2). Dans le présent chapitre, nous présentons nos travaux théoriques réalisés sur ces matériaux. L'influence de la densité des nanograins, de la taille des nanograins, des défauts à l'interface ng-Si/SiO_2 et de la forme cristalline de la matrice SiO_2 (β-cristobalite, α-quartz et β-tridymite) sur les propriétés électroniques et d'absorption de ces matériaux est ainsi étudiée.

3.1 Modèles

Dans cette section, nous choisissons de présenter l'ensemble des modèles atomiques étudiés dans ce chapitre. Tout d'abord, nous allons voir les supercellules simulant un nanograin immergé dans SiO_2. Ensuite, nous verrons comment à partir de la géométrie des nanograins dans les supercellules, nous construisons des agrégats isolés de silicium. Les figures des structures atomiques relaxées suivant la procédure 2.2.5 (p. 54), sont présentées sur les pages 66, 67, 68, 69 et 71.

3.1.1 Nanograins dans SiO_2 β-cristobalite

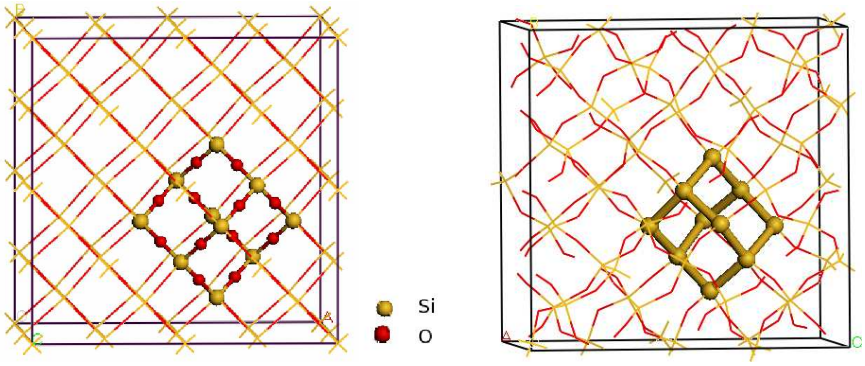
Notre choix concernant la matrice s'arrête dans un premier temps sur la β-cristobalite (groupe d'espace Fd3m). C'est en effet la forme cristalline la plus proche géométriquement de la silice amorphe [26] observée expérimentalement dans des composites Si/SiO_2. De plus, l'interface entre le nanograin de silicium et la β-cristobalite se révèle assez simple à construire dans la mesure où le silicium cristallin et la β-cristobalite cristallisent tous les deux dans un réseau cubique à faces centrées.

Modèles Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3)

Pour ce premier modèle, le point de départ est une supercellule de β-cristobalite obtenue par doublement dans les 3 directions cristallographiques de la maille conventionnelle. Ainsi, la supercellule contient 8 mailles cubiques de β-cristobalite et le paramètre de maille est fixé initialement à la valeur expérimentale de 2*7,16 Å soit 14,32 Å. Notons que la notation (2x2x2) est utilisée pour repérer la taille de ce type de supercellule. Nous enlevons ensuite 12 atomes d'oxygène proches voisins pour créer une zone riche en silicium et de façon à ce que le nanograin ainsi formé ressemble le plus possible à une sphère. Sur la figure 3.1a de la supercellule (2x2x2), les 12 atomes d'oxygène enlevés sont les boules rouges. Ainsi nous modélisons à l'intérieur de la supercellule un nanograin noté **Si_{10}(2x2x2)** [fig. 3.1b] contenant 10 atomes de Si. Notons que les atomes Si sont considérés comme appartenant au nanograin lorsqu'ils ont au moins une liaison Si-Si avec un proche voisin. Le diamètre initial du nanograin est alors d'environ 7 Å. Cette supercellule contient finalement 64 atomes Si et 116 atomes O. La densité de nanograins est évaluée à $3,84.10^{20}$ cm^{-3}.

Pour le modèle Si_{10}(3x3x3), nous partons d'une supercellule (3x3x3) contenant 27 mailles cubiques de β-cristobalite. De la même façon que pour le Si_{10}(2x2x2), nous construisons une zone riche en silicium que nous appelons nanograin **Si_{10}(3x3x3)** contenant 10 atomes de Si [fig. 3.1.1]. Cette supercellule contient au final 216 atomes Si et 620 atomes O et la densité de nanograins est alors de $1,12.10^{20}$ cm^{-3}. Les deux densités utilisées sont comparables à celles d'expériences qui sont typiquement de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} [24].

Ce nanograin Si_{10} immergé dans deux supercellules de taille croissante va nous permettre d'étudier par la suite l'influence de la densité de nanograins sur la stabilité des matériaux et sur les propriétés d'absorption des matériaux ng-Si/SiO_2.



(a) (b)

FIG. 3.1: (a) La supercellule (2x2x2) de β-cristobalite, (b) Le nanograin Si_{10}(2x2x2) relaxé. Les atomes O à enlever sont représentés sous forme de boules en rouge (couleur foncé) et les atomes Si du nanograin sont représentés sous forme de boules en jaune (couleur clair).

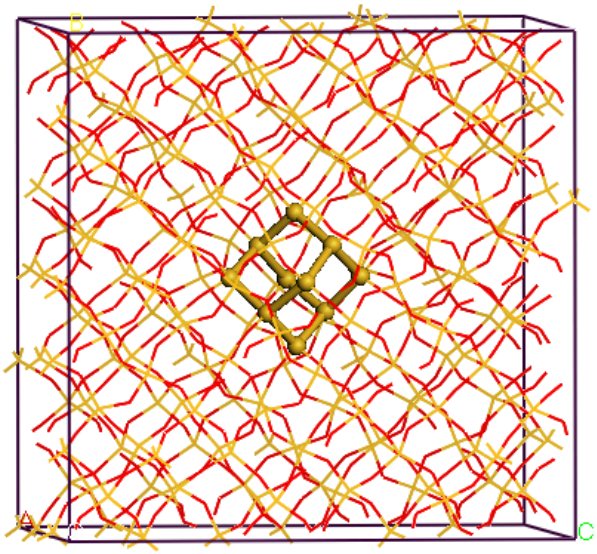


FIG. 3.2: Structure atomique relaxée du nanograin Si_{10}(3x3x3). Les atomes Si des nanograins sont représentés par des boules.

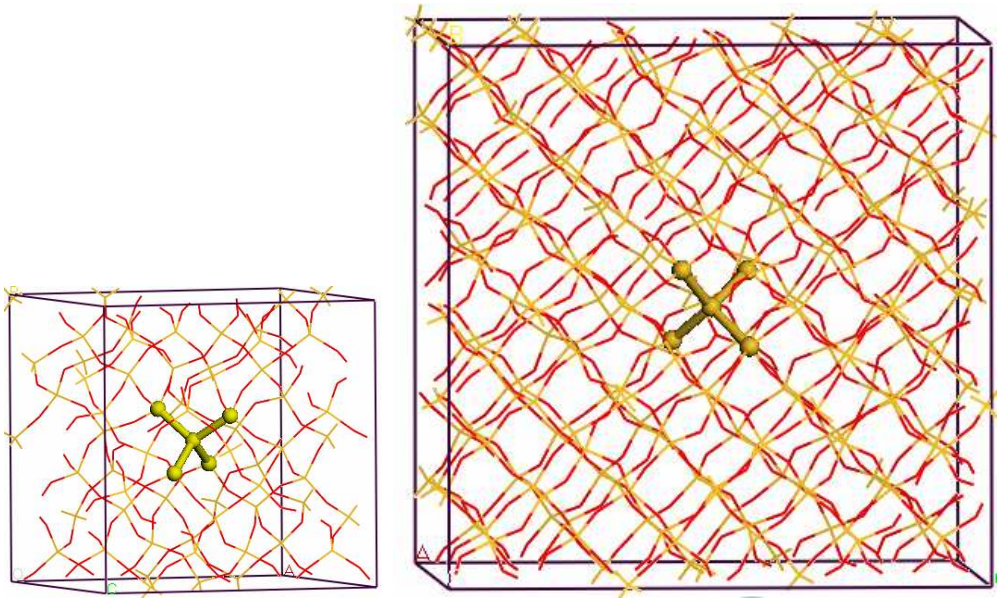
Modèles Si_5(2x2x2), Si_5(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3)

En procédant de la même manière que dans la partie précédente, nous proposons les nanograins **Si_5(2x2x2)** [fig. 3.3a], **Si_5(3x3x3)** [fig. 3.3b] et **Si_{35}(3x3x3)** [fig. 3.4]. Nous présentons dans le tableau 3.1 le nombre d'atomes d'oxygène enlevés (n_O^{enleve}) et le nombre d'atomes n_{Si} et n_O restant dans chaque supercellule.

TAB. 3.1: Nombre d'atomes d'oxygène enlevés (n_O^{enleve}), nombre d'atomes de silicium (n_{Si}) et d'oxygène (n_O) restant dans chaque supercellule, diamètre initial des nanograins, densité de nanograins.

ng-Si	n_O^{enleve}	n_{Si}	n_O	Diamètre initial	Densité de nanograins
Si_5(2x2x2)	4	64	124	6 Å	$3,84.10^{20}$ cm^{-3}
Si_{10}(2x2x2)	12	64	116	7 Å	
Si_5(3x3x3)	4	216	428	6 Å	$1,12.10^{20}$ cm^{-3}
Si_{10}(3x3x3)	12	216	620	7 Å	
Si_{35}(3x3x3)	50	216	380	14 Å	

Avec les 5 modèles ainsi contruits, nous allons pouvoir étudier l'influence de la taille des nanograins pour deux densités de nanograins différentes.



(a) (b)

FIG. 3.3: Structure atomique relaxée : (a) du nanograin Si_5(2x2x2), (b) du nanograin Si_5(3x3x3). Les atomes Si des nanograins sont représentés par des boules.

Modèles $Si_{10}O$(2x2x2), Si_{11}=O(2x2x2) et $Si_{35}O_{12}$(3x3x3)

Pour les deux premiers modèles, le point de départ est la structure relaxée du nanograin Si_{10}(2x2x2). Afin d'introduire une liaison pontante Si-O-Si, nous ajoutons un atome O entre 2 atomes Si proches voisins de la surface du nanograin. En prenant

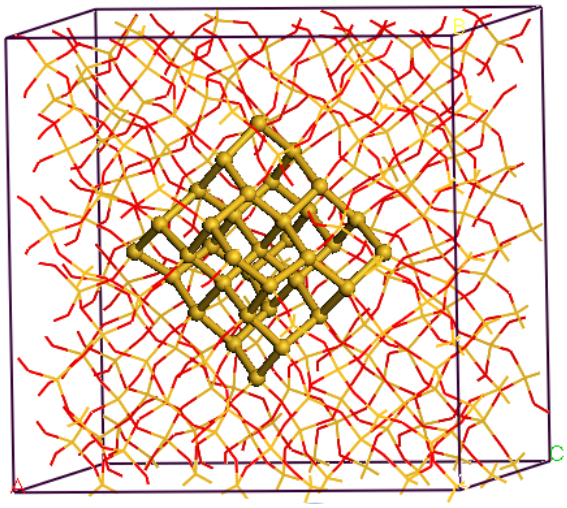


FIG. 3.4: Structure atomique relaxée du nanograin Si_{35}(3x3x3). Les atomes Si des nanograins sont représentés par des boules.

compte la symétrie du nanograin, toutes les positions possibles pour placer l'atome O. Le nanograin ainsi construit est noté **Si_{10}O(2x2x2)** [fig. 3.5a]. En suite, afin de modéliser un nanograin avec une double liaison à l'interface entre le nanograin et la matrice, nous avons ajouté une paire Si-O entre 2 atomes Si à la surface du nanograin Si_{10}(2x2x2). En prenant en compte la symétrie du nanograin, toutes les positions possibles pour placer Si-O sont équivalentes. Le nanograin ainsi construit est noté **Si_{11}=O(2x2x2)** [fig. 3.5b]. L'ajout d'une paire Si-O plutôt que la construction d'un défaut Si=O directement à la surface du nanograin Si_{10}(2x2x2) a fait l'objet de test préliminaire non détaillé ici.

Les calculs de type Monte Carlo réalisés par Hadjisavvas *et al.* [13] ont montré qu'un nanograin de 1,1 nm de diamètre est le plus stable lorsque 33% des liaisons à l'interface entre le nanograin et la matrice sont des liaisons pontantes. Nous proposons donc un nanograin qui contient un nombre de liaisons pontantes correspondant à ce pourcentage. À partir de la structure relaxée du modèle Si_{35}(3x3x3), nous ajoutons 12 atomes d'oxygène à la surface du nanograin, chaque atome d'oxygène se situe entre 2 atomes Si voisins. Le nanograin ainsi construit est nommé **$Si_{35}O_{12}$(3x3x3)** [fig. 3.5c].

Nous utilisons ces trois modèles pour étudier l'influence des défauts Si=O et Si-O-Si sur les propriétés électroniques des matériaux à base de nanograins.

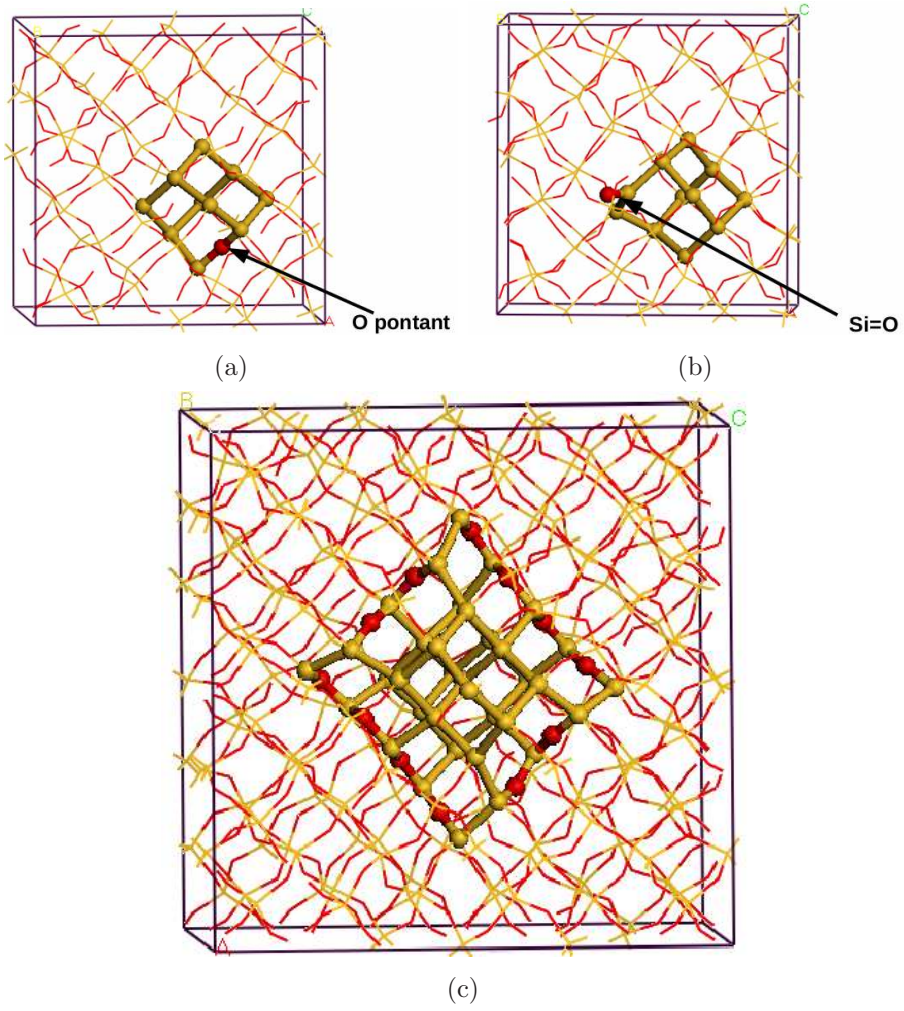


FIG. 3.5: Structure atomique relaxée : (a) du nanograin $Si_{10}O$(2x2x2), (b) du nanograin Si_{11}=O(2x2x2), (c) du nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3). Les atomes Si et O des nanograins sont représentés par des boules.

3.1.2 Nanograins dans une matrice de α-quartz et β-tridymite

Expérimentalement, on ne contrôle pas la phase cristalline de la matrice, il peut paraître intéressant d'étudier d'autres phases cristallines de la silice et étudier l'influence de cette phase sur les propriétés électroniques et d'absorption du nanograin. Le nanograin Si_{10}(2x2x2) dans la β-cristobalite peut être considéré comme un système suboxyde SiO_x avec $x = 1,81$. Nous proposons des nanograins dans la silice α-quartz ou β-tridymite qui présentent une stœchiométrie similaire.

Modèle Si_{17} dans SiO_2 α-quartz

Le SiO_2 α-quartz cristallise dans le système hexagonal et appartient au groupe d'espace $P3_221$. Les paramètres expérimentaux a et c de la maille hexagonale sont respectivement égaux à 4,8 Å et 5,3 Å. La maille hexagonale du α-quartz contient 3 atomes de silicium et 6 atomes d'oxygène. Pour éviter une interaction entre des nanograins, on peut construire une supercellule (4x4x4). Cette dernière contient cependant presque 600 atomes, ce qui augmente considérablement le temps de calculs. Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour la création d'une supercellule orthorhombique 3x2x3. La transformation des axes d'une maille hexagonale ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) à une maille orthorhombique ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$) est illustrée dans la figure 3.6. Cette supercellule orthorhombique de α-quartz 3x2x3 dont les dimensions sont 14,4 Å, 16,6 Å et 15,9 Å contient alors 18 mailles orthorhombiques, c'est-à-dire 108 atomes Si et 216 atomes O. Nous enlevons ensuite 16 atomes d'oxygène de la supercellule pour former une zone riche en silicium qui contient 17 atomes Si. On l'appellera nanograin $\mathbf{Si}_{17}$ [fig. 3.7a]. La supercellule obtenue contient 108 atomes de silicium et 200 atomes d'oxygène, la stœchiométrie x est évaluée à 1,85.

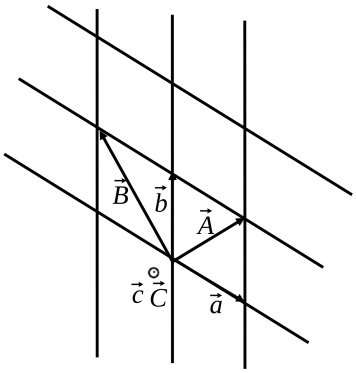


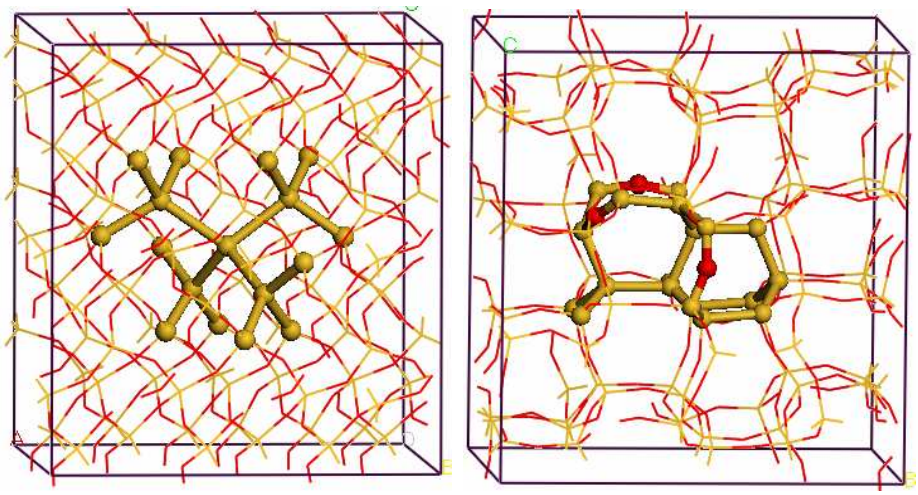
FIG. 3.6: La transformation des axes d'une maille hexagonale ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) à une maille orthorhombique ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$).

Modèle $Si_{19}O_3$ dans SiO_2 β-tridymite

Nous nous intéressons également à une autre forme cristalline de la silice : la β-tridymite. Rappelons que cette dernière a fait objet de recherches théoriques [9] présentées dans le chapitre 1. La β-tridymite considérée appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ (hexagonal). Pour les même raisons que dans le cas du α-quartz, nous avons créé une supercellule orthorhombique de β-tridymite 3x2x2 dont les dimensions

sont 15,6 Å, 18,0 Å et 16,9 Å. Nous avons ensuite enlevé 20 atomes d'oxygène de la supercellule pour former une zone riche en silicium qui contient 19 atomes Si. Le nanograin ainsi contruit est nommé $\mathbf{Si_{19}O_3}$ [fig. 3.7b] et il contient 3 atomes O à la surface. La supercellule obtenue contient 96 atomes de silicium et 172 atomes d'oxygène et la stœchiométrie x est évaluée à 1,79.

Les trois modèles Si_{10}(2x2x2), Si_{17} et $Si_{19}O_3$ qui présentent une stœchiométrie x similaire nous permettent d'étudier l'influence de la forme cristalline de la matrice SiO_2 sur les propriétés électroniques et d'absorption des nanograins.



(a) (b)

FIG. 3.7: Structure atomique relaxée : (a) du nanograin Si_{17} dans α-quartz, (b) du nanograin $Si_{19}O_3$ dans β-tridymite. Les atomes Si et O des nanograins sont représentés sous formes de boules).

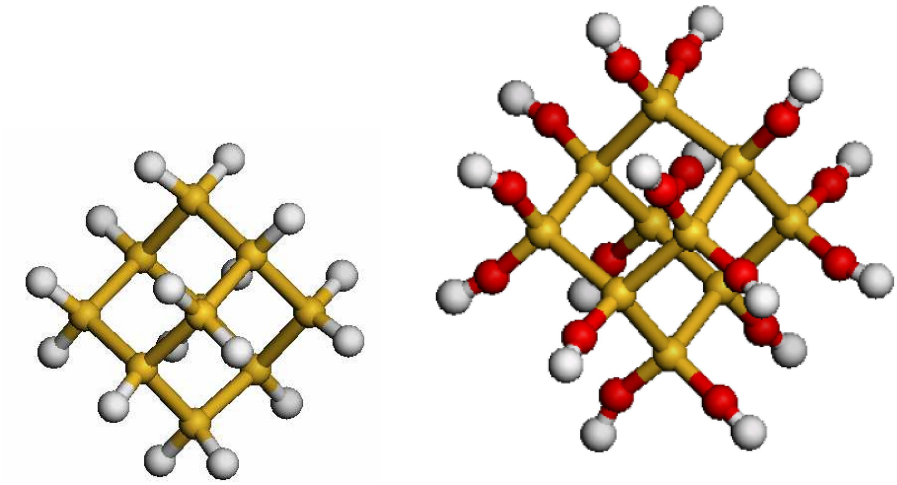
3.1.3 Agrégats de silicium

À partir des nanograins décrits dans les sections précédentes, nous construisons des nanograins isolés de silicium que l'on appellera par la suite *des agrégats*.

Agrégats de silicium hydrogénés

À partir de la structure géométrique relaxée du nanograin Si_{10}(2x2x2), nous extrayons les atomes Si des nanograins et saturons les liaisons pendantes à la surface par des atomes d'hydrogène. Chaque atome H se situe le long de liaisons Si-O existantes

dans la matrice. Les distances Si-H sont fixées à 1,5 Å [1]. On obtient l'agrégat $Si_{10}H_{16}$ [fig. 3.8a]. Nous procédons de même façon pour créer l'agrégat $Si_{35}H_{36}$ à partir de la structure relaxée du nanograin Si_{35}(3x3x3). C'est ce type d'agrégats utilisé dans les travaux de Luppi *et al.* [12] et Gatti *et al.* [57].



(a) (b)

FIG. 3.8: Agrégat $Si_{10}H_{16}$ (a) et $Si_{10}(OH)_{16}$ (b).

Agrégats de silicium hydroxylés

Les atomes Si des nanograins et leurs premiers voisins O sont extraits de la supercellule relaxée qui contient le nanograin. Nous saturons ensuite par des atomes d'hydrogène les liaisons pendantes localisées sur les atomes O : les angles Si-O-H sont égaux aux angles Si-O-Si à l'interface ng-Si/SiO_2. Les distances O-H sont prises à 1 Å[1]. L'agrégat $Si_{10}(OH)_{16}$ contruit à partir du nanograin Si_{10}(2x2x2) est présenté dans la figure 3.8b.

Grâce à la même procédure, nous construisons d'autres agrégats avec des terminaisons -OH : $Si_{35}(OH)_{36}$, $Si_{10}O(OH)_{16}$, $Si_{11}O(OH)_{16}$, $Si_{35}O_{12}(OH)_{36}$, $Si_{17}(OH)_{36}$ et $Si_{19}O_3(OH)_{30}$.

Les deux types d'agrégat nous permettent d'étudier l'influence de la matrice sur les nanograins et de corriger le gap d'énergie avec la fonctionnelle B3LYP.

[1]Nous faisons des calculs préliminaires en laissant relaxer tous les paramètres de structures et nous obtenons cette distance.

3.2 Influence de la densité de nanograins

Nous étudions l'influence de la densité de nanograins sur la stabilité relative et les propriétés d'absorption des matériaux à base de nanograins. A ces fins, nous considérons les modèles Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3) pour lesquels la densité de nanograins est respectivement de $3,84.10^{20}$ cm^{-3} et de $1,12.10^{20}$ cm^{-3}.

3.2.1 Structures atomiques

Les deux supercellules sont relaxées selon la procédure détaillée dans la section 2.2.5 (p. 54). La structure atomique relaxée du nanograin Si_{10}(2x2x2) est présentée dans la figure 3.1b et celle du nanograin Si_{10}(3x3x3) dans la figure 3.1.1.

Les supercellules sont compressées de 7% pour la supercellule (2x2x2) et de 5% pour la supercellule (3x3x3) par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de β-cristobalite pure. Le diamètre du nanograin, évalué comme la plus grande distance entre 2 atomes Si du nanograin, est égal à 5,6 Å dans les deux modèles. Au sein de chaque nanograin, la distance moyenne entre premiers voisins est égale à 2,40 Å. Dans le silicium cristallin, cette distance a pour valeur calculée de 2,28 Å. Comme observé dans des expériences de diffraction de rayons-X, le paramètre de maille moyen des nanograins de silicium incorporé dans des multicouches Si/SiO_2 est supérieur à celui du silicium cristallin [107].

Nous déterminons l'épaisseur de la zone d'interface en comparant les longueurs de liaison Si-O et les angles de liaison Si-O-Si dans toute la supercellule. Sur une épaisseur d'environ 3 Å à partir de la surface des nanograins, les distances Si-O sont comprises entre 1,63 Å et 1,66 Å et les angles Si-O-Si varient de 158° à 175°. Au delà de cette zone, les distances Si-O sont comprises entre 1,60 Å et 1,61 Å et les angles Si-O-Si sont compris entre 136° et 149°. Ces dernières valeurs de longueur et d'angle de liaisons sont très similaires à ceux de la silice amorphe [26]. Comme dans la β-cristobalite, la distance Si-O et l'angle Si-O-Si sont respectivement de 1,55 Å et de 180°, la matrice se déforme. Entre le nanograin et la matrice, on identifie en outre une zone d'interface dont l'épaisseur est évaluée à 3 Å. Neaton *et al.* [8] ont étudié l'interface plane Si/SiO_2 β-tridymite avec la DFT et proposé une zone d'interface de 5 Å d'épaisseur. Dans une étude expérimentale des multicouches Si/SiO_2 par microscopie, Awaji *et al.* [108] ont obtenu une interface de 3 Å d'épaisseur. Nos résultats sont donc en accord avec les résultats publiés dans la littérature.

3.2.2 Stabilité relative du ng-Si/SiO_2

Nous évaluons l'énergie de formation de deux modèles Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3) par la méthode détaillée dans chapitre 2 (p. 56). Dans le cas Si_{10}(2x2x2), la densité de nanograins est de $3,84.10^{20}$ cm^{-3}, l'énergie de formation est évaluée à 9,8 eV. Pour le modèle Si_{10}(3x3x3), la densité de nanograins est de $1,12.10^{20}$ cm^{-3} et l'énergie de formation est évaluée à 2,0 eV. La comparaison des énergies de formation de ces deux modèles nous permet de conclure que plus la densité de nanograins est faible, plus le système est stable.

3.2.3 Propriétés électroniques

Dans l'approche LDA

La structure de bandes et la densité d'états du modèle Si_{10}(2x2x2) sont présentées dans la figure 3.9. Elles possèdent les caractéristiques d'un semiconducteur. Le gap

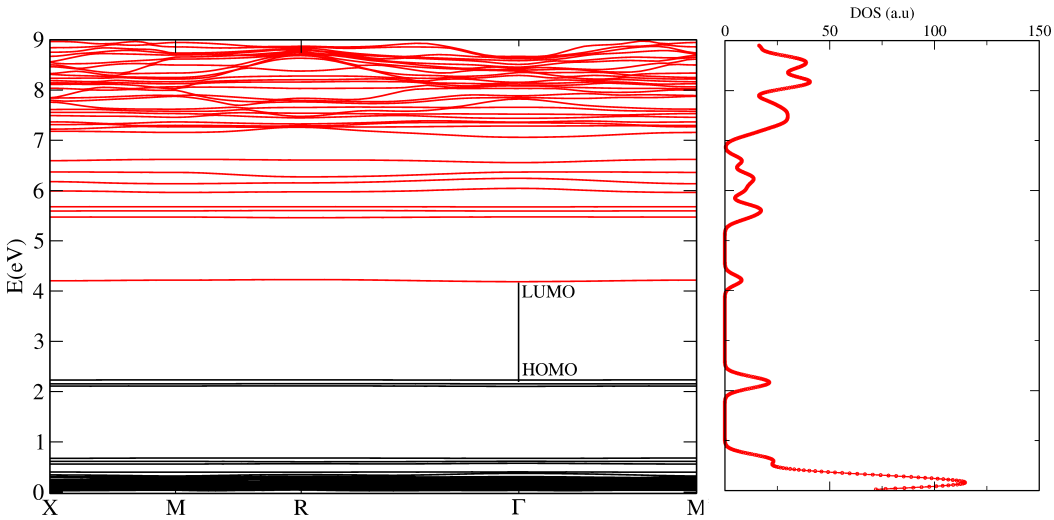


FIG. 3.9: Structure de bande et densité d'états du nanograin Si_{10}(2x2x2). Les niveaux tracés en noir sont occupés tandis que les niveaux tracés en plus clair (rouge) sont inoccupés.

d'énergie évalué par la différence d'énergie HOMO-LUMO [2], est égal à 2,0 eV. Ce résultat est en accord avec les résultats de Daldosso *et al.* [44] qui ont obtenu un gap

[2]Nous utilisons la notation HOMO (resp. LUMO) pour désigner la bande la plus haute occupée (resp. la bande la plus basse vacante).

de 1,96 eV en utilisant la LDA. Pour le silicium cristallin, nos calculs au niveau LDA (voir le chapitre 2, p. 61) permettent d'évaluer un gap d'énergie de 0,64 eV inférieur à la valeur de 2,0 eV du ng-Si de 5,6 Å de diamètre. Ce résutat peut se comprendre dans le cadre du confinement quantique. Nous avons regardé les isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham calculées au point Γ (comme pour l'ensemble des isosurfaces présentées par la suite) afin d'identifier les niveaux dans la structure de bandes. Les isosurfaces correspondant aux niveaux situés entre 1 et 8 eV se localisent principalement sur la zone du nanograin, ces niveaux sont donc attribués au nanograin. Les isosurfaces correspondant à des niveaux en-dessous de 1 eV et au-dessus de 8 eV sont reparties dans la matrice de silice.

Nous présentons dans la figure 3.10 la structure de bandes de la supercellule (2x2x2) β-cristobalite. Les niveaux en-dessous de 0 eV sont occupés et les niveaux au-dessus de 5 eV sont les niveaux vacants. Dans le cas de la supercellule contenant le nanograin, il y a des dédoublements des niveaux liés aux distorsions de la matrice. Ainsi, la présence du nanograin modifie les propriétés électroniques de la matrice, cela peut venir du fait que la géométrie de la β-cristobalite est modifiée.

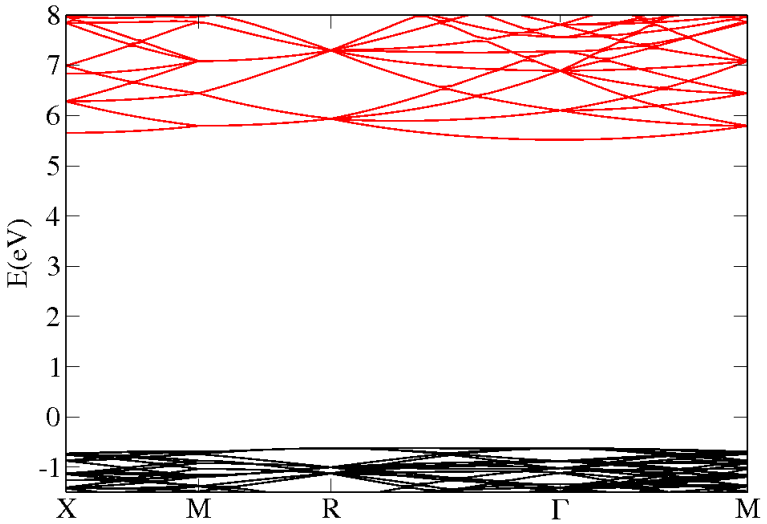


FIG. 3.10: Structure de bandes de la β-cristobalite.

Les isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham dans le cas Si_{10}(2x2x2) sont visualisées à l'aide du logiciel Aimview [3] et sont présentées dans les figures de 3.11 à 3.13.

L'isosurface correspondant au niveau HOMO se localise principalement sur les atomes

[3]http ://www.opendx.org

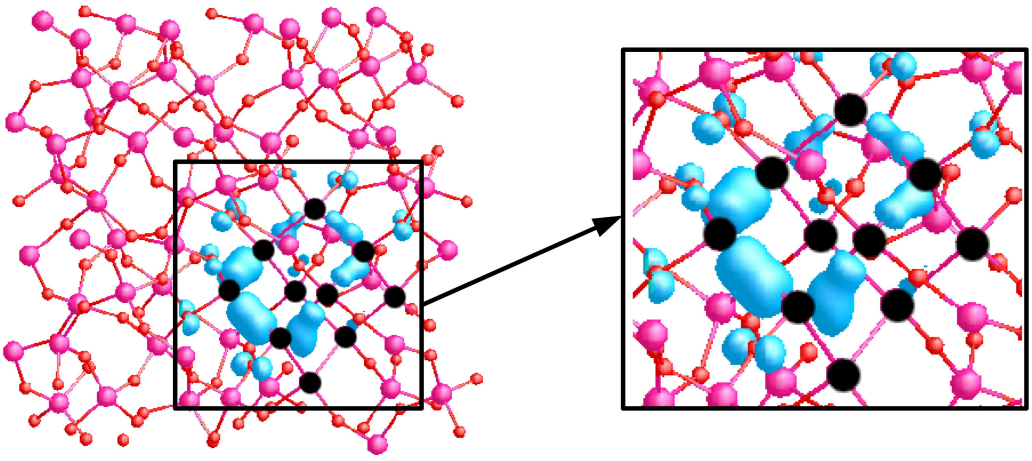


FIG. 3.11: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO dans le cas Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008. Les atomes de silicium du nanograin sont en noir.

Si du nanograin. Il y a cependant une faible probabilité de présence électronique observée sur les atomes d'oxygène de la zone d'interface ng-Si/SiO_2. Cela suggère que cette zone peut jouer un rôle dans les propriétés électroniques.

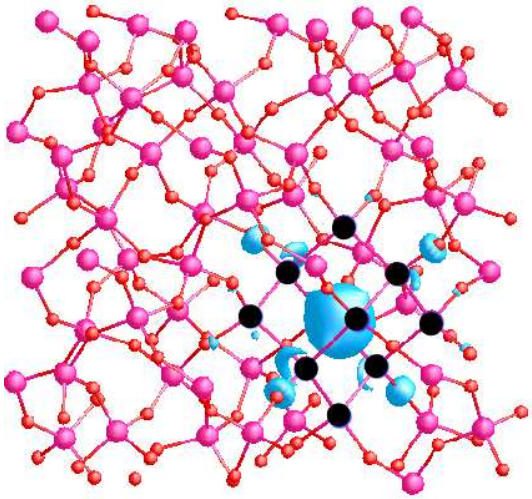


FIG. 3.12: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO dans le cas Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,005.

L'isosurface qui correspond au niveau LUMO du modèle Si_{10}(2x2x2) [fig. 3.12] est repartie à l'intérieur du nanograin tandis que l'isosurface correspondant au niveau

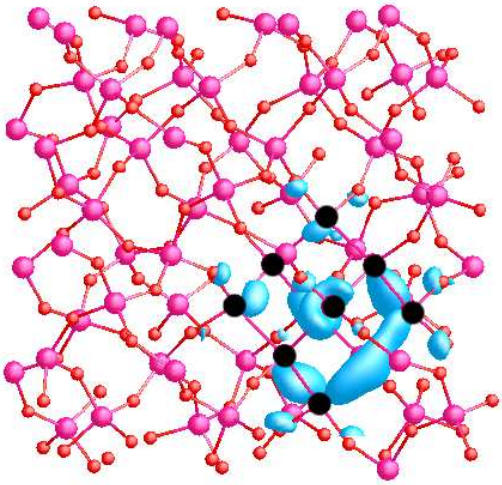


FIG. 3.13: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO+1 dans le cas Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,004.

LUMO+1 [4] se localise à l'interface ng-Si/SiO_2 [fig. 3.13].

Dans le cas du nanograin Si_{10}(3x3x3), nous obtenons également un gap d'énergie de 2,0 eV. La structure de bande et les isosurfaces semblent inchangées par rapport au modèle Si_{10}(2x2x2). Dans ce dernier, la plus petite distance entre les atomes Si appartenant à deux nanograins de deux supercellules voisines est évaluée à 8,0 Å. Pour le modèle Si_{10}(3x3x3), cette distance est égale 15,4 Å. Ainsi, les propriétés électroniques du nanograin sont indépendantes de la distance entre nanograins dès que cette dernière atteint 8 Å. Donc, une distance d'au moins 8 Å nous assure que les nanograins n'interagissent pas. C'est au moins cette distance que nous avons essayé d'introduire dans les modèles étudiés.

Dans l'approche B3LYP

Une des limitations importantes de la LDA est la sous-estimation du gap d'énergie. Pour corriger en partie ce problème, nous utilisons la fonctionnelle B3LYP qui est connue pour donner des valeurs correctes du gap d'énergie [103]. Cette fonctionnelle n'est pas implantée dans le code Aimpro mais elle est disponible dans le code Crystal. Avec nos moyens de calculs, nous ne pouvons envisager l'utilisation de Crystal sur une supercellule contenant 180 atomes et plus. Par contre, le calcul sur un agrégat provenant de la réduction de la supercellule est tout à fait envisageable. Une question

[4] LUMO+1 est le premier niveau inoccupé au dessus du niveau LUMO dans la structure de bandes

importante se pose alors : sur quel type d'agrégat devons-nous réaliser les calculs avec la fonctionnelle B3LYP ? Autrement dit, quel type d'agrégat reproduit le mieux le nanograin immergé dans la matrice ? Pour répondre à cette question, nous construisons les agrégats $Si_{10}H_{16}$ et $Si_{10}(OH)_{16}$ à partir de la géométrie du nanograin Si_{10}(2x2x2) (voir le paragraphe 3.1.3, p. 71).

Dans le cas de l'agrégat $Si_{10}H_{16}$, la différence d'énergie HOMO-LUMO calculée au niveau LDA est de 5,0 eV, valeur plus grande que celle obtenue lorsque le nanograin est immergé dans la matrice (2,0 eV). Ainsi, nous pouvons conclure comme Daldosso *et al.* [44] que la matrice hôte diminue fortement le gap d'énergie du nanograin. Après la relaxation de la structure $Si_{10}H_{16}$, la distance moyenne Si-Si dans l'agrégat passe de 2,40 Å à 2,28 Å, distance théorique obtenue dans le silicium cristallin. Le gap d'énergie est cette fois-ci égal à 4,7 eV, proche de la valeur 4,59 eV obtenue par E. Luppi *et al.* [12] dans des conditions similaires de calculs. Ainsi, la matrice hôte influence à la fois les propriétés électroniques et géométriques du nanograin.

En ne tenant pas compte de la matrice hôte, les modèles d'agrégats hydrogénés semblent insuffisants pour étudier les nanograins immergés dans la silice.

Dans le cas de l'agrégat $Si_{10}(OH)_{16}$ (voir le paragraphe 3.1.3, p. 71), la différence d'énergie HOMO-LUMO dans l'approche LDA est de 1,9 eV. Cette valeur est très proche de la valeur de 2,0 eV obtenue pour le nanograin Si_{10}(2x2x2). Cet agrégat semble donc pertinent pour reproduire les propriétés électroniques du nanograin immergé. Nous calculons la différence d'énergie HOMO-LUMO de l'agrégat $Si_{10}(OH)_{16}$ avec la fonctionnelle B3LYP et obtenons une valeur de 3,4 eV. Nous considérons donc cette valeur comme le gap d'énergie du nanograin Si_{10}(2x2x2). La LDA sous-estime donc de 1,4 eV la valeur du gap.

Par la suite, nous allons réaliser des calculs avec la fonctionnelle B3LYP sur tous les agrégats avec des terminaisons -OH contruits à partir de la géométrie des nanograins dans une supercellule (voir le paragraphe 3.1.3, p. 71). Nous assimilons alors la différence HOMO-LUMO de ces agrégats au gap d'énergie des nanograins immergés.

3.2.4 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption du nanograin Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3) sont présentés dans la figure 3.14. Dans le paragraphe précédent, nous avons évalué que la LDA sous-estime de 1,4 eV la valeur du gap. Nous appliquons donc cette correction sur les spectres d'absorption, c'est-à-dire nous décalons de +1,4 eV les valeurs d'énergie de l'axe des

abscisses.

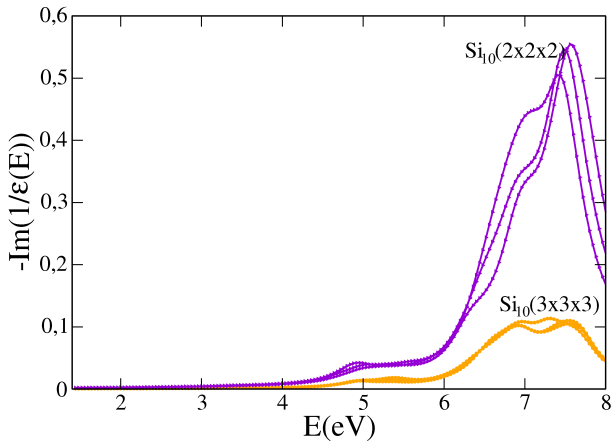


FIG. 3.14: Spectres d'absorption du nanograin Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3).

Dans la mesure où les géométries des supercellules ne sont pas isotropes, la fonction diélectrique ϵ est décrite par un tenseur de rang 2. Les spectres d'absorption contiennent 3 courbes qui correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz}. Un pic d'absorption dans le spectre du modèle Si_{10}(2x2x2) est observé à environ 4,8 eV attribué à l'aide de la structure de bandes à la transition HOMO - LUMO+1. Rappelons que l'isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham correspondant au niveau HOMO et LUMO+1 se localise à la surface du nanograin, ce qui suggère le rôle de l'interface ng-Si/SiO_2 dans les propriétés optiques du modèle.

La section efficace d'absorption est calculée pour les deux modèles avec la méthode détaillée dans le paragraphe 2.3.4 (p. 58). Nous calculons la section efficace d'absorption correspondant aux pics d'absorption de 4,8 et 7,5 eV. Nous évaluons également la section efficace d'absorption correspondant aux énergies 2,5 eV (488 nm) et 3,5 eV (351 nm). Les longueurs d'onde 488 nm et 531 nm sont utilisées dans des expériences de PL. Les valeurs de la section efficace d'absorption des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3) sont consignées dans le tableau 3.2.

Pour chacun de deux modèles, l'absorption et donc la section efficace d'absorption augmente avec l'énergie d'excitation dans la gamme 2,5-7,5 eV. Kovalev *et al.* [109] ont obtenu le même résultat dans une étude expérimentale sur la variation de la section efficace d'absorption en fonction de l'énergie d'excitation. L'ordre de grandeur de 10^{-18} semble correct dans la mesure où la section efficace d'absorption à l'énergie 3,5 eV est de l'ordre de 10^{-16} cm^2 pour des plus gros nanograins d'environ 3 nm de diamètre dans

TAB. 3.2: Section efficace d'absorption (en cm^2) des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{10}(3x3x3) en fonction de l'énergie (eV).

	Section efficace d'absorption (cm^2)			
E(eV)	2,5	3,5	4,8	7,5
Si_{10}(2x2x2)	$2{,}1.10^{-18}$	$4{,}7.10^{-18}$	$2{,}7.10^{-17}$	$4{,}3.10^{-16}$
Si_{10}(3x3x3)	$1{,}2.10^{-18}$	$3{,}1.10^{-18}$	$2{,}3.10^{-17}$	$3{,}1.10^{-16}$

des expériences de PL [110].

3.3 Influence de la taille des nanograins

Avec les modèles proposés dans le paragraphe 3.1.1 (p. 65), nous étudions l'influence de la taille des nanograins sur leurs propriétés pour deux densités de nanograins : $3,84.10^{20}cm^{-3}$ pour les supercellules (2x2x2) et $1,12.10^{20}cm^{-3}$ pour les supercellules (3x3x3).

3.3.1 Structures atomiques

Nanograins dans une supercellule (2x2x2)

Les structures atomiques relaxées des nanograins Si_5(2x2x2) et Si_{10}(2x2x2) sont présentées dans les figures 3.3a (p. 67) et 3.1a (p. 66). Les paramètres géométriques ainsi que l'énergie de formation de ces deux modèles sont consignés dans le tableau 3.3.

TAB. 3.3: Diamètre des nanograins (d_{ng-Si}), compression $\frac{a_i - a_f}{a_i}$ et énergie de formation (E_f). a_i (resp. a_f) représente les dimensions des supercellules (2x2x2) inititales (resp. après relaxation de la géométrie).

ng-Si	Si_5(2x2x2)	Si_{10}(2x2x2)
d_{ng-Si} (Å)	3,9	5,6
$\frac{a_i - a_f}{a_i}$ (%)	5	7
E_f (eV)	0,3	9,8

Le diamètre du nanograin dans le modèle Si_5(2x2x2) est égal à 3,9 Å tandis que celui dans le modèle Si_{10}(2x2x2) est de 5,6 Å. La distance moyenne Si-Si entre premiers

voisins dans le nanograin est de 2,4 Å dans les deux modèles. Après la relaxation de la géométrie, la compression de la supercellule Si_5(2x2x2), évaluée par $\frac{a_i - a_f}{a_i}$, est égale à 5%. Cette compression est moins importante que celle dans la supercellule Si_{10}(2x2x2) (7%), cette évolution peut être rapprochée du fait que dans la supercellule Si_5(2x2x2) il y a moins d'atomes d'oxygène enlevés que dans la supercellule Si_{10}(2x2x2) et il y a donc un vide initial plus important dans le cas Si_{10}(2x2x2).

Dans le cas de Si_5(2x2x2), la distance moyenne Si-O entre les atomes Si du nanograin et les premiers voisins d'oxygène est de 1,61 Å. L'angle Si-O-Si moyen à la surface du nanograin est de 153°. Ces valeurs de longueur et d'angle de liaisons sont très proches de celles de la matrice. On ne peut plus parler de zone d'interface entre le nanograin et la matrice. Au niveau géométrique, le Si_5(2x2x2) est différent du nanograin Si_{10}(2x2x2) et ne peut pas être considéré comme un nanograin en tant qu'objet mais comme un ensemble de 4 lacunes d'oxygène.

Nanograins dans une supercellule (3x3x3)

Les structures atomiques relaxées des nanograins Si_5, Si_{10} et Si_{35} dans la supercellule (3x3x3) sont présentées dans les figures 3.3b, 3.1.1 et 3.4. Les paramètres géométriques ainsi que l'énergie de formation de ces trois modèles sont consignés dans le tableau 3.4.

TAB. 3.4: Diamètre des nanograins (d_{ng-Si}), compression $\frac{a_i - a_f}{a_i}$ et énergie de formation (E_f). a_i (resp. a_f) représente le paramètre initital (resp. relaxé) de la supercellule.

ng-Si	Si_5(3x3x3)	Si_{10}(3x3x3)	Si_{35}(3x3x3)
d_{ng-Si} (Å)	3,9	5,6	11
$\frac{a_i - a_f}{a_i}$ (%)	4	5	8
E_f (eV)	-7,1	2,0	33,2

Le diamètre du nanograin Si_5(3x3x3) (resp. Si_{10}(3x3x3)) est égal à celui du Si_5(2x2x2) (resp. Si_{10}(2x2x2)). Le diamètre du nanograin Si_{35}(3x3x3) est égal à 11 Å. Les dimensions de la supercellule sont compressées de 8%, plus que dans le cas de nanograin Si_5(3x3x3) et Si_{10}(3x3x3). Nous retrouvons la même conclusion que dans le cas des supercellules (2x2x2), c'est-à-dire que plus le nanograin est grand, plus la compression est importante. Nous évaluons l'épaisseur de la zone d'interface entre le nanograin Si_{35}(3x3x3) et la matrice en utilisant la même approche que dans le cas Si_{10}(3x3x3). Nous obtenons une épaisseur d'environ 3 Å qui est la même que dans le cas Si_{10}(3x3x3)

(voir le paragraphe 3.2.1). Comme dans le cas Si_5(2x2x2), on ne peut pas relever une zone d'interface pour le modèle Si_5(3x3x3).

3.3.2 Stabilité relative des systèmes ng-Si/SiO_2

Dans les tableaux 3.3 et 3.4, nous présentons les énergies de formation des 5 systèmes ng-Si/SiO_2. Nous comparons les énergies de formation E_f des matériaux contenant une densité de nanograins constante. On constate que l'énergie de formation augmente avec la taille de nanograin, les plus petits nanograins sont donc plus stables. Dans les expériences de fabrication par pulvérisation magnétron réactive, on n'observe pas de nanograins avant le recuit [51]. Pour obtenir de plus grands nanograins, il faut augmenter la température, des petits nanograins s'agglomérent pour former de plus grands nanograins au cours de recuit à environ 1000°C. Les plus grands nanograins sont donc plus stables sous contrôle thermique. Le résultat de nos calculs semble contradictoire aux expériences mais rappelons que dans nos calculs la stœchiométrie dans les deux supercellules sont différentes ce qui n'est pas le cas dans des expériences.

3.3.3 Propriétés électroniques

Nous étudions l'influence de la taille des nanograins sur les propriétés électroniques en considérant trois modèles de même densité de nanograins Si_5(3x3x3), Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3).

Dans l'approche LDA

Le gap d'énergie des nanograins est consigné dans le tableau 3.5. Le gap d'énergie diminue lorsque la taille du nanograin augmente. Ces résultats sont en accord avec le concept de confinement quantique.

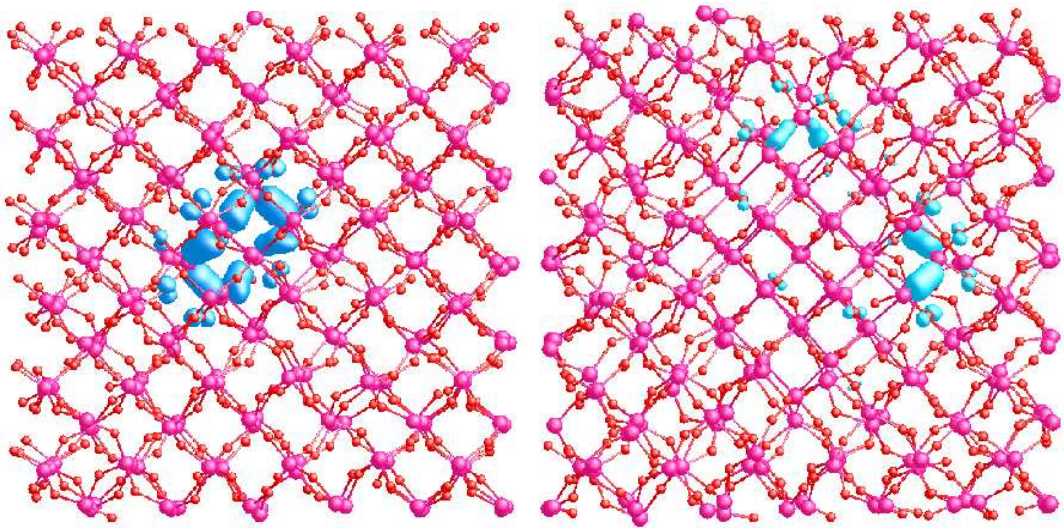
TAB. 3.5: Le gap d'énergie des nanograins dans les supercellules (3x3x3) (en eV).

	d_{ng-Si}	E_g
Si_5	3,9 Å	6,0
Si_{10}	5,6 Å	2,0
Si_{35}	11,0 Å	1,9

Le nanograin Si_5(3x3x3) immergé dans la supercellule (3x3x3) possède un gap de 6,0 eV tandis que le gap d'énergie de la β-cristobalite pure est de 6,2 eV. Cette légère

diminution est due à la présence de trois niveaux spécifiques associés au nanograin dans la bande interdite de la β-cristobalite. Ces niveaux sont très proches des niveaux de la matrice. La structure de bande est donc peu modifiée par la présence du nanograin Si_5. Comme nous l'avons déjà remarqué dans la section 3.3.1, la supercellule Si_5(3x3x3) ne peut pas être considéré comme un objet dans la matrice mais seulement comme l'ensemble de 4 lacunes d'oxygène. Pour cette raison, nous nous intéressons seulement aux 2 nanograins Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3) dans la suite de l'étude.

Nous calculons des isosurfaces du module des fonctions d'onde Kohn-Sham correspondant aux niveaux HOMO et LUMO des nanograins Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3). Les isosurfaces correspondant au niveau HOMO sont présentées dans la figure 3.15. L'aspect géométrique de ces deux isosurfaces peut se comprendre si on considère les orbitales hybrides sp^3 de la liaison Si-Si. Pour le modèle Si_{10}(3x3x3), la densité de probabilité est répartie à l'intérieur et à la surface du nanograin tandis que l'isosurface dans le cas du modèle Si_{35}(3x3x3) est répartie sur les atomes Si à la surface du nanograin.



(a) (b)

FIG. 3.15: Isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO : (a) du nanograin Si_{10}(3x3x3), (b) du nanograin Si_{35}(3x3x3). Les isosurfaces correspondent à une densité de probabilité de 0,005.

Les isosurfaces correspondant au niveau LUMO sont présentées dans la figure 3.16. Pour le Si_{35}(3x3x3), la densité de probabilité à la surface du nanograin est plus faible que dans le cas Si_{10}(3x3x3) puisque pour une même valeur de densité, l'isosurface dans le cas Si_{10}(3x3x3) s'étend plus à la surface de nanograin. Ainsi, quand la taille de nano-

grain augmente, la possibilité de créer des excitons semble plus favorable à l'intérieur du nanograin qu'à l'interface. Dans le chapitre 1 (p. 20), nous avons remarqué que le rapport entre l'intensité de PL de la bande I et celle de la bande Q diminue quand la taille de nanograins augmente. Rappelons que la bande I est attribuée à la recombinaison des excitons à l'interface et la bande Q est attribuée à la recombinaison des excitons à l'intérieur du nanograin. Notre résultat est donc cohérent avec les résultats expérimentaux. La localisation de l'isosurface de HOMO et LUMO suggère des excitations shell-core, l'électron et le trou sont éloignés ce qui conduit à l'augmentation de la durée de vie de l'excitation.

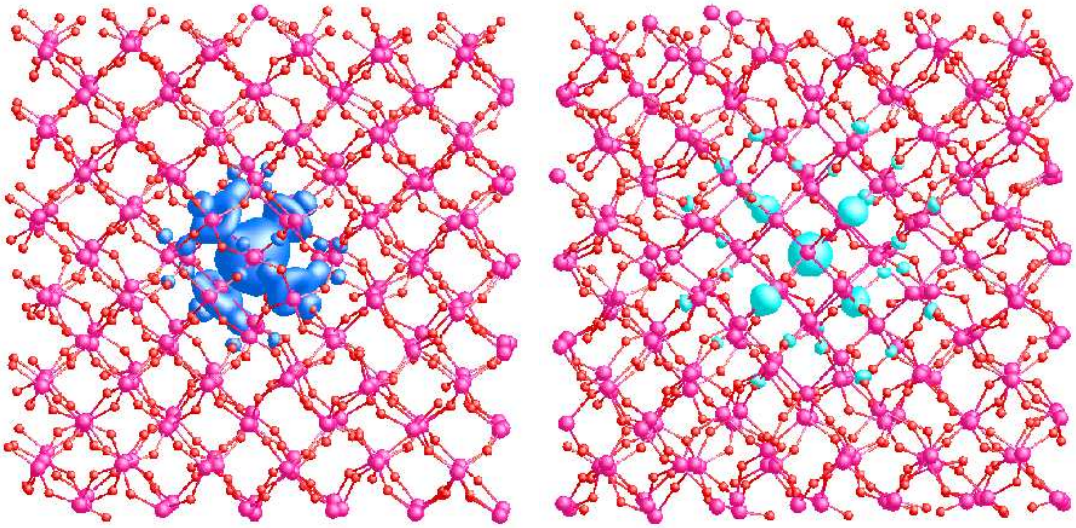


FIG. 3.16: Isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO : du nanograin Si_{10}(3x3x3), (b) du nanograin Si_{35}(3x3x3). Les isosurfaces correspondent à une densité de probabilité de 0,002.

Dans l'approche B3LYP

Nous avons construit l'agrégat $Si_{35}(OH)_{36}$ à partir de la géométrie du nanograin Si_{35}(3x3x3) par la même méthode décrite dans le paragraphe 3.1.3. À l'aide des agrégats $Si_{35}(OH)_{36}$ et $Si_{10}(OH)_{16}$, nous évaluons le gap d'énergie du nanograin Si_{35}(3x3x3) et Si_{10}(3x3x3) respectivement à 3,1 et 3,4 eV. Le gap optique des nanograins de silicium de 10 Å de diamètre est évalué expérimentalement à 3,04 eV [111] qui se compare bien avec la valeur du gap de Si_{35}(3x3x3) de 11 Å de diamètre.

3.3.4 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des nanograins Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3) sont présentés dans la figure 3.17. Les valeurs d'énergie en abscisse sont corrigées avec la fonctionnelle B3LYP selon la méthode détaillée dans le paragraphe 3.2.3 (p. 77). La correction est égale à +1,2 eV et +1,4 eV pour le nanograin Si_{35}(3x3x3) et Si_{10}(3x3x3) respectivement.

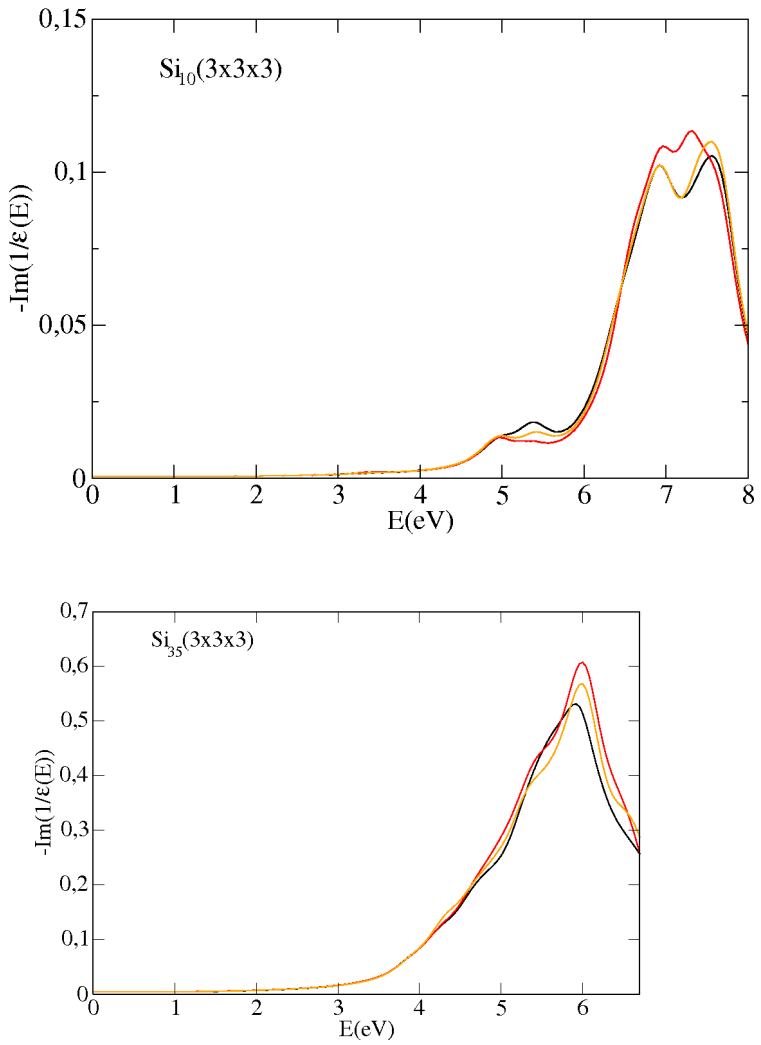


FIG. 3.17: Spectres d'absorption des nanograins Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3).

Un pic d'absorption à environ 6 eV est observé dans le spectre du nanograin Si_{35}(3x3x3) tandis qu'il est observé à 7 eV dans le cas du nanograin Si_{10}(3x3x3). Le coefficient d'absorption du nanograin Si_{35}(3x3x3) devient supérieure ou égale à 10^3 cm^{-1} à partir de l'énergie de 3,1 eV tandis que celui du nanograin Si_{10}(3x3x3) devient

TAB. 3.6: Section efficace d'absorption (en cm^2) des nanograins Si_{10}(3x3x3) et Si_{35}(3x3x3) en fonction de l'énergie.

	Section efficace d'absorption (cm^2)			
E (eV)	2,5	3,5	4,8	6-7
Si_{10}(3x3x3)	$1{,}2.10^{-18}$	$3{,}1.10^{-18}$	$2{,}3.10^{-17}$	$3{,}1.10^{-16}$
Si_{35}(3x3x3)	$1{,}5.10^{-17}$	$0{,}7.10^{-16}$	$7{,}6.10^{-16}$	$1{,}2.10^{-15}$

supérieure ou égale à 10^3 cm^{-1} à partir de l'énergie de 4,7 eV. Le spectre d'absorption du nanograin Si_{35}(3x3x3) se situe dans une gamme d'énergie plus basse que celle du nanograin Si_{10}(3x3x3). Autrement dit, un déplacement de l'absorption vers les hautes énergies (lumière bleue) se produit lorsque la taille de nanograin diminue. Ce résultat est en accord avec le concept du confinement quantique.

Nous avons calculé les sections efficaces d'absorption de ces deux nanograins à partir des parties imaginaires de la fonction diélectrique. Les résultats sont consignés dans le tableau 3.6 et montrent que la section efficace d'absorption dans la gamme d'énergie 3-6 eV augmente avec la taille du nanograin et avec l'énergie d'excitation. La section efficace à l'énergie 3,5 eV qui correspond à la longueur d'onde 351 nm d'un laser d'argon est de l'ordre de 10^{-16} cm^2 dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3). En augmentant la taille de nanograins, la section efficace d'absorption se rapproche de l'ordre de grandeur 10^{-15} - 10^{-16} cm^2 obtenu dans des mesures de PL [109]. Nous calculons également la section efficace qui correspond au pic à 6 eV pour le Si_{35}(3x3x3) et au pic à 7 eV pour le Si_{10}(3x3x3). La section efficace d'absorption du nanograin Si_{35}(3x3x3) qui correspond au pic de 6 eV (la longueur d'onde 206 nm) est de $1{,}2.10^{-15}$ cm^2. Quant au nanograin Si_{10}(3x3x3), la section efficace d'absorption qui correspond à l'énergie 7 eV (la longueur d'onde 167 nm) est de $3{,}1.10^{-16}$ cm^2. Des sections efficaces importantes dans la gamme d'énergie 6-7 eV sont prédites par la théorie.

3.3.5 Déplacement de Stokes et énergie d'émission

Le déplacement de Stokes ΔE_{SS} est la différence entre l'énergie du seuil d'absorption et l'énergie du pic de PL. La méthode de calcul du déplacement de Stokes est présentée dans le chapitre 2 (p. 59). Nous présentons dans la figure 3.18 le résultat obtenu pour le nanograin Si_{10}(2x2x2) incorporé dans la matrice de SiO_2 en utilisant l'approximation de la densité locale LDA. Le déplacement de Stokes du nanograin Si_{10}(2x2x2) est égal

à 0,25 eV. Le ΔE_{SS} du nanograin Si_{35}(3x3x3) est calculé par la même méthode et est égal à 0,19 eV. Cette approche donne les résultats corrects qualitativement en fonction de la taille de ng-Si puisque le ΔE_{SS} augmente lorsque la taille diminue. Cependant elle sous-estime la valeur du déplacement de Stokes de 0,2 - 0,3 eV [112] d'après une étude théorique par comparaison des différentes approches. Si nous prenons en compte cette sous-estimation (une moyenne de 0,25 eV), les déplacements de Stokes des deux nanograins Si_{10} (5,6 Å) et Si_{35} (11 Å) sont évalués respectivement à 0,50 et 0,44 eV.

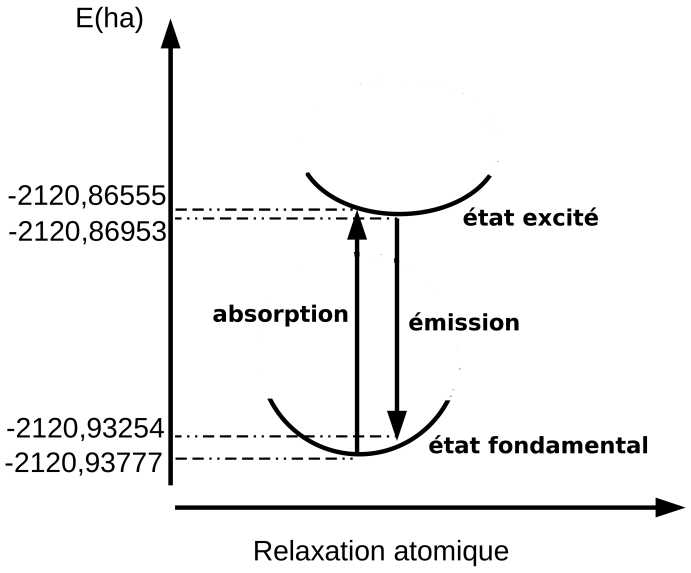


FIG. 3.18: Déplacement de Stokes du nanograin Si_{10}(2x2x2).

Expérimentalement, Ma *et al.* [5] ont obtenu une valeur de ΔE_{SS} de 0,1 eV pour les nanograins de 5 à 6 nm de diamètre. Garrido *et al.* [53] ont observé un déplacement de Stokes de 0,26 ± 0,03 eV pour les nanograins de 3-5 nm de diamètre. Ces valeurs ΔE_{SS} sont inférieures à celles que nous avons obtenus pour les nanograins Si_{35} (0,44 eV) et Si_{10} (0,50 eV). Ainsi, le déplacement de Stokes augmente lorsque la taille de nanograins diminue. Puzder *et al.* [112] ont obtenu un résultat similaire avec des calculs de type LDA sur des agrégats hydrogénés de taille décroissante.

En utilisant à la fois les valeurs du déplacement de Stokes corrigées et les gaps d'énergie calculés avec la fonctionnelle B3LYP dans le paragraphe 3.2.3, nous calculons l'énergie d'émission $E_{em} = E_{gap} - \Delta E_{SS}$. Elle est estimée à 2,9 eV pour le nanograin Si_{10} (5,6 Å) et 2,64 eV pour le nanograin Si_{35} (11 Å). Expérimentalement, on obtient un domaine d'émission 1,5 - 2,5 eV pour des nanograins de taille supérieure. Ainsi, nos

valeurs s'inscrivent dans une série de résultats théoriques et expérimentales : l'énergie d'émission augmente lorsque la taille de nanograin diminue.

3.4 Rôle des défauts à l'interface ng-Si/SiO_2

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, les études expérimentales sur la luminescence des systèmes Si/SiO_2 ont mis en évidence l'influence des défauts à l'interface Si/SiO_2 sur la photoluminescence des nanograins. Les chercheurs ont suggéré deux types de défaut : la liaison double Si=O et la liaison pontante Si-O-Si.

Nous étudions ces deux types de défaut pour deux tailles de nanograin : Si_{10} (5,6 Å) et Si_{35} (11 Å).

3.4.1 Nanograins Si_{11}=O(2x2x2) et Si_{10}O(2x2x2)

À partir du modèle Si_{10}(2x2x2), nous avons créé deux nanograins qui contiennent chacun un type de défauts à l'interface.

Structure atomique et stabilité des défauts

La construction de ces deux nanograins est décrite dans le paragraphe 3.1.1, p. 67. Les structures relaxées de ces deux modèles sont présentées dans les figures 3.5a et 3.5b (p. 69). Dans les deux cas, les caractéristiques géométriques sont très similaires à celles du modèle Si_{10}(2x2x2). La distance moyenne entre les premiers voisins Si dans les nanograins est égale à 2,4 Å. L'épaisseur de la zone d'interface est de 3 Å. Les dimensions des supercellules sont compressées de 7%. Pour le nanograin Si_{11}=O, la distance entre les atomes Si et O ajoutés est de 1,528 Å. C'est la longueur typique de la liaison double Si=O dans des composés organiques [113]. C'est également l'ordre de grandeur des valeurs théoriques calculées pour des agrégats : 1,524 Å [56] et 1,529 Å [57]. Quant à la liaison pontante, la distance Si-O est de 1,62 et 1,64 Å, l'angle Si-O-Si de la liaison pontante est égale à 160°. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Pasquarello *et al.* [114] sur l'interface plane Si/SiO_2 β-tridymite.

Les énergies de formation des supercellules Si_{10}O(2x2x2) et Si_{11}=O(2x2x2) sont respectivement égales à 8,7 et 13,0 eV. La liaison pontante est plus stable que la liaison double. En comparant avec le modèle Si_{10}(2x2x2) dont l'énergie de formation est égale à 9,8 eV, on peut conclure que la présence de la liaison pontante Si-O-Si stabilise le

système. Un résultat similaire est obtenu par Gatti *et al.* [57] sur des agrégats isolés de silicium.

Propriétés électroniques des nanograins $Si_{10}O$(2x2x2) et Si_{11}=O(2x2x2)

Nous avons calculé la structure de bandes et le gap dans l'approche LDA pour ces deux modèles. Nous estimons le gap d'énergie des agrégats $Si_{10}O(OH)_{16}$ et $Si_{11}O(OH)_{16}$ en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Le gap d'énergie pour le modèle $Si_{10}O$(2x2x2) est alors évalué à 3,6 eV et celui du modèle Si_{11}=O(2x2x2) à 3,3 eV. En comparant avec la valeur 3,4 eV du modèle Si_{10}(2x2x2), nous pouvons conclure que la largeur de la bande interdite dépend du type de défauts : la liaison pontante augmente le gap tandis que la liaison double diminue le gap d'énergie. Ce résultat est cohérent avec les calculs de Luppi *et al.* [56] effectués sur des agrégats isolés. Les auteurs ont effectivement montré que la largeur de la bande interdite diminue lorsque le nombre de doubles liaisons Si=O à la surface des agrégats augmente.

Regardons maintenant l'influence de chacun des défauts sur le module de fonction d'onde Kohn-Sham. Pour cela, nous comparons les isosurfaces à celles du modèle Si_{10}(2x2x2).

- **$Si_{10}O$(2x2x2)**
  Les isosurfaces correspondant aux niveaux HOMO et LUMO dans le cas du modèle $Si_{10}O$(2x2x2) sont présentées dans les figures 3.19 et 3.20. Nous choisissons de présenter les isosurfaces pour la même valeur de densité que celles du Si_{10}(2x2x2). Dans le cas $Si_{10}O$(2x2x2), il y a une faible densité de probabilité sur l'atome O pontant. Les isosurfaces et la structure de bandes sont peu perturbées par la présence du défaut Si-O-Si.
- **Si_{11}=O(2x2x2)**
  L'isosurface qui correspond au niveau HOMO n'est plus localisée sur les atomes Si de nanograin comme dans le modèle Si_{10}(2x2x2), mais elle se concentre sur les atomes Si et O de la liaison double [fig. 3.21]. Pour le niveau LUMO [fig. 3.22], une partie est localisée à l'intérieur du nanograin comme dans le modèle Si_{10}(2x2x2), avec toujours une partie sur les atomes de la liaison Si=O. Ces deux niveaux peuvent donc jouer le rôle de piège vis-à-vis des électrons et des trous, comme le proposent Wolkin *et al.* [11].

Le défaut Si-O-Si est plus stable mais c'est le défaut Si=O qui influence et perturbe le plus les propriétés électroniques du nanograin.

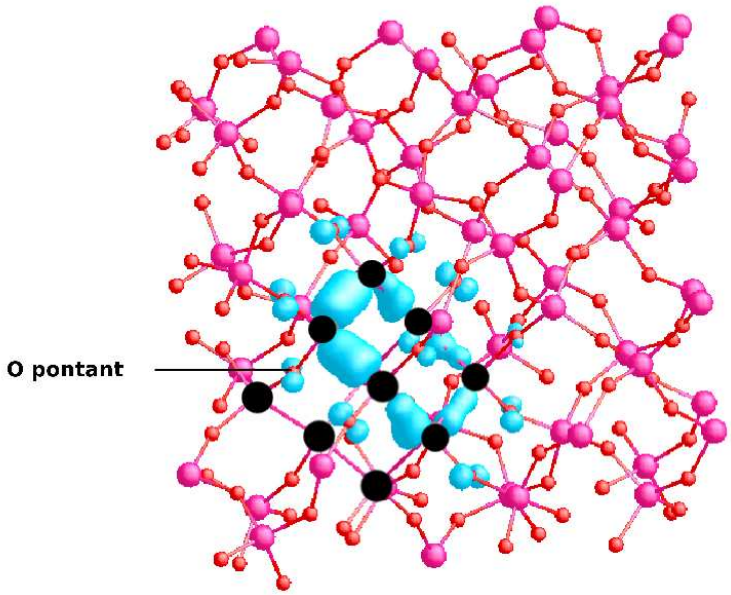


FIG. 3.19: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO dans le cas $Si_{10}O$. Les atomes Si du nanograin sont en noir. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008.

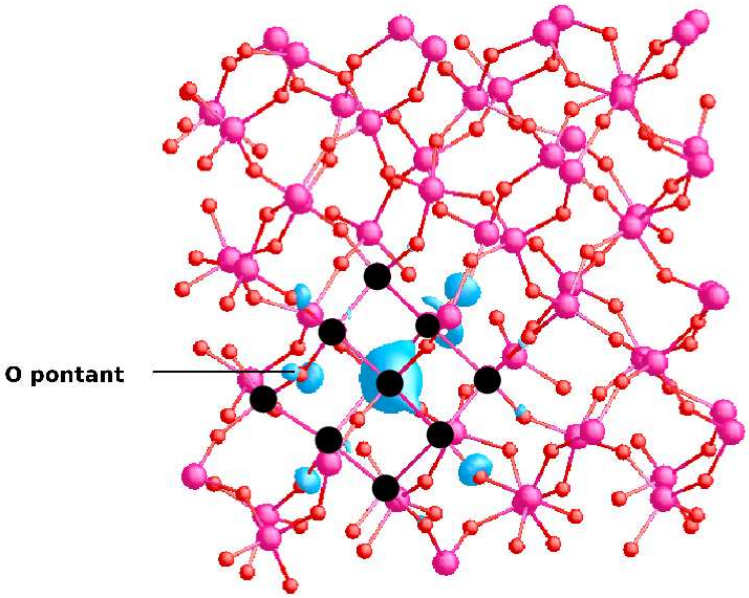


FIG. 3.20: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham au niveau LUMO dans le cas $Si_{10}O$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,006.

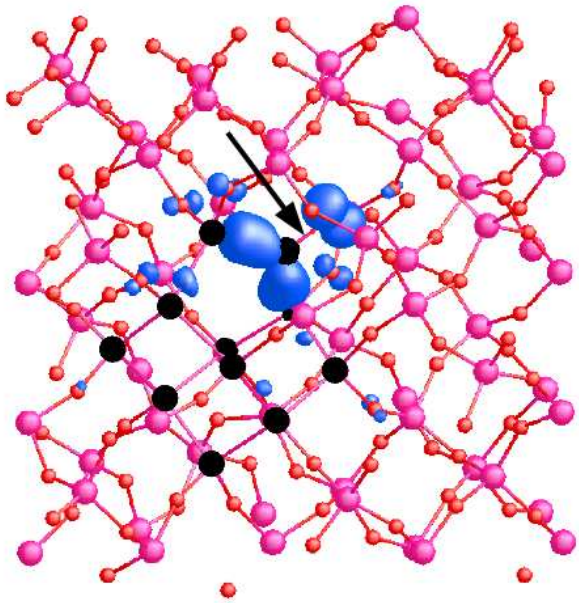


FIG. 3.21: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO dans le cas Si_{11}=O. L'isosurface correspond à une densité de probabilité 0,008. La liaison Si=O est indiquée par la flèche.

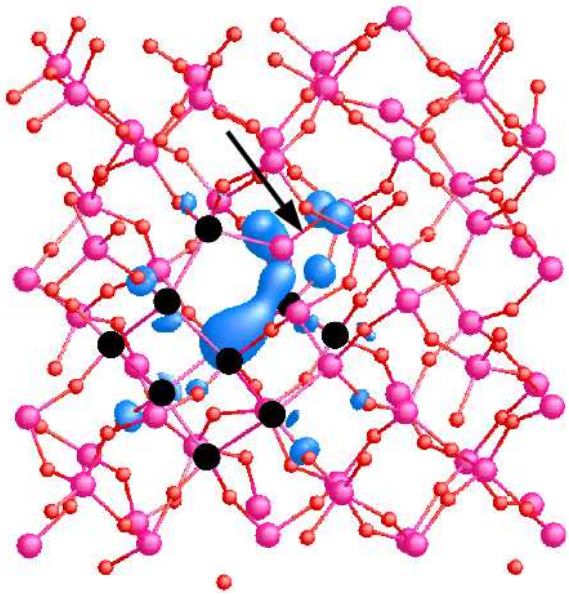


FIG. 3.22: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO dans le cas Si_{11}=O. L'isosurface correspond à une densité de probabilité 0,005.

3.4.2 Nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3)

L'étude des défauts à l'interface de nanograins de taille plus grande nécessite un temps de calcul important. Nous avons donc choisi une structure et uniquement une

constituée de défaut stabilisant (Si-O-Si). La construction du nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) est décrite dans le paragraphe 3.1.1 (p. 67).

Structure atomique et stabilité du modèle

La supercellule qui contient le nanograin $Si_{35}O_{12}$ est relaxée. La structure atomique relaxée est présentée dans la figure 3.5c (p. 69). Les caractéristiques géométriques sont très similaires à celles du système Si_{35}(3x3x3). La distance moyenne entre les premiers voisins Si dans le nanograin est égale à 2,4 Å. Les dimensions de la supercellule sont compressées de 8%. L'épaisseur de la zone interfaciale est évaluée à 3 Å. La distance moyenne Si-O et l'angle Si-O-Si des liaisons pontantes sont similaires aux valeurs dans la zone d'interface du modèle Si_{35}(3x3x3).

Les énergies de formation des deux modèles Si_{35}(3x3x3) est $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) sont respectivement égales à 33 et 25 eV. Les liaisons pontantes stabilisent donc la structure. Compte tenu du résultat obtenu pour le modèle $Si_{10}O$(2x2x2), il semble que les liaisons pontantes à l'interface stabilisent le nanograin une façon générale.

Propriétés électroniques

Nous avons calculé la structure de bandes pour le modèle $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) et évalué le gap au niveau LDA. En appliquant une correction B3LYP (voir 3.2.3, p. 77) à l'aide de l'agrégat $Si_{35}O_{12}(OH)_{36}$, nous proposons une valeur de 3,6 eV pour le gap d'énergie du nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3). Cette valeur est supérieure à celle du nanograin Si_{35}(3x3x3) (3,1 eV). Par conséquent, compte tenu du résultat du modèle $Si_{10}O$(2x2x2), la présence des liaisons pontantes semble conduire à une augmentation du gap d'énergie.

Deux nanograins $Si_{10}O$(2x2x2) et $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) de taille croissante ont la même valeur du gap. Or, d'après le modèle du confinement quantique, le nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) de taille plus grande devrait avoir un gap plus petit. Cependant c'est la présence des défauts Si-O-Si à l'interface dans ces deux modèles qui doit conduire à un même gap d'énergie. Ce résultat peut être lié aux spectres de PL dans lesquels un pic d'émission de la bande I attribué à l'état de l'interface est indépendant de la taille des nanograins.

Nous comparons les isosurfaces dans les deux cas avec ou sans défaut. Dans les deux cas, le niveau LUMO se localise sur les atomes Si à l'intérieur du ng-Si [fig. 3.23]. Cependant, pour le modèle $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) la densité à la surface du nanograin (indiquée par les flèches) est plus importante que dans le cas Si_{35}(3x3x3). Ainsi, l'interface joue un rôle important dans les propriétés électroniques et probablement dans les propriétés

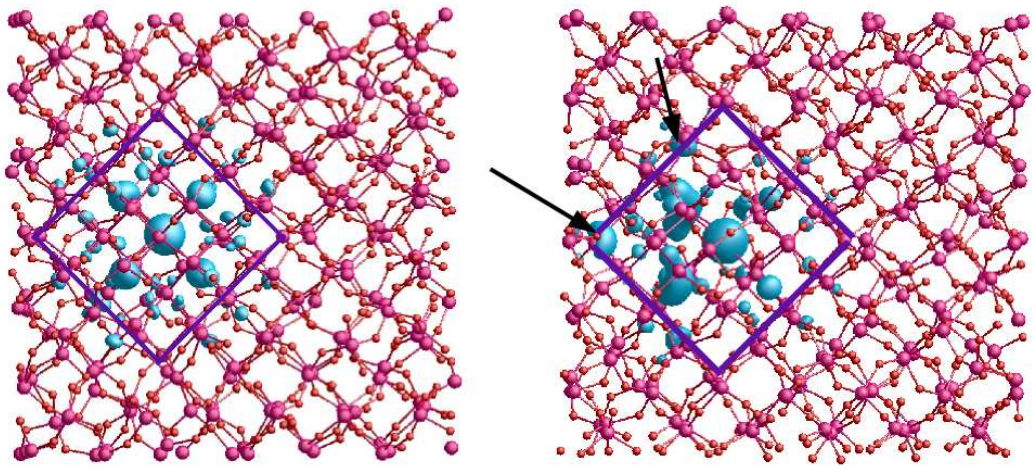


FIG. 3.23: Isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO des modèles Si_{35} (à gauche) et $Si_{35}O_{12}$ (à droite). Les isosurfaces correspondent à une densité de probabilité de 0,002. Les carrés violets limitent les surfaces des nanograins. Les fleches indiquent une probabilité de présence électronique sur les atomes Si à la surface du nanograin $Si_{35}O_{12}$.

optiques.

3.4.3 Déplacement de Stokes

Rappelons que nous avons évalué le déplacement de Stokes du nanograin Si_{10}(2x2x2) à 0,50 eV et celui du nanograin Si_{35}(3x3x3) à 0,44 eV. Nous étudions maintenant l'influence des deux types de défaut Si=O et Si-O-Si sur ce déplacement pour les nanograins de type Si_{10} et Si_{35}.

Déplacement de Stokes du modèle Si_{11}=O(2x2x2)

En utilisant l'approximation de la densité locale nous avons obtenu un déplacement de Stokes ΔE_{SS} de 1,27 eV. En prenant en compte le fait que la LDA sous-estime en moyenne de 0,25 eV, ce déplacement s'établit à 1,5 eV supérieure à la valeur 0,5 eV obtenue pour le nanograin Si_{10}(2x2x2). Puzder *et al.* [112] ont calculé dans le cadre de la LDA le déplacement de Stokes d'agrégats isolés de silicium et constaté que les agrégats avec la liaison Si=O à la surface montraient un déplacement de Stokes d'environ 1,2 eV. Notre résultat est donc cohérent avec la littérature et confirme l'interprétation de Wu *et al.* [62] dans le silicium poreux.

Nous présentons dans la figure 3.24 le spectre d'absorption corrigé du modèle Si_{11}=O. Nous observons un seuil d'absorption à 3 eV, valeur inférieure à celle du modèle Si_{10}(2x2x2). Avec la présence de la liaison Si=O, le spectre d'absorption se déplace vers les plus basses énergies.

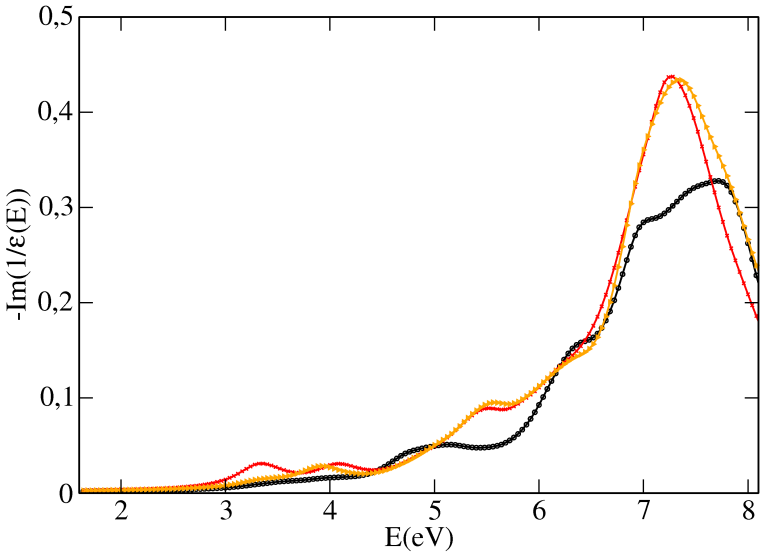


FIG. 3.24: Spectre d'absorption du modèle Si_{11}=O(2x2x2). 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz}.

À partir de la valeur de ΔE_{SS} et du gap d'énergie, nous pouvons calculer l'énergie d'émission $E_{em} = E_{gap} - \Delta E_{SS}$. Les résultats sont consignés dans le tableau 3.7 (p. 95). L'énergie d'émission pour le nanograin Si_{11}=O(2x2x2) incorporé dans la matrice est estimée à 1,8 eV. Cette valeur se rapproche des mesures de PL. Ternon *et al.* [50] ont montré que la présence d'un pic d'émission à 1,6 eV est du aux états à l'interface. Ce pic pourrait donc être attribué au défaut Si=O.

Déplacement de Stokes du système avec Si-O-Si

Nous nous intéressons maintenant aux deux systèmes qui contiennent les liaisons pontantes Si-O-Si : Si_{10}O(2x2x2) et $Si_{35}O_{12}$(3x3x3). Les valeurs de ΔE_{SS} de ces nanograins sont reportées dans le tableau 3.7. Le ΔE_{SS} du nanograin $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) est estimé à 2 eV tandis que celui du nanograin Si_{35}(3x3x3) est estimé à 0,44 eV (voir le paragraphe 3.3.5). La présence de multiples liaisons pontantes à la surface du nanograin s'accompagne d'une forte augmentation de ΔE_{SS}. L'énergie d'émission E_{em} est calculée par $E_{gap} - \Delta E_{SS}$. Pour le cas de $Si_{35}O_{12}$(3x3x3), nous avons obtenu l'énergie

d'émission de 1,6 eV. Donc, la luminescence observée à 1,6 eV de ng-Si/SiO_2 pourrait être attribuée aux liaisons pontantes Si-O-Si.

Nos résultats ne semblent pas cohérents avec ceux obtenus sur des agrégats isolés puisque Puzder *et al.* ont montré que l'influence de ces liaisons Si-O-Si sur le ΔE_{SS} est négligeable [112]. Nous attribuons cette apparente contradiction au fait que nos calculs ont été réalisés sur un système de nanograins immergés dans une matrice et nous prenons en compte l'influence de la matrice.

TAB. 3.7: L'énergie d'émission E_{em} calculé à partir de la valeur du déplacement de Stokes ΔE_{SS} et du gap d'énergie $E_{gap-B3LYP}$ pour les 3 nanograins avec les défauts.

	$E_{gap-B3LYP}$ (eV)	ΔE_{SS} (eV)	E_{em} (eV)
Si_{11}=O (1 liaison Si=O)	3,3	1,5	1,8
$Si_{10}O$ (1 liaison Si-O-Si)	3,6	0,7	2,9
$Si_{35}O_{12}$ (12 liaisons Si-O-Si)	3,6	2	1,6

3.4.4 Conclusions sur le rôle des défauts

Les défauts modifient le gap d'énergie du système ng-Si/SiO_2, et donc influencent les spectres d'absorption. La double liaison Si=O conduit à une diminution du gap et mène à un déplacement vers le rouge du spectre d'absorption. En revanche, la liaison pontante Si-O-Si mène à une augmentation du gap et à un déplacement vers le bleu du spectre d'absorption.

La présence des deux types de défauts à l'interface conduit à une augmentation du déplacement de Stokes et la luminescence observée à 1,6 eV de ng-Si/SiO_2 pourrait être attribuée soit à la double liaison Si=O soit à la liaison pontante Si-O-Si. Si on tient compte de la stabilité relative des défauts, la présence des défauts Si-O-Si parait plus probable.

Comme nous avons mis en évidence le rôle de la matrice dans les propriétés électroniques, nous allons maintenant étudier différentes formes cristallines de la matrice.

3.5 Influence de la forme cristalline de la matrice

La stœchiométrie x est un des paramètres que les expérimentateurs peuvent contrôler [115]. Nous cherchons donc à étudier l'influence de la forme cristalline de la matrice en

comparant les propriétés de trois modèles ayant une stœchiométrie similaire : le nanograin Si_{10}(2x2x2)/β-cristobalite ($x = 1,81$), le nanograin Si_{17}/α-quartz ($x = 1,85$) et le nanograin $Si_{19}O_3$/β-tridymite SiO_2 ($x = 1,79$). La construction des modèles Si_{17} et $Si_{19}O_3$ est décrite dans le paragraphe 3.1.2 (p. 69). Comme les supercellules sont orthorhombiques, la relaxation des 3 paramètres de maille conduit à une augmentation du temps de calcul. Nous avons donc construit un modèle de nanograin dans chacune de ces deux matrices. Dans le cas du nanograin Si_{17}, l'interface ng-Si/SiO_2 ne contient ni liaison pontante (Si-O-Si) ni double liaison (Si=O). Quant au modèle $Si_{19}O_3$, le nanograin contient 3 liaisons pontantes Si-O-Si à la surface.

3.5.1 Structure atomique

Après relaxation totale des positions atomiques et des dimensions de la supercellule, nous obtenons la structure atomique du nanograin Si_{17} [fig. 3.7a] et du nanograin $Si_{19}O_3$ [fig. 3.7b] (p. 71).

Dans le cas du Si_{17}, les dimensions de la supercellule sont compressées de 1% par rapport aux valeurs initiales. Rappelons que la compression est de 8% dans le cas de Si_{10}(2x2x2) dans la matrice de β-cristobalite. Les dimensions sont donc moins compressées par rapport aux systèmes de β-cristobalite. On peut expliquer cette différence en comparant les densités atomiques des matrices β-cristobalite et α-quartz. En fait, la densité atomique de la matrice de α-quartz est plus grande que celle de la matrice de β-cristobalite (voir tableau 3.8). Enlever 8 atomes d'oxygène dans le α-quartz a moins d'impact sur les paramètres de maille. Le nanograin de silicium s'inscrit à l'intérieur d'une sphère de 10 Å de diamètre. La longueur moyenne de liaison entre les premiers voisins dans le nanograin est de 2,60 Å. Les tétraèdres sont très déformés, les angles de liaison Si-Si-Si sont compris entre 93° et 130°. L'angle naturel dans le silicium cristallin est de 109°.

Tab. 3.8: La densité atomique (g/cm^3) [21, 22] et le module de compression (GPa) évalué avec Aimpro de β-cristobalite, de α-quartz et de β-tridymite.

	Densité atomique (g/cm^3)	B(GPa)
β-cristobalite	1,93	159,0
β-tridymite	2,27	159,0
α-quartz	2,65	38,5

Dans le cas du modèle $Si_{19}O_3$, les dimensions de la supercellule sont compressées de 6 à 8% par rapport aux valeurs initiales. Cette compression est moins importante que celle du Si_{10}(2x2x2) et plus importante que celle du Si_{17} et semble relier aux densités atomiques qui suivent la même évolution. Le nanograin s'inscrit à l'intérieur d'une sphère de 9 Å de diamètre. La longueur moyenne de liaison entre les premiers voisins dans le nanograin est de 2,40 Å. Rappelons que dans le silicium cristallin, cette distance est évaluée à 2,28 Å. Ainsi, pour les 3 formes cristallines de la matrice étudiées, la distance moyenne Si-Si dans les nanograins est supérieure à celle du silicium cristallin. Ce résultat est cohérent avec des observations expérimentales par la diffraction des rayons-X : le paramètre de maille du silicium incorporé dans les multicouches Si/SiO_2 amorphe est supérieur à celui du silicium cristallin [107]. La distance moyenne Si-O des liaisons pontantes est égale à 1,61 Å, l'angle moyen Si-O-Si des liaisons pontantes est égale à 157°. Des résultats similaires ont été obtenus par calculs sur l'interface plane Si/SiO_2 β-tridymite [114].

L'énergie de formation de la supercellule contenant le nanograin Si_{17} immergé dans la matrice de α-quartz SiO_2 est égale à -12,6 eV. Dans le cas de Si_{10}(2x2x2), l'énergie de formation est égale à 9,8 eV. Ainsi, le modèle Si_{17} est plus stable que le Si_{10}(2x2x2). Les modules de compression de la β-cristobalite et du α-quartz que nous avons calculés sont reportés dans le tableau 3.8. Le module de compression et la compression sont plus grands dans le cas de β-cristobalite. Pour former le nanograin Si_{10}(2x2x2) à partir de la supercellule de β-cristobalite nous perdons de l'énergie tandis que dans le cas du α-quartz, la formation du nanograin Si_{17} rend la supercellule de α-quartz plus stable. Une des raisons de ce résultat vient du fait que le α-quart est plus stable que la β-cristobalite.

L'énergie de formation dans le cas du modèle $Si_{19}O_3$ est évaluée à 2,3 eV. Cette valeur est plus faible que celle du modèle Si_{10}(2x2x2) alors que la compression des paramètres de maille et le module de compression de la β-tridymite sont similaires à ceux dans la β-cristobalite. Cela peut être expliqué par le fait que le nanograin $Si_{19}O_3$ contient 3 liaisons pontantes à l'interface qui stabilisent la structure.

3.5.2 Gap d'énergie

Les valeurs du gap B3LYP des trois nanograins Si_{10}(2x2x2), Si_{17} et $Si_{19}O_3$ sont consignées dans le tableau 3.9. Le gap B3LYP du nanograin Si_{17} est évalué à 3 eV, plus petit que le gap du Si_{10}(2x2x2). On constate que le nanograin Si_{17} a un diamètre supérieur à celui de Si_{10}(2x2x2). Les valeurs du gap sont donc cohérents avec l'effet

du confinement quantique. Le gap d'énergie du nanograin $Si_{19}O_3$ évalué à 3,5 eV est supérieur à celui du nanograin Si_{10}(2x2x2) alors que la taille du nanograin $Si_{19}O_3$ est supérieure à celle du nanograin du Si_{10}(2x2x2). Ce résultat peut être expliqué par le fait que le nanograin $Si_{19}O_3$ contient 3 liaisons pontantes à l'interface qui conduisent à une augmentation du gap. Le gap d'énergie du nanograin $Si_{19}O_3$ est comparable à celui du $Si_{10}O$(2x2x2) (3,6 eV) qui lui aussi contient de liaison pontante à l'interface. Rappelons que dans les trois cas des liaisons pontantes ($Si_{10}O$(2x2x2), $Si_{35}O_{12}$(3x3x3) et $Si_{19}O_3$), nous obtenons les gaps similaires. Ce résultat est intéressant cas les expérimentateurs ont également attribué le pic I du spectre de PL qui est indépendant de la taille de nanograins aux défauts à l'interface [2].

TAB. 3.9: Gap d'énergie (eV) des modèles Si_{17}, Si_{10}(2x2x2), Si_{35}(3x3x3) et $Si_{19}O_3$ en fonction de diamètre des nanograins (Å).

	Diamètre du nanograin	$E_{gap-B3LYP}$
Si_{10}(2x2x2)	5,6	3,4
Si_{17}	10	3,0
$Si_{19}O_3$	9	3,5
$Si_{10}O$	5,6	3,6
$Si_{35}O_{12}$	11,0	3,6

3.5.3 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption de trois modèles Si_{10}(2x2x2), Si_{17} et $Si_{19}O_3$ sont présentés dans la figure 3.25. Pour les modèles Si_{17} et $Si_{19}O_3$, le milieu devient anisotrope d'un point de vue optique parce qu'il a perdu des éléments de symétrie.

Nous avons choisi le seuil d'absorption en tant que la valeur d'énergie à laquelle le coefficient d'absorption est égal à 10^3 cm^{-1}. La bande d'absorption du Si_{10}(2x2x2) dans la β-cristobalite est de 4,3 à 8 eV alors que celle du Si_{17} dans la matrice de α-quartz s'étend de 1,6 à 8 eV. L'absorption du nanograin $Si_{19}O_3$ devient significative à partir de l'énergie 3,1 eV. L'absorption à basse énergie du nanograin $Si_{19}O_3$ est aussi efficace que celle du nanograin Si_{17}. Nous pouvons estimer que les nanograins dans la matrice de α-quartz ou β-tridymite absorbent à basses énergies (dans le visible et proche du domaine visible) plus efficacement que les nanograins dans la matrice de β-cristobalite. Les propriétés d'absorption dépendent donc fortement de la forme cristalline de la

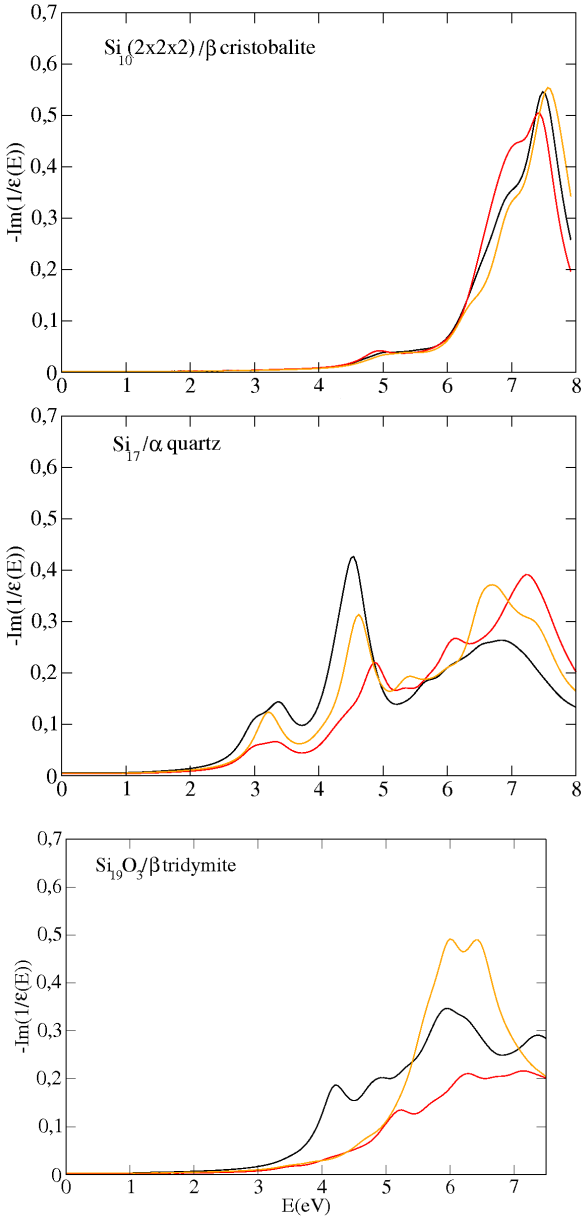
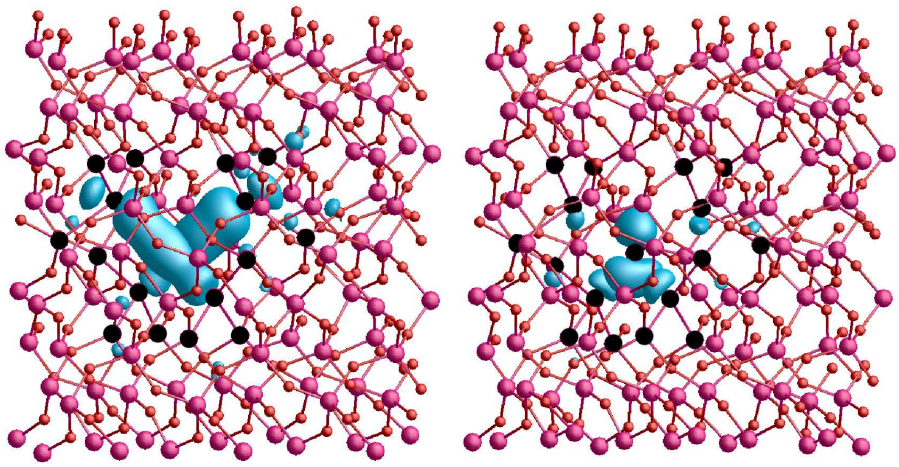


FIG. 3.25: Spectre d'absorption des nanograins Si_{10}(2x2x2), Si_{17} et $Si_{19}O_3$. 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy} et ε_{zz}. Les corrections sont faites sur les valeurs d'énergie des axes des abscisses.

matrice. Expérimentalement, il serait intéressant d'étudier et de mieux contrôller la phase cristalline de la matrice.

Nous interprétons maintenant les pics d'absorption dans le cas du nanograin Si_{17} dans la matrice de α-quartz. Le premier pic à 3 eV correspond à la transition HOMO-LUMO et le deuxième à 4,4 eV correspond à la transition HOMO-LUMO+2. Les iso-



(a) (b)

FIG. 3.26: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham (a) du niveau HOMO et (b) du niveau LUMO+2 dans le cas du nanograin Si_{17} dans α-quartz. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,005.

surfaces du niveau HOMO et LUMO+2 [fig. 3.26] se localisent à l'intérieur du nanograin. On peut estimer qu'il y a une forte possibilité de créer les paires électron-trou à l'intérieur du nanograin, indépendamment de l'interface.

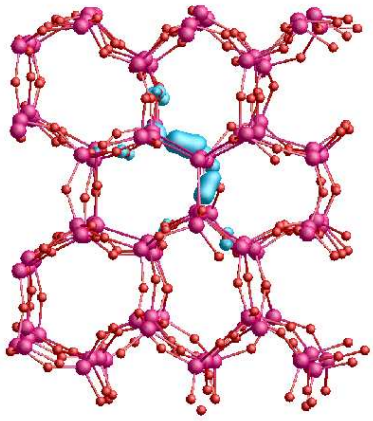


FIG. 3.27: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO du nanograin $Si_{19}O_3$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008.

Les isosurfaces du niveau HOMO et LUMO du nanograin $Si_{19}O_3$ sont présentés dans les figures 3.27 et 3.28. Le niveau HOMO se localise sur quelques atomes de silicium à la surface du nanograin. Le niveau LUMO se localise sur les atomes Si du nanograin.

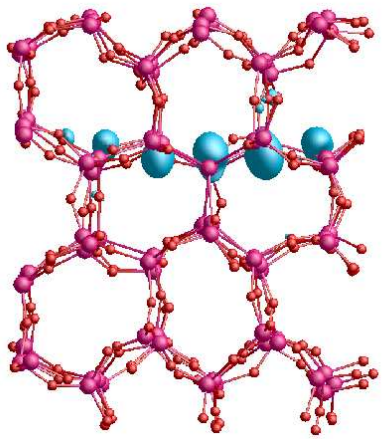


FIG. 3.28: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO du nanograin $Si_{19}O_3$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,008.

3.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus sur le matériau à base de silice contenant des nanograins de silicium. Afin d'étudier des nanograins dont la taille est dans la gamme étudiée expérimentalement, nous avons construit des supercellules contenant des milliers d'électrons. Ce sont les gros calculs très difficiles à réaliser dans le cadre de la DFT. Cependant, à l'aide du code Aimpro, nous avons réussi à relaxer ces supercellules et étudié les propriétés électroniques et d'absorption du matériau.

Sur le plan des structures atomiques, nous retrouvons des résultats expérimentaux. Les distances entre premiers voisins Si-Si de nanograins sont supérieures à celle dans le silicium cristallin. Entre le nanograin et la matrice, nous identifions une zone d'interface de 3 Å d'épaisseur. L'énergie de formation du matériau augmente avec la densité de nanograins et avec la taille de nanograins.

Les propriétés électroniques sont étudiées avec l'approche de la densité locale. Comme cette approche sous-estime le gap d'énergie, nous avons proposé une méthode pour corriger le gap avec la fonctionnelle B3LYP. Les valeurs du gap d'énergie évaluées avec la B3LYP sont comparables à celles obtenues expérimentalement. Le gap d'énergie augmente et le spectre d'absorption du nanograin est déplacé vers les plus hautes énergies lorsque la taille de nanograin diminue. Ces résultats sont cohérents avec l'effet du confinement quantique. La section efficace d'absorption ont été évalué entre 10^{-18} à 10^{-15} cm^2. Les valeurs de $^{-16}$ cm^2 à $^{-15}$ cm^2 sont obtenues par des expériences de PL. Cette section augmente avec l'énergie d'excitation et la taille de nanograins. Nous avons

choisi d'étudier les propriétés d'émission à travers le déplacement de Stokes. Ce dernier augmente lorsque la taille du nanograin diminue. Nous proposons une gamme de l'énergie d'émission pour différentes tailles de nanograins.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le spectre de luminescence du matériau contient deux pics I et Q. Dans le cas des nanograins plus petits que 2 nm, le pic I attribué à des défauts à l'interface est plus intense. Un des sujets d'actualité est d'identifier le type de défaut dont il s'agit. Les recherches expérimentales et théoriques ont suggéré deux types de défauts possibles. Ce sont la liaison pontante Si-O-Si et la double liaison Si=O. Contrairement aux études théoriques publiées jusqu'à maintenant dans la littérature, nous proposons les modèles de nanograins contenant ces deux types de défauts immergés dans une matrice de SiO_2. Nous avons étudié la stabilité de chacun de ces deux défauts ainsi que les propriétés électroniques et optiques. Nous concluons que le pic I à 1,6 eV est bien dû à ces deux types de défauts. D'un point de vue de la stabilité, les liaisons pontantes Si-O-Si semblent convenir d'avantage.

Le dernier point abordé est l'influence de la forme cristalline de la matrice de silice sur les propriétés du matériau. Nous avons montré que les propriétés d'absorption du matériau dépendent fortement de la forme cristalline de la matrice. Les spectres d'absorption des nanograins dans une matrice de α-quartz ou β-tridymite sont plus étendus que ceux des nanograins dans une matrice de β-cristobalite. L'excitation par la lumière dans le domaine visible est plus efficace dans les systèmes de nanograins dans le α-quartz ou β-tridymite que dans le système de nanograins dans la β-cristobalite. Des études expérimentales supplémentaires semblent nécessaires afin de confirmer ce résultat.

À la fin des études sur le matériau constitué des nanograins dans une matrice de silice, nous allons maintenant regarder dans le chapitre 4 les résultats obtenus sur ce matériau dopé avec l'erbium.

Chapitre 4

Systèmes dopés Er

Les matériaux constitués de nanograins de silicium et d'ions Er^{3+} immergés dans une matrice de silice produisent une émission stimulée à 1,54 μm. Ces matériaux se révèlent très intéressants puisque cette longueur d'onde de 1,54 μm correspond à une absorption minimale dans les fibres optiques. Les ions Er^{3+} ne peuvent être excités efficacement que par l'intermédiaire des nanograins de silicium comme cela a été mis en évidence par des études expérimentales [27, 28, 34]. Deux modèles de transfert ont été proposés : le transfert par interaction d'échange [72] et par interaction dipôle-dipôle [71].

L'objectif de notre travail est d'étudier la stabilité, les structures atomiques et les propriétés électroniques de ce type de matériau afin d'envisager un mécanisme possible de transfert d'énergie entre un nanograin de silicium et un ion Er^{3+}.

Pour mener à bien ce travail, nous étudions d'abord deux matériaux plus simples : le silicium cristallin dopé avec l'erbium et la β-cristobalite dopée avec l'erbium. Ensuite, nous étudions les propriétés atomiques et électroniques des nanograins de silicium immergés dans une matrice de silice dopée avec l'erbium en considérant plusieurs sites pour la terre rare.

4.1 Silicium cristallin dopé avec l'erbium

Le mécanisme d'excitation d'un ion Er^{3+} dans le silicium cristallin passe par l'hypothèse de la présence d'un niveau donneur dans la bande interdite du silicium (chapitre 1, p. 34). Le groupe de R. Jones de l'Université d'Exeter ont étudié la stabilité et les propriétés électroniques du silicium cristallin dopé avec l'erbium [64, 65]. Les calculs des niveaux électroniques introduits par la terre rare ont été menés avec la méthode « mar-

ker ». Jones et Prezzi *et al.* ont utilisé les positions des niveaux introduits par des défauts de référence (soufre et nickel) dans la bande interdite du silicium cristallin pour évaluer les positions des niveaux introduits par l'Er. Les positions des niveaux introduits par les défauts de référence ont été mesurées expérimentalement et calculées avec le code Aimpro. La différence d'énergie entre les positions calculées et mesurées des défauts de référence a été utilisée pour corriger les positions des niveaux introduits par la terre rare calculées avec le code Aimpro.

Il est apparu intéressant de reprendre une partie de cette étude afin de tester notre méthode de calcul de niveaux, dite méthode « bulk marker » (paragraphe 2.3.3, p. 56). Cette méthode nous permet de déterminer des positions des niveaux donneur et accepteur par rapport aux bande de valence et bande de conduction. Cette étude nous aidera aussi à comparer les propriétés électroniques de deux matériaux, le silicium cristallin dopé avec l'erbium et les nanograins de silicium immergés dans une matrice de silice dopée avec l'erbium.

4.1.1 Er en substitution dans le silicium

Nous traitons le cas de l'erbium en substitution dans le silicium cristallin. Nous partons d'une supercellule cubique contenant 64 atomes de silicium. Le paramètre de maille est maintenu à celui optimisé pour le silicium cristallin. Nous utilisons la base Si-C44G* optimisée pour le silicium cristallin. Les calculs sont effectués dans l'approximation spin polarisé (LSDA). Pour modéliser l'erbium en substitution dans le silicium, nous remplaçons un atome Si dans la supercellule initiale par un atome d'erbium. Comme dans le silicium toutes les positions atomiques sont équivalentes, il n'y a qu'un seule site de substitution possible pour l'erbium.

Toutes les positions atomiques sont relaxées en gardant la symétrie locale T_d de l'atome Er. Dans la structure finale [fig. 4.1], la distance entre l'atome Er et ses quatre proches voisins Si est égale à 2,66 Å. Cette distance dans le composé $ErSi_2$ est évaluée à 2,90 Å en utilisant le code Aimpro. L'énergie de formation de la supercellule évaluée avec la base Si-C44G* est égale à 5,9 eV.

Nous calculons les niveaux associés à l'atome Er avec la méthode « bulk marker ». Dans la bande interdite du silicium, deux niveaux associés à la terre rare sont apparus : le niveau accepteur $E(-/0) = E_c - 0,72$ eV et le niveau donneur $E(0/+) = E_v + 0,4$ eV. En considérant la valeur expérimentale du gap d'énergie du silicium massif (1,17 eV), nous évaluons le niveau donneur à $E(0/+) = E_c - 0,77$ eV (voir figure 4.2).

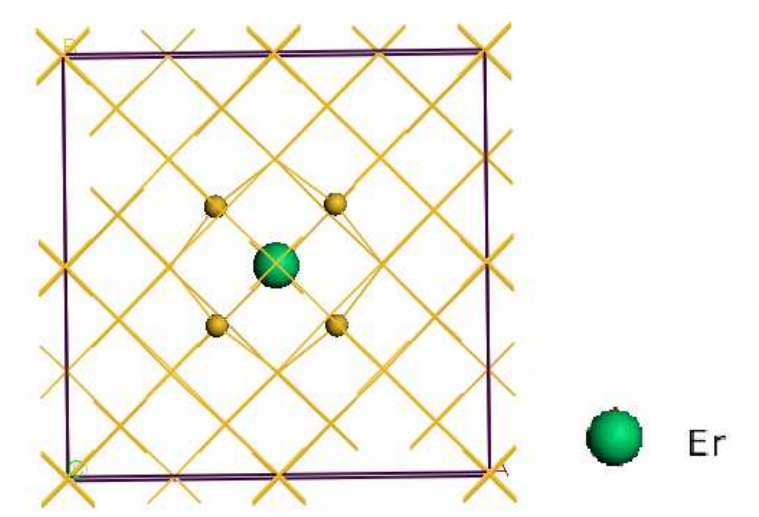


FIG. 4.1: Structure atomique relaxée de la supercellule de silicium cristallin dopé avec l'erbium en substitution. L'atome Er et ses quatre premiers voisins silicium sont représentés par des boules.

Regardons maintenant les différentes possibilités d'exciter la terre rare. Avec une énergie d'excitation supérieure au gap d'énergie du silicium, nous pouvons créer une paire électron-trou, telle que l'électron se trouve dans la bande de conduction tandis que le trou apparait dans la bande de valence. Le niveau donneur $E(0/+)$ possède un électron qui peut se recombiner avec le trou de la bande de valence en émettant une énergie évaluée à $E(0/+) - E_v = 0,4$ eV. Cette énergie qui peut être transférée à la terre rare est cependant insuffisante pour l'exciter de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers le premier état excité $^4I_{13/2}$ qui se trouve à 0,8 eV au dessus.

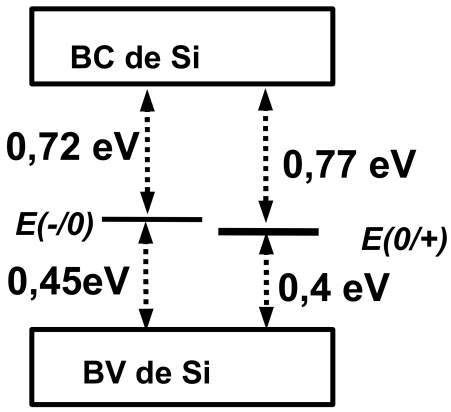


FIG. 4.2: Niveaux associés à l'erbium dans la bande interdite du silicium cristallin.

Un deuxième mécanisme envisageable passe pour la création d'une paire électron-trou avec une énergie de 0,77 eV [fig. 4.2]. Dans ce cas, l'électron est excité du niveau donneur vers la bande de conduction en laissant un trou au niveau donneur. La recombinaison non radiative électron-trou libère une énergie de 0,77 eV. Cette énergie voisine de 0,8 eV est toujours insuffisante pour exciter la terre rare.

Le troisième mécanisme envisageable concerne le niveau accepteur qui se trouve à 0,72 eV en dessous de E_c. Nous pouvons créer une paire électron-trou avec une excitation de 1,17 eV. L'électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction. Cet électron peut se recombiner avec un trou du niveau accepteur $E(-/0)$ [fig. 4.2]. L'énergie de recombinaison évaluée à 0,72 eV se rapproche de 0,8 eV mais est toujours insuffisante pour exciter la terre rare.

Le quatrième mécanisme passe pour la création d'une paire électron-trou avec une énergie d'excitation inhabituelle de 0,45 eV. L'électron est excité de la bande de valence vers le niveau accepteur qui se trouve à 0,45 eV au dessus en laissant un trou dans la bande de valence [fig. 4.2]. Cette paire électron-trou peut se recombiner de façon non radiative. L'énergie de recombinaison évaluée à 0,45 eV est insuffisante pour exciter la terre rare.

Ainsi, ces deux niveaux sont trop proches du milieu de la bande interdite et aucun d'eux ne peut servir de piège de relaxation comme le modèle présenté dans le chapitre 1. Nous concluons, comme R. Jones [65], que ces niveaux ne peuvent pas être responsables de la luminescence à 0,8 eV.

4.1.2 Er en interstitiel dans le silicium

Nous choisissons d'étudier un autre cas : l'erbium en interstitiel dans le silicium. Nous partons d'une supercellule cubique contenant 64 atomes de silicium. Le paramètre de maille est maintenu à celui optimisé pour le silicium cristallin. Nous utilisons la base Si-C44G* optimisée pour le silicium cristallin. Pour modéliser l'erbium en interstitiel, nous ajoutons un atome Er sur un site tétraédrique dans la supercellule.

Nous relaxons toutes les positions atomiques. La structure finale est présentée dans la figure 4.3. La distance entre l'atome Er et ses quatre premiers voisins Si est égale à 2,53 Å. Cette distance est comparable à celle dans le cas l'erbium en substitution. L'énergie de formation de la supercellule évaluée avec la base C44G* est égale à 5,5 eV.

Nous avons calculé les niveaux associés à l'atome Er avec la méthode « bulk marker ». Un niveau accepteur $E(-/0)$ apparaît à 0,02 eV en-dessous de E_c (soit $E(-/0) =$

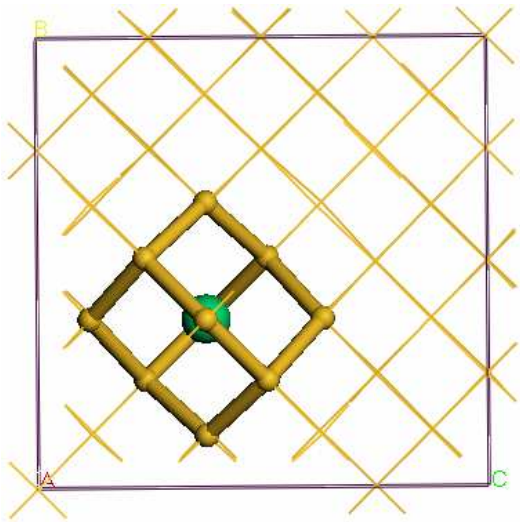


FIG. 4.3: Structure atomique relaxée de la supercellule de silicium cristallin dopé avec l'erbium en interstitiel. L'atome Er et ses voisins silicium sont représentés par des boules.

$E_c - 0,02$ eV). Dans ce cas, la terre rare est un mauvais accepteur. Ce dernier peut cependant entrer en compte dans un mécanisme mais il se situe loin de $E_c - 0,15$ eV. Un niveau donneur se situe à 1,19 eV au-dessus de E_v (soit $E(0/+) = E_v + 1,19$ eV). Il se situe donc dans la bande de conduction. Il n'y a donc pas de niveau qui pourrait servir de piège de relaxation comme dans le modèle présenté (chapitre 1, p. 34).

4.1.3 Conclusion

L'atome Er se situe préférentiellement sur un site interstitiel tétraédrique. On a montré que dans ce cas l'erbium est inactif. Le dopage seul de l'erbium dans le silicium ne permet pas expliquer la luminescence à 0,8 eV pourtant connue dans la littérature [15]. Les théoriciens ont étudié le codopage du silicium avec de l'erbium et de l'oxygène et ont montré la présence de niveaux dans la bande interdite du silicium [64]. Le défaut Er_i-O_3 introduit enfin un niveau donneur $(+/++) = E_c - 0,11$ eV qui correspond à la position du piège de relaxation comme dans le modèle présenté dans le chapitre 1. Ce codopage peut donc expliquer la luminescence de la terre rare dans le silicium.

Les niveaux accepteur et donneur que nous avons obtenus sont de l'ordre de 0,1 eV plus profonds que les niveaux évalués dans la littérature [64, 65]. Ainsi, notre méthode appelée « bulk marker » se compare bien à la méthode « marker ». Rappelons que cette dernière a été validée sur différents matériaux et dopants [116, 117]. Nous allons donc utiliser dans la suite la méthode « bulk marker » pour calculer les niveaux apparaissant

dans la structure de bandes du matériau constitué de nanograins de silicium et d'ions Er^{3+} immergés dans une matrice de silice.

4.2 β-cristobalite SiO_2 dopée avec l'erbium

Avant de traiter le matériau constitué de nanograins de silicium immergés dans une matrice de silice dopée avec l'erbium, nous réalisons une étude préliminaire sur la β-cristobalite SiO_2 dopée avec l'erbium. Nous étudions la stabilité de différentes positions de l'erbium afin de déterminer le site favorable de la terre rare dans la matrice. Deux sites de l'erbium sont considérés : en substitution d'un atome Si et en interstitiel.

Nous construisons une supercellule de β-cristobalite (2x2x2) qui contient 64 atomes de silicium et 128 atomes d'oxygène. Le paramètre de maille est maintenu égal à celui optimisé pour la β-cristobalite. L'atome Er est ajouté en interstitiel sur un site tétraédrique du point de vue des voisins Si dans la matrice de silice. Toutes les positions atomiques sont relaxées. L'énergie de formation E_f de cette supercellule contenant l'erbium est évaluée à 8,0 eV.

Pour le cas de l'Er en substitution d'un silicium, nous construisons également une supercellule de β-cristobalite (2x2x2) qui contient 64 atomes de silicium et 128 atomes d'oxygène. Le paramètre de maille est également maintenu constant. Nous remplaçons un atome Si dans la matrice de silice par un atome Er. Toutes les positions atomiques sont relaxées. L'énergie de formation dans ce cas est évaluée à 6,2 eV.

L'étude sur la matrice de SiO_2 dopée avec l'erbium nous donne une idée sur la stabilité des différents sites de l'erbium. Ainsi, l'erbium se situe préférentiellement en substitution d'un silicium dans SiO_2. Par comparaison avec les deux cas de l'erbium dans le silicium cristallin, l'erbium dans SiO_2 β cristobalite est moins stable. En revanche, nous avons montré dans le chapitre 3 que les nanograins dans le α quartz sont plus stables que dans la β cristobalite, nous suggérons que l'énergie de formation de l'erbium et des nanograins immergés dans le α quartz est plus faible que celle du silicium dopé avec l'erbium.

4.3 Nanograin de Si dans SiO_2 dopée avec l'erbium

La section efficace d'absorption à 488 nm de la terre rare dans les fibres optiques à base de silice est de l'ordre 10^{-20}-10^{-21} cm^2 [118]. Comme nous l'avons vu dans le

chapitre 3 (p. 86), des nanograins de silicium dans une matrice de silice ont de fortes sections efficaces d'absorption de 10^{-15}-10^{-16} cm^2. Les recherches expérimentales ont mis en évidence le rôle de sensibilisateur des nanograins de silicium. Les nanograins absorbent une énergie d'excitation et ensuite la transfèrent à la terre rare. Ainsi, avec la présence des nanograins dans la matrice de silice, la section efficace d'absorption effective de la terre rare augmente de 2 à 4 ordres de grandeur [34, 35]. Nous étudions par la suite ce matériau afin d'envisager un mécanisme de transfert d'énergie entre le nanograin et la terre rare.

4.3.1 Modèles

Les études expérimentales sur le matériau constitué de nanograins immergés dans une matrice de silice dopée avec des ions Er^{3+} ont montré que les ions luminescents Er^{3+} sont localisés dans la zone d'interface entre le nanograin et la matrice [29]. Gourbilleau *et al.* [73] ont montré que la distance maximale d'interaction entre un nanograin et un ion Er^{3+} était d'environ 5 Å.

Dans une étude expérimentale sur des multicouches Si/SiO_2 par microscopie électronique en transmission, l'épaisseur de la zone d'interface a été évaluée à 3 Å [108]. Dans le chapitre 3, nous avons également évalué une zone d'interface de 3 Å d'épaisseur entre un nanograin et la matrice de SiO_2. Nous illustrons dans la figure 4.4 un nanograin de 3 nm de diamètre avec une zone interface de 3 Å d'épaisseur.

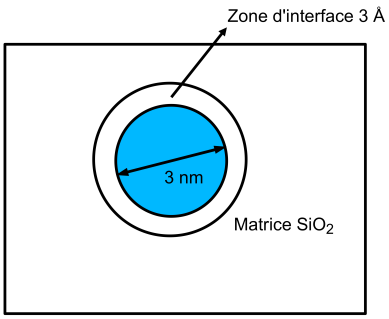


FIG. 4.4: Nanograin Si de 3 nm de diamètre avec une interface de 3 Å d'épaisseur.

Nous plaçons un atome Er dans chaque supercellule qui contient un nanograin pour étudier l'interaction entre une terre rare et un nanograin. Nous choisissons 2 nanograins de tailles différentes : Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3). Dans ces deux cas, la densité de la

terre rare est de 3,84.10^{20}cm^{-3} et de 1,12.10^{20}cm^{-3}, respectivement. Remarquons que les expériences relatent des densités dans la gamme 10^{17}-10^{19}cm^{-3} [70].

Nous plaçons la terre rare soit à la surface du nanograin soit dans la zone d'interface ng-Si/SiO_2, c'est-à-dire à une distance d'environ 3 Å de la surface du nanograin. Les sites étudiés sont en substitution d'un silicium à la surface du nanograin (Er_{Si}), en interstitiel (Er_i) et en substitution d'un silicium dans la zone d'interface (Er_{SiO_2}).

4.3.2 Er en substitution à la surface d'un nanograin (Er_{Si})

Dans les deux structures relaxées Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3), nous ajoutons un atome Er en substitution d'un silicium à la surface d'un nanograin.

Structures atomiques

Il y a deux possibilités de placer l'atome Er en substitution d'un silicium à la surface du nanograin. Le premier site est en substitution d'un silicium ayant 2 proches voisins Si et 2 proches voisins O. Le deuxième site est en substitution d'un silicium ayant 3 proches voisins Si et 1 proche voisin O. Nous avons testé ces deux sites dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) et nous choisissons présenter la structure la plus stable : l'erbium en substitution d'un silicium ayant 2 voisins Si et 2 voisins O. Nous étudions également ce site dans le cas du nanograin de taille plus grande Si_{35}(3x3x3).

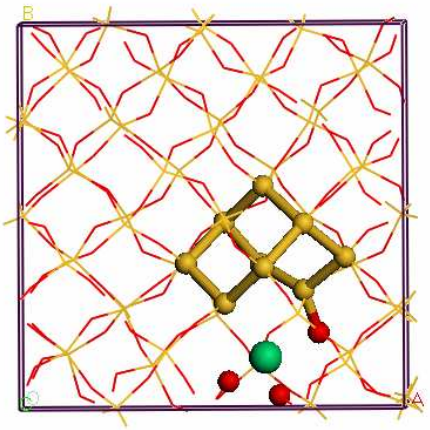


FIG. 4.5: Nanograin Si_{10}(2x2x2) avec la terre rare en substitution d'un silicium à la surface du nanograin. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et les premiers voisins oxygène sont représentés par des boules.

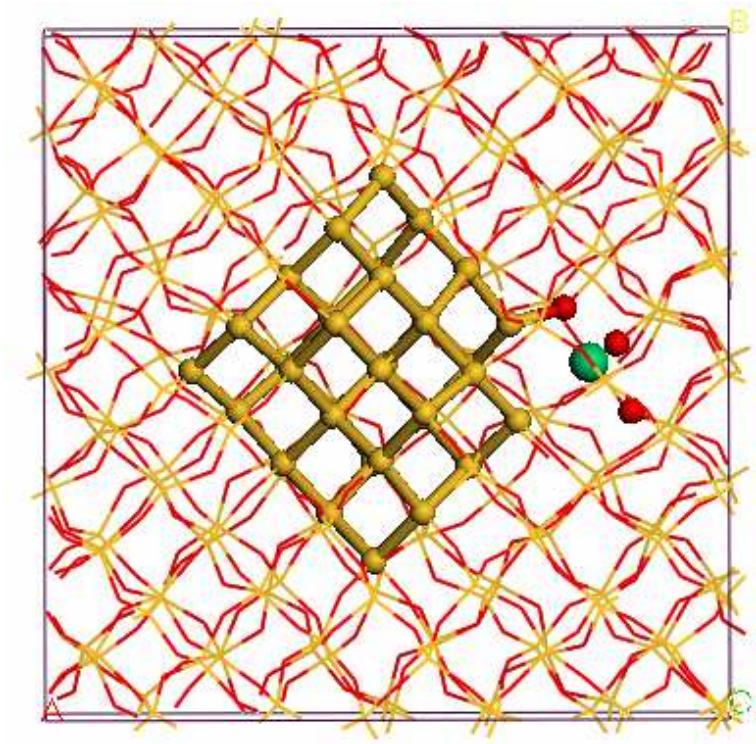


FIG. 4.6: Nanograin Si_{35}(3x3x3) avec la terre rare en substitution d'un silicium à la surface du nanograin. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et les premiers voisins oxygène sont représentés par des boules.

Toutes les positions atomiques dans les deux supercellules Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3) contenant l'atome Er sont relaxées. Le paramètre de maille est fixé à celui optimisé pour la supercellule Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3) sans l'atome Er. Les structures relaxées sont présentées dans les figures 4.5 et 4.6. Dans les deux cas, l'erbium a trois premiers voisins oxygène et deux secondes voisins silicium. Les distances Er-O sont évaluées à 2,0 Å, 2,0 Å et 2,4 Å. Les distances Er-Si sont évaluées à 2,8 Å et 3,2 Å. Les valeurs des distances Er-O sont similaires à celles dans l'oxyde d'erbium évaluées avec le code Aimpro à 2,2 Å. Les distances Er-Si sont comparables à celles du composé $ErSi_2$ évaluées en utilisant le code Aimpro à 2,9 Å.

Spectre d'absorption

La figure 4.7 présente le spectre d'absorption du système qui contient le nanograin Si_{10}(2x2x2) et l'atome Er en substitution à la surface du nanograin. À l'aide de structure de bandes, le pic d'absorption à 2,4 eV est attribué à la transition HOMO-LUMO (spin β). La section efficace d'absorption à l'énergie de 2,4 eV est évaluée à $3{,}2.10^{-16}$ cm^2.

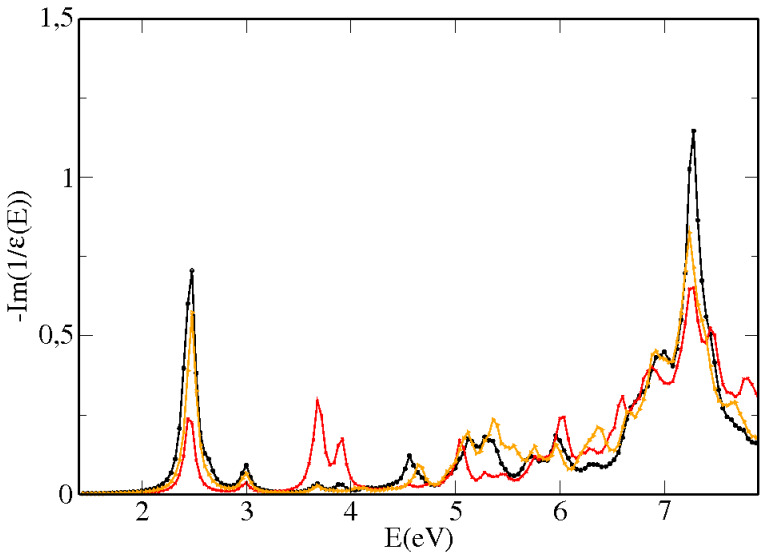


FIG. 4.7: Spectre d'absorption de Si_{10}(2x2x2) avec Er en substitution à la surface du nanograin. 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz}.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales [119]. Dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) dans la supercellule sans l'erbium, la section efficace d'absorption à l'énergie 2,4 eV, égale à celle à 2,5 eV a été évaluée à l'ordre de 10^{-18} cm^2 (chapitre 3). Ainsi, par rapport au cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), la section efficace d'absorption à l'énergie 2,4 eV du matériau contenant la terre rare augmente de 2 ordres de grandeur. Cette augmentation pourrait être attribuée à la distorsion de la structure géométrique.

Pour le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3), le spectre d'absorption est présenté dans la figure 4.8. Le pic d'absorption à 2,1 eV est attribué à la transition HOMO-LUMO (spin β) comme l'indique la structure de bandes. La section efficace d'absorption à 2,1 eV est évaluée à 3,5.10^{-16} cm^2. Par comparaison à la supercellule contenant seulement le nanograin, la section efficace d'absorption du matériau contenant le nanograin et l'erbium augmente d'un ordre de grandeur.

Propriétés électroniques

Nous envisageons maintenant le transfert d'énergie par le modèle d'échange. Pour le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), les isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham associée au niveau HOMO et LUMO du spin β sont présentées dans les figures 4.9 et 4.10. L'isosurface correspondant au niveau HOMO se localise sur les atomes de

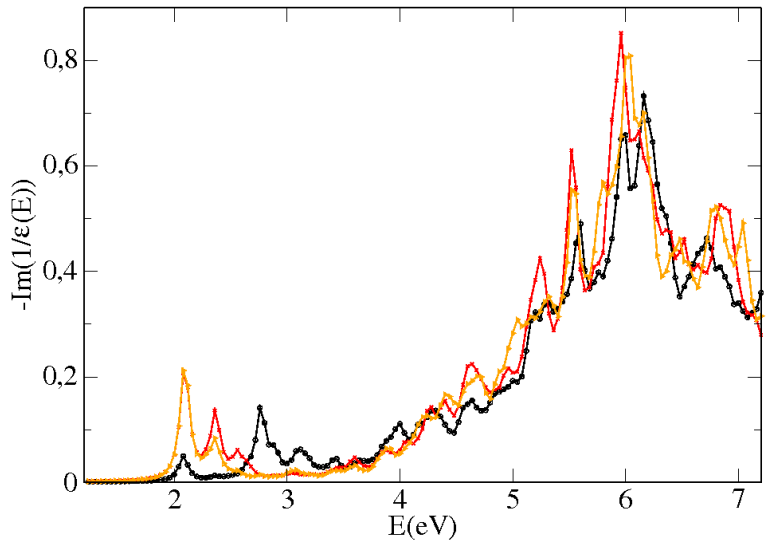


FIG. 4.8: Spectre d'absorption dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{35}(3x3x3). 3 courbes correspondent aux éléments diagonaux ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz}.

silicium du nanograin. Il y a donc une densité de probabilité de présence électronique de 0,003 à la surface du nanograin. Pour le niveau LUMO, l'isosurface se localise sur l'espace entre le nanograin et la terre rare (indiquée par des flèches). Rappelons que la distance entre le nanograin et la terre rare est de moins de 3 Å. On peut envisager que lors d'une excitation, un électron du nanograin transite du niveau HOMO vers le niveau LUMO. Cet électron se trouve dans la zone entre le nanograin et la terre rare. Ainsi, la terre rare pourrait donc être excitée par l'échange d'électron avec le nanograin, comme dans le modèle Dexter.

Pour le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3), les isosurfaces des niveaux HOMO et LUMO sont présentées dans les figures 4.11 et 4.12. Nous faisons les même constatations qualitatives. Ainsi, le modèle d'échange peut être expliqué de la même façon que dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2).

Nous regardons maintenant un autre aspect du transfert. Nous cherchons à évaluer les niveaux introduits par la terre rare dans la structure de bandes avec la méthode « bulk marker ». Pour les deux cas (Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3)), un niveau accepteur et un niveau donneur apparaissent dans la bande interdite du nanograin. Pour le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), nous présentons le schéma de ces niveaux dans la figure 4.13. Le niveau accepteur $E(-/0)$ se situe à 1,1 eV en dessous du maximum de la bande de conduction [fig. 4.13]. Admettons qu'il soit possible d'exciter des électrons de la bande de valence vers le niveau $E(-/0)$. L'électron excité se trouve au niveau accepteur, un

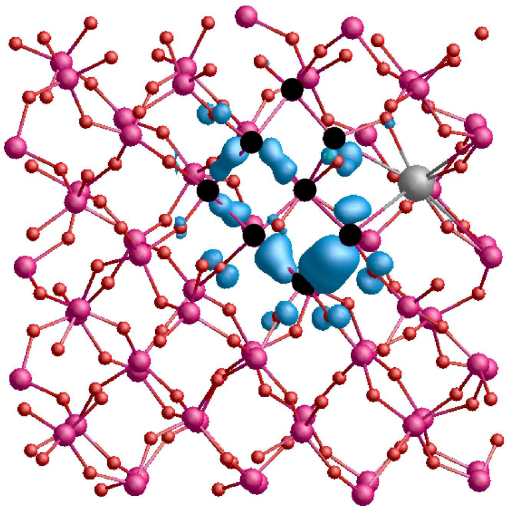


FIG. 4.9: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. L'atome Er est en couleur clair, les atomes Si du nanograin sont en noir.

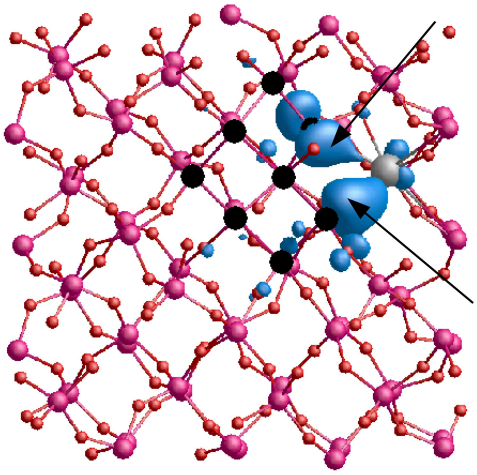


FIG. 4.10: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO avec le spin β dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{10}(2x2x2). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les flèches indiquent une probabilité de présence entre le nanograin et l'erbium. L'atome Er est en couleur clair, les atomes Si du nanograin sont en noir.

trou est créé dans la bande de valence. L'énergie de la recombinaison non radiative de cette paire électron-trou pourrait être transférée à l'ion terre rare pour exciter la terre

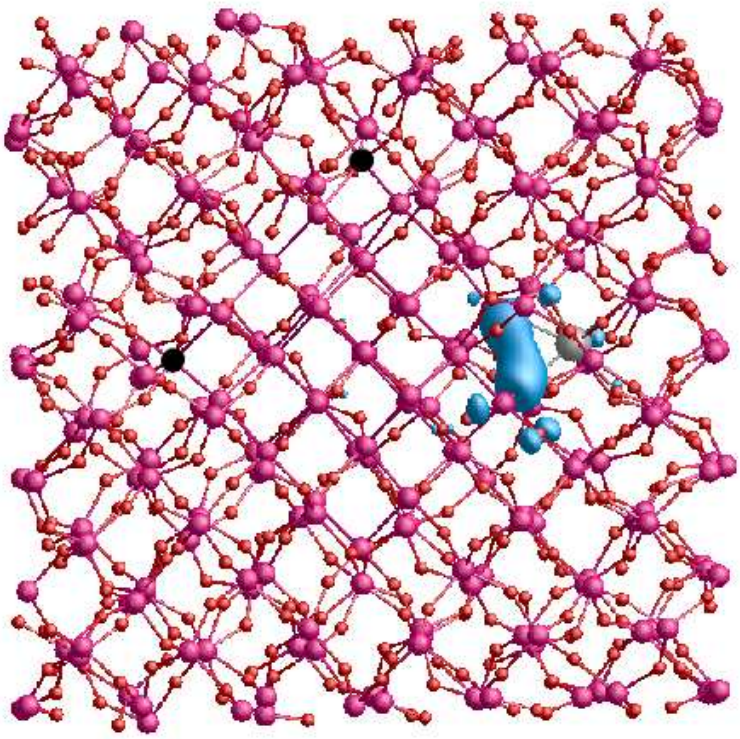


FIG. 4.11: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{35}(3x3x3). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. L'atome Er est en couleur clair, deux atomes Si à la surface du nanograins sont en noir.

rare. Ce mécanisme est a priori possible puisque l'énergie transférée est supérieure à 0,8 eV.

Le niveau donneur $E(0/+)$ se situe à 1,4 eV au dessus de la bande de valence [fig. 4.13]. En considérant le gap B3LYP du nanograin (3,4 eV), le niveau donneur est positionné à 2 eV en dessous de E_c. Deux mécanismes sont possibles :

Le premier consiste en la formation d'une paire électron-trou avec une excitation de 3,4 eV. L'électron est excité vers la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. L'électron du niveau donneur se recombine avec le trou dans la bande de valence en émettant une énergie de $E(0/+) - E_v$ évalué à 1,4 eV. Ce mécanisme est analogue à celui dans le silicium cristallin.

Le deuxième passe à la création d'une paire électron-trou avec une excitation de 2 eV. L'électron qui se trouve au niveau donneur sera excité vers la bande de conduction. Cet électron se recombine avec le trou du niveau donneur en émettant une énergie de 2 eV. Cette énergie pourrait être transférée à la terre rare pour l'exciter.

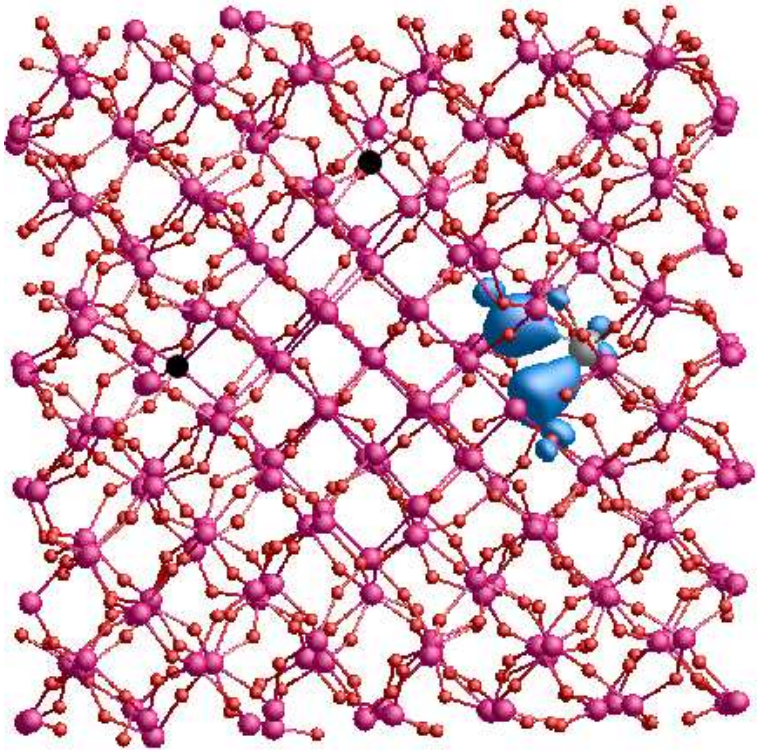


FIG. 4.12: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO (spin β) dans le cas Er en substitution à la surface du nanograin Si_{35}(3x3x3). L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. L'atome Er est en couleur clair, deux atomes Si à la surface du nanograins sont en noir.

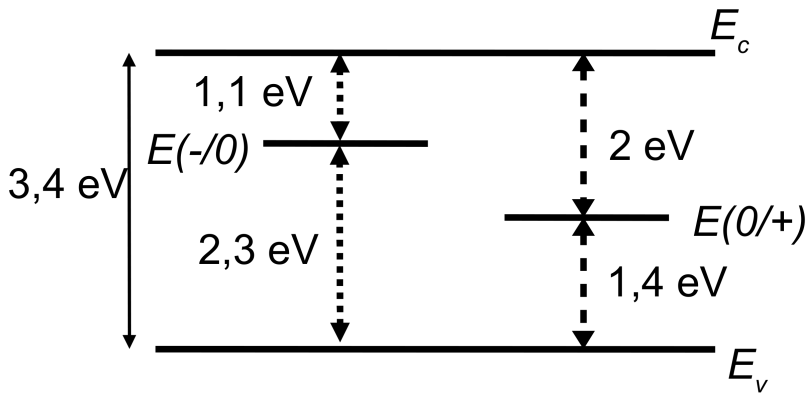


FIG. 4.13: Niveau accepteur $E(-/0)$ et niveau donneur $E(0/+)$ introduits par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{10}(2x2x2).

Pour le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3), les niveaux accepteur et donneur sont représentés dans la figure 4.14. De même façon que dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), nous pouvons envisager 3 mécanismes d'excitation de la terre rare par l'intermédiaire des niveaux donneur et accepteur.

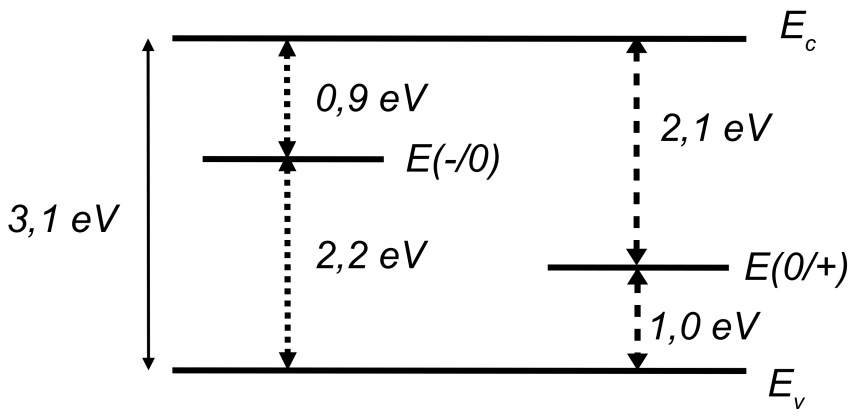


FIG. 4.14: Niveau accepteur $E(-/0)$ introduit par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{35}(3x3x3).

4.3.3 Er en interstitiel dans la zone d'interface (Er_i)

Structures atomiques

Dans les deux systèmes Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3), nous cherchons à étudier un atome Er ajouté sur un site interstitiel de nature octaédrique dans la zone d'interface. La distance minimale entre la terre rare et la surface du nanograin est d'environ 3 Å. Plusieurs sites pour placer l'atome Er sont possibles. Dans ce cadre, nous choisissons étudier un des sites (calculs coûteux) représenté dans la figure 4.15.

Toutes les positions atomiques dans la supercellule (2x2x2) de β-cristobalite qui contient le nanograin Si_{10} et l'atome Er sont relaxées tandis que le paramètre de maille est fixé à la valeur optimisée pour la supercellule sans l'atome Er. Dans la structure relaxée, l'atome Er est sur un site octaédrique non régulier. La distance Er-O est comprise entre 2,0 et 2,8 Å. Dans l'oxyde d'erbium Er_2O_3, la distance entre chaque atome Er et ses six premiers voisins O est évaluée à 2,2 Å en utilisant le code Aimpro. La distance minimale entre l'atome Er et le nanograin est de 2,9 Å. La structure finale est présentée dans la figure 4.15.

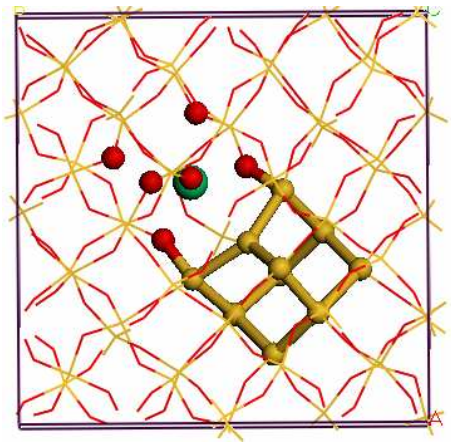


FIG. 4.15: Nanograin Si_{10}(2x2x2) avec l'atome Er en interstitiel dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins O sont présentés par des boules.

Nous relaxons toutes les positions atomiques dans la supercellule de β-cristobalite qui contient le nanograin Si_{35}(3x3x3) et l'atome Er. L'atome Er a 5 proches voisins O et un proche voisin Si qui appartient au nanograin. La distance moyenne d_{Er-O} égale à 2,3 Å est similaire à la distance dans l'oxyde Er_2O_3. La distance Er-Si est évaluée à 2,9 Å et c'est aussi la distance minimale entre l'atome Er et le nanograin.

Propriétés électroniques

Pour le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), nous présentons les isosurfaces du module de la fonction d'onde Kohn-Sham associées au niveau HOMO (figure 4.17) et LUMO (figure 4.18). Nous choisissons de présenter les isosurfaces qui correspondent au spin β dans la mesure où la différence d'énergie HOMO/LUMO du spin β est inférieure à celle du spin α. L'isosurface du niveau HOMO se situe à la surface du nanograin tandis que celle du niveau LUMO est repartie dans la zone d'interface entre le nanograin et l'erbium (indiquée par une flèche). La densité de probabilité de présence électronique à la surface est de 0,003. Dans la mesure le modèle d'échange nécessite une localisation des isosurfaces sur le nanograin et sur l'erbium, nous pouvons donc envisager un échange d'électron entre le nanograin et la terre rare.

Dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3), nous avons choisi de ne pas vous présenter les figures. Cependant, nous obtenons les même conclusions et un modèle de type échange peut être envisagé.

Nous regardons maintenant les niveaux introduits par la terre rare dans le cas du

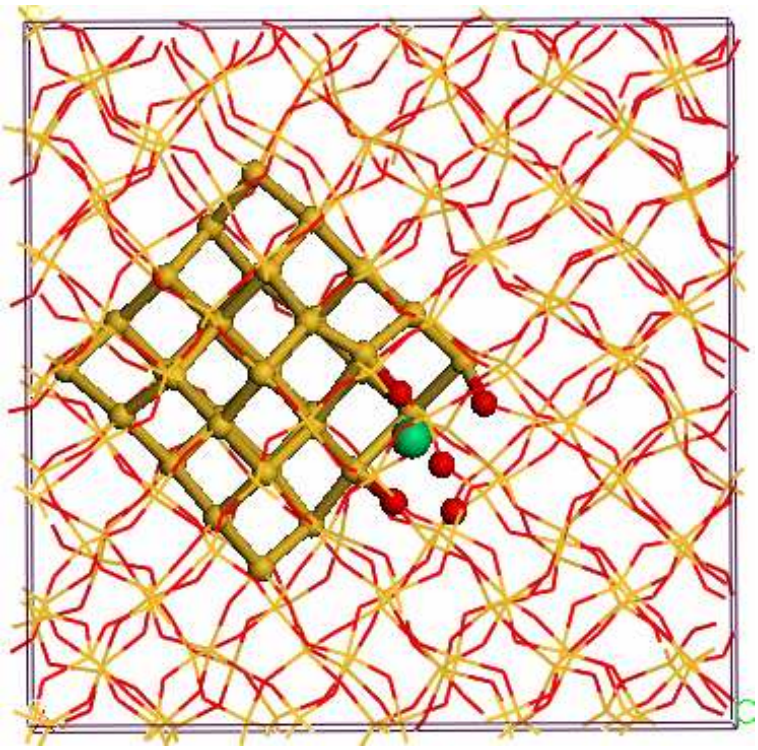


FIG. 4.16: Nanograin Si_{35}(3x3x3) avec la terre rare en interstitiel dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins O sont représentés par des boules.

nanograin Si_{10}(2x2x2) afin d'envisager des mécanismes de transfert possibles. Les niveaux sont présentés dans la figure 4.19. Le niveau accepteur $E(-/0)$ se situe dans la bande de conduction. Nous nous intéressons donc au niveau donneur $E(0/+)$ à 0,56 eV en dessous de la bande de conduction. Un mécanisme peut être envisagé. Il s'agit d'une création d'une paire électron-trou avec une énergie d'excitation de 3,4 eV. L'électron est excité vers la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. Le niveau donneur possède un électron qui se recombine avec le trou dans la bande de valence en émettant une énergie de 2,84 eV. Cette énergie peut être tranférée à la terre rare.

Les niveaux introduits par la terre rare dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3) sont présentés dans la figure 4.20. Le niveau donneur $E(0/+)$ se situe à 1,8 eV au dessus de la bande de valence, plus profond que le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2). Nous pouvons également envisager le mécanisme décrit plus haut. La seule différence c'est l'énergie de la recombinaison électron-trou qui est de 1,8 eV. Cette énergie est donc suffisante pour exciter la terre rare. En ce qui concerne le niveau accepteur $E(-/0)$ qui se situe

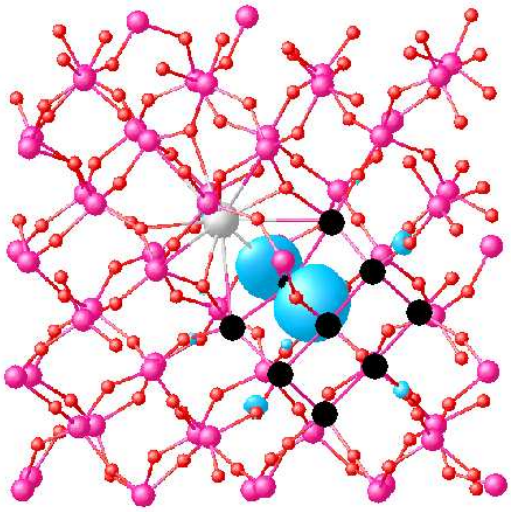


FIG. 4.17: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau donneur $E(0/+)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair.

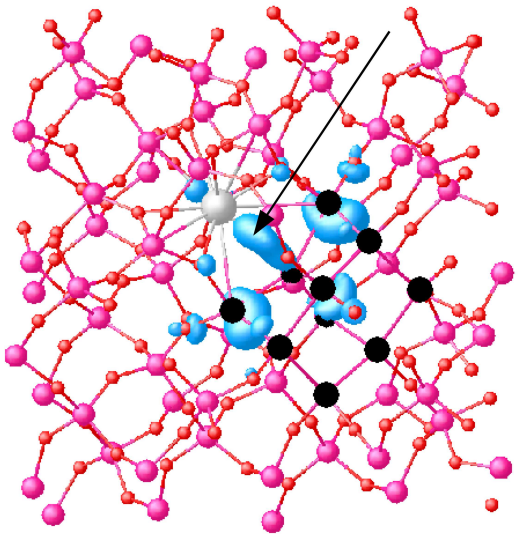


FIG. 4.18: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau accepteur $E(-/0)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair.

à 0,1 eV en dessous de la bande de conduction, un mécanisme est possible. Une paire électron-trou est créée lors d'une excitation de 3 eV. L'électron passe de la bande de

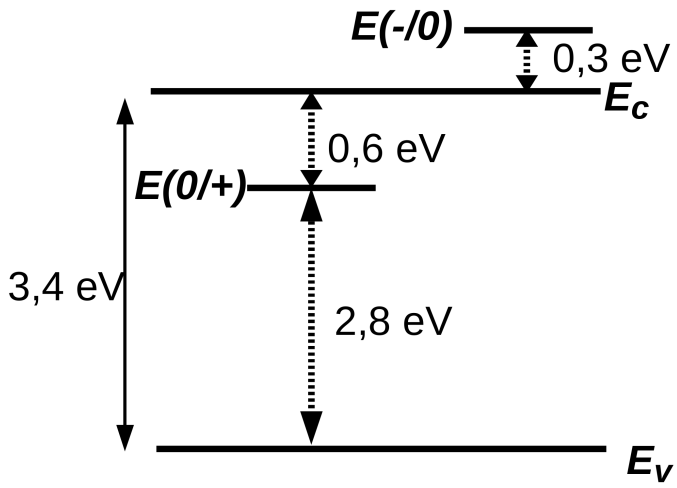


FIG. 4.19: Niveau $E(-/0)$ et niveau $E(0/+)$ introduits par l'Er dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2).

valence vers le niveau accepteur en laissant un trou dans la bande de valence. L'électron peut ensuite se recombiner avec le trou en émettant une énergie de 3 eV. Cette énergie est suffisante pour exciter la terre rare.

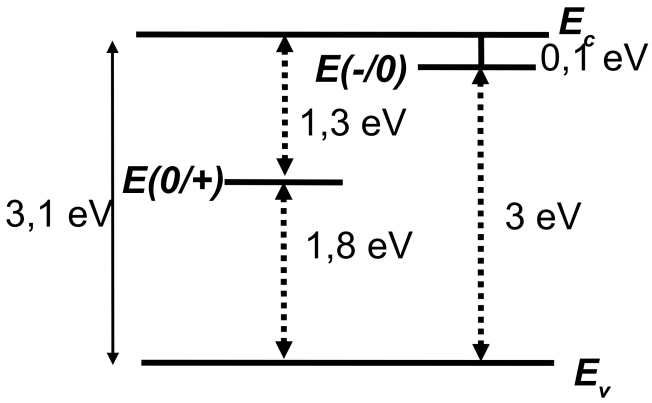


FIG. 4.20: Niveau $E(-/0)$ et niveau $E(0/+)$ introduits par l'Er dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3).

4.3.4 Er en substitution dans la zone d'interface (Er_{SiO_2})

Dans les deux supercellules contenant des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3), un atome Si de la zone d'interface est substitué par l'atome Er. Comme tous les atomes Si de la zone d'interface ont un seul premier voisin d'oxygène de la zone d'interface, nous choisissons de présenter un seul modèle. La distance minimale entre l'atome Er et un atome Si du nanograin est d'environ 3,2 Å.

Structure atomique

Nous présentons dans les figures 4.21 et 4.22 les structures relaxées des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3). Après la relaxation des positions atomiques, la distance minimale entre l'atome Er et le nanograin Si_{10}(2x2x2) est de 3,5 Å et celle entre l'atome Er et le nanograin Si_{35}(3x3x3) est évaluée à 3,4 Å. Dans les deux cas, l'atome Er s'éloigne du nanograin lors de la relaxation.

Dans les deux supercellules, l'atome Er a 5 proches O et un proche voisin Si. Dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), la distance entre l'Er et ses quatre premiers voisins O est évaluée à 2,1 Å. La distance Er-O entre l'Er et le cinquième voisin O est égale à 3,2 Å et la distance entre l'Er et son proche voisin Si est évaluée à 3,1 Å. Dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3), la distance entre l'Er et ses quatre premiers voisins O est évaluée à 2,1 Å. La distance Er-O entre l'Er et le cinquième voisin O est égale à 2,7 Å. La distance entre l'Er et son proche voisin Si est évaluée à 3 Å.

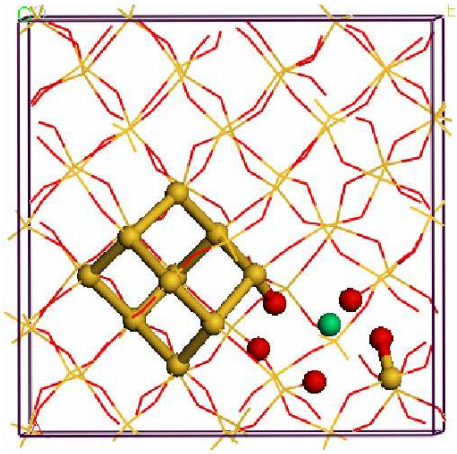


FIG. 4.21: Nanograin Si_{10}(2x2x2) avec l'atome Er en substitution dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins sont représentés par des boules.

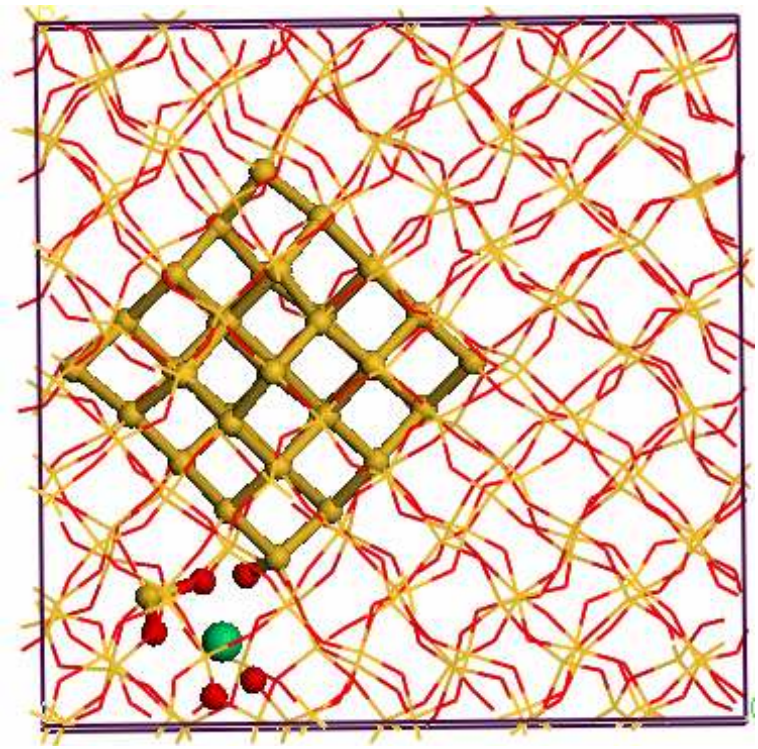


FIG. 4.22: Nanograin Si_{35}(3x3x3) avec l'atome Er en substitution dans la zone d'interface. Les atomes Si du nanograin, l'atome Er et ses premiers voisins sont représentés par des boules.

Propriétés électroniques

Nous présentons les isosurfaces du module de la fonction d'onde des niveaux HOMO dans la figure 4.23 et LUMO dans la figure 4.24. Les isosurfaces correspondant à ces deux niveaux se situent à la surface du nanograin et sur les atomes oxygène dans la zone d'interface. Ces isosurfaces ne se situent plus sur la terre rare, mais seulement sur le nanograin. Ainsi, le mécanisme d'échange est moins réaliste que le cas l'erbium à la surface du nanograin ou en interstitiel dans la zone d'interface. Cela pourrait attribué au changement de site de la terre rare et au fait que la distance terre rare - nanograin est plus grande que celle dans les deux derniers cas.

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3).

Envisageons et calculons les niveaux introduits par l'erbium. Dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2), deux niveaux introduits par la terre rare apparaissent au milieu de la bande interdite du nanograin. Le niveau donneur $E(0/+)$ se situe à 1,3 eV au dessus de la bande de valence (soit $E(0/+) = E_v + 1,3$ eV). Le niveau accepteur $E(-/0)$ se situe à 1,8 eV en dessous de la bande de conduction (soit $E(-/0) = E_c - 1,8$ eV). Le

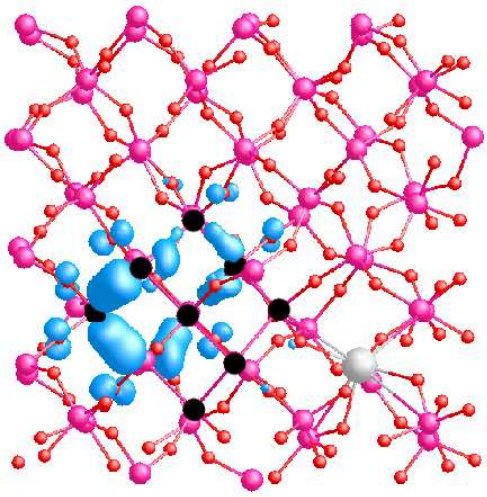


FIG. 4.23: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau HOMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau donneur $E(0/+)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair.

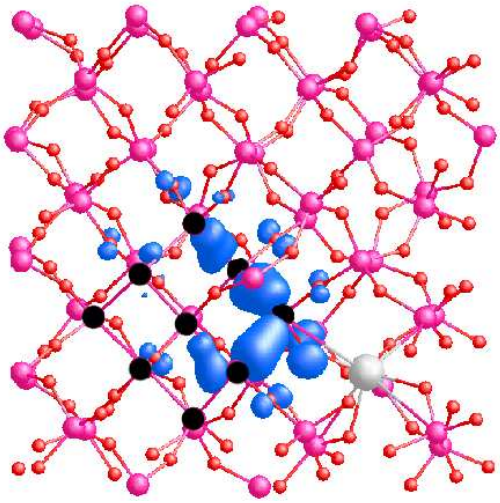


FIG. 4.24: Isosurface du module de la fonction d'onde Kohn-Sham du niveau LUMO (spin β) dans le cas du nanograin Si_{10}(2x2x2) correspondant au niveau accepteur $E(-/0)$. L'isosurface correspond à une densité de probabilité de 0,003. Les atomes Si du nanograin sont en noir, l'atome Er est en couleur clair.

schéma de ces deux niveaux dans la bande interdite est présenté dans la figure 4.25. La position du niveau $E(-/0)$ par rapport à la bande de valence conduit à une transition possible d'un électron de la bande de valence vers le niveau $E(-/0)$ lors d'une excitation

de 1,6 eV en laissant un trou dans la bande de valence. L'électron se recombine avec le trou en émettant une énergie de 1,6 eV. Cette énergie pourrait exciter la terre rare de l'état fondamental vers l'état $^4I_{9/2}$. Ce dernier se situe à 1,5 eV au dessus de l'état fondamental. La position du niveau donneur est similaire à celle dans le cas l'erbium en

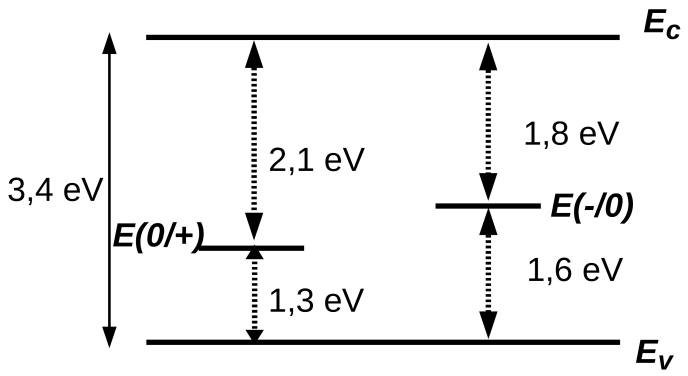


FIG. 4.25: Niveau donneur $E(0/+)$ et niveau accepteur $E(-/0)$ introduits par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{10}(2x2x2).

substitution à la surface du nanograin. Nous pouvons donc envisager deux mécanismes similaires.

Dans le cas du nanograin Si_{35}(3x3x3), deux niveaux apparaissent aussi dans la bande interdite mais leurs positions changent par rapport au cas du nanograin Si_{10}(2x2x2). Le schéma de ces deux niveaux est présenté dans la figure 4.26. Le niveau donneur $E(0/+)$ se situe à 0,2 eV au dessus de la bande de valence (soit $E(0/+) = E_v$+0,2 eV) et donc la terre rare dans ce cas est un mauvais donneur. Le niveau accepteur $E(-/0)$ se situe à 1,7 eV en dessous de la bande de conduction (soit $E(-/0) = E_c$-1,7 eV). Cette position est donc similaire au cas du nanograin Si_{10}. Le gap d'énergie du nanograin Si_{35}(3x3x3) calculé avec la fonctionnelle B3LYP est égal à 3,1 eV. En prenant cette valeur, le niveau accepteur $E(-/0)$ est évalué à 1,4 eV au dessus de la bande de valence (soit $E(-/0) = E_v + 1,4$ eV). Un mécanisme est envisageable. Lors d'une excitation de 1,4 eV, un électron est excité de la bande de valence vers le niveau accepteur en laissant un trou dans la bande de valence. L'électron se recombine ensuite avec le trou en émettant une énergie de 1,4 eV. Cette énergie est comparable à celle qui est nécessaire pour exciter la terre rare de l'état fondamental vers l'état $^4I_{9/2}$.

Ainsi, pour l'erbium en substitution dans la zone d'interface, le transfert d'énergie

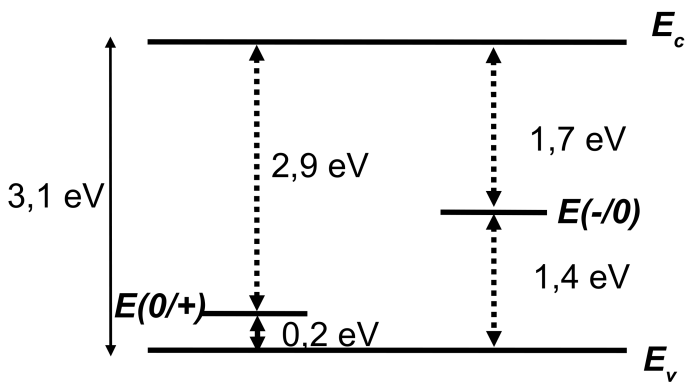


FIG. 4.26: Niveau donneur $E(0/+)$ et niveau accepteur $E(-/0)$ introduits par la terre rare dans la bande interdite du nanograin Si_{35}(3x3x3).

grâce aux niveaux de piège est plus réaliste que par interaction d'échange.

4.3.5 Stabilité

Nous calculons l'énergie de formation des défauts Er pour différents sites de l'erbium. Les valeurs sont reportées dans le tableau 4.1. Pour le nanograin Si_{10}(2x2x2), la terre rare se situe préférentiellement en substitution à la surface du nanograin ou en interstitiel dans la zone d'interface. Pour le nanograin Si_{35}(3x3x3), le site favorable de l'erbium est en substitution à la surface du nanograin. Lors que la taille du nanograin augmente, la terre rare semble être le plus stable en substitution à la surface du nanograin. La dernière collonne dans le tableau 4.1 contient la somme de l'énergie de formation du nanograin tout seul dans une supercellule et celle de l'Er tout seul dans une supercellule. Pour chaque nanograin, deux valeurs correspondent à deux sites possibles de l'Er dans la matrice, soit en substitution d'un silicium, soit en interstitiel. Dans tous les cas, la somme de deux énergies de formation est supérieure à l'énergie de formation d'une supercellule qui contient en même temps le nanograin et l'Er quelque soit la position de l'Er. Par conséquent, la présence du nanograin rend le matériau dopé avec l'Er plus stable.

4.3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus sur différents matériaux dopés avec l'erbium. Nous avons validé la méthode « bulk marker » sur le silicium cristal-

TAB. 4.1: Énergies de formation (en eV) des nanograins Si_{10}(2x2x2) et Si_{35}(3x3x3) avec différentes positions de l'Er : en substitution à la surface de nanograin (Er_{Si}), en interstitiel dans la zone d'interface (Er_i) et en substitution dans la zone d'interface (Er_{SiO_2}).

Ng-Si	Diamètre ng-Si	Er_{Si}	Er_i	Er_{SiO_2}	E_f (ng-Si) + E_f (Er)
Si_{10}(2x2x2)	5,6 Å	11,8	12,0	13,9	16,0 ou 17,8
Si_{35}(3x3x3)	11,0 Å	34,5	36,2	36,6	39,4 ou 41,2

lin dopé avec l'erbium pour calculer les niveaux introduits par l'erbium dans la matrice de silice contenant le nanograin de silicium et la terre rare. Des études préliminaires sur la stabilité de plusieurs sites de l'erbium dans une matrice de β cristobalite ont été réalisées afin de déterminer la position la plus stable de la terre rare dans la matrice.

Dans les études sur le matériau contenant un nanograin et une terre rare, nous avons considéré plusieurs sites de l'erbium, soit à la surface du nanograin soit dans la zone d'interface entre le nanograin et la matrice. Pour les deux tailles de nanograin, le site favorable de la terre rare est en substitution à la surface du nanograin. Nous avons envisagé les mécanismes de transfert d'énergie par interaction d'échange ou par les niveaux introduits dans la bande interdite du nanograin lors du dopage avec l'erbium.

Conclusion générale et perspective

Le but de notre travail était d'étudier le matériau constitué de nanograins de silicium immergés dans une matrice de silice dopée avec l'erbium à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantée dans le code Aimpro.

Dans un premier temps, nous avons étudié le matériau à base de silice contenant les nanograins de silicium. Nous avons contruit plusieurs modèles et considéré les paramètres qui peuvent influencer les propriétés électroniques et optiques du matériau, tels que la taille de nanograins, la densité de nanograins, les défauts à l'interface et la phase cristalline de la matrice SiO_2. Les relaxations de structures atomiques ont été réalisées dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). Nous avons calculé l'énergie de formation du matériau. Ainsi, *cette énergie augmente avec la densité de nanograins et avec la taille de nanograins.* Nous avons ensuite étudié les propriétés électroniques et simulé les spectres d'absorption de ce type de matériau. *Lorsque la taille des nanograins diminue, le gap d'énergie augmente et le spectre d'absorption du nanograin est déplacé vers les plus hautes énergies.* Ce résultat est en accord avec la conception du confinement quantique. Le gap d'énergie et le spectre d'absorption de chacun des modèles ont été ajustés avec la fonctionnelle B3LYP. La section efficace d'absorption dans la gamme 2,5 - 7 eV est comprise entre 10^{-18} et 10^{-15} cm^2 pour les deux tailles de nanograins. Ainsi, la section efficace d'absorption augmente avec l'énergie d'excitation et avec la taille de nanograins. Nos résultats sont cohérents avec les expériences réalisées.

Nous avons étudié deux types de défaut possibles à l'interface ng-Si/SiO_2 qui pourraient être responsables de la présence du pic I (*Interface*) dans le spectre de PL du matériau ng-Si/SiO_2. Ce pic a été attribué à la recombinaison des paires électron-trou à l'interface entre la nanograin et la matrice. Nous avons proposé les modèles de nanograins contenant ces deux types de défauts Si=O et Si-O-Si et étudié la stabilité de chacun de ces deux défauts ainsi que les propriétés électroniques et optiques. Ainsi, la

liaison pontante Si-O-Si est plus stable que la liaison double Si=O. Le gap d'énergie des nanograins contenant des défauts Si-O-Si est évalué à 3,6 eV et semble indépendant de la taille de nanograins. Nous obtenons de forts déplacements de Stokes supérieurs à 1 eV qui conduisent à la présence du pic de luminescence I de 1,6 eV.

Après avoir obtenu les structures relaxées des nanograins dans une matrice, nous avons placé un atome Er dans chacune des supercellules. Nous avons considéré plusieurs sites de la terre rare : en substitution à la surface du nanograin, en interstitiel dans la zone d'interface et en substitution d'un silicium dans la zone d'interface. Nous avons envisagé plusieurs mécanismes de transfert d'énergie entre le nanograin et la terre rare. Le modèle d'échange a été mis en évidence dans le cas où l'erbium est en substitution à la surface de nanograins ou en interstitiel dans la zone d'interface. Nous avons également calculé les niveaux introduits dans la bande interdite du nanograin lors de la présence de l'erbium. Ces niveaux donneur et accepteur peuvent jouer un rôle dans le transfert d'énergie du nanograin vers la terre rare.

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé un travail complet sur deux types de système complexe : ng-Si/SiO_2 et ng-Si/SiO_2 dopé avec l'Er. Les résultats ont obtenus dans le cadre de la DFT qui ont des limitations dans des systèmes fort corrélés contenant des terres rares. L'étude des propriétés optiques nécessite également une approche au delà de la DFT car il fait intervenir des états excités. Nous suggèrons donc quelques perspectives :

- Nous avons étudié la stabilité du matériau à base de silice contenant des nanograins en considérant plusieurs phases cristallines de la matrice de silice. Les nanograins dans le α quartz semblent plus stables. Des études expérimentales sur ce matériau où nous pouvons contrôler la phase de la matrice sont donc necéssaires afin de compléter nos résultats théoriques.
- Des agrégats isolés avec une couche d'oxygène à la surface semblent posséder des propriétés électroniques équivalentes à celles de nanograins dans une matrice. Nous pouvons donc envisager des études avec des approches au delà de DFT sur ce type d'agrégat.
- Nous proposons également une étude des propriétés électroniques des systèmes dopés avec l'erbium avec une approche de type LDA+U pour tenir en compte la forte corrélation les électrons 4f.

Bibliographie

[1] L. T. Canham *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, p. 1046, 1990.

[2] S. Okamoto et Y. Kanemitsu *Solid State Communications*, vol. 103, p. 573, 1997.

[3] S. Takeoka, M. Fujii et S. Hayashi *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 16820, 2000.

[4] F. Yang, M. Wilkinson, E. J. Austin et K. P. O'Donnell *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 323, 1993.

[5] Z. Ma, X. Liao, G. Kong et J. Chu *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 1857, 1999.

[6] M. Hane, Y. Miyamoto et A. Oshiyama *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 12637, 1990.

[7] H. Kageshima et K. Shiraishi *Surf. Sci.*, vol. 380, p. 61, 1997.

[8] J. B. Neaton, D. A. Muller et N. W. Ashcroft *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 1298, 2000.

[9] Y. Tu et J. Tersoff *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 4393, 2000.

[10] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 11024, 1993.

[11] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet, G. Allan et C. Delerue *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 197, 1999.

[12] E. Luppi, E. Degoli, G. Cantele, S. Ossicini, R. Magri, D.Ninno, O. Bisi, O. Pulci, G. Onida, M. Gatti, A. Incze et R. D. Sole *Opt. Mat.*, vol. 27, p. 1008, 2005.

[13] G. Hadjisavvas et P. C. Kelires *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 226104, 2004.

[14] S. Sanna, *Rare Earth point defects in GaN.* Thèse doctorat, Universitat Paderborn, 2007.

[15] A. J. Kenyon *Progress in Quantum Electronics*, vol. 26, p. 225, 2002.

[16] R. Paschotta, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology : Erbium-doped Fiber Amplifiers.*

[17] G. Franzo, D. Pacifici, F. Priolo et F. Iacona *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2167, 2000.

[18] V. Y. Timoshenko, D. M. Zhigunov, P. K. Kashkarov, O. A. Shalygina, S. A. Teterukov, R. J. Zhang, M. Zacharias, M. Fujii et S. Hayashi *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, p. 1192, 2006.

[19] A. Franceschetti et S. T. Pantelides *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 033313, 2003.

[20] J. E. Ortega et F. J. Himpsel *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 2130, 1993.

[21] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, 84th éd., 2003.

[22] Y. P. Li et W. Y. Ching *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 2172, 1985.

[23] V. Lehmann et U. Gosele *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, p. 856, 1990.

[24] L. Pavesi, L. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo et F. Priolo *Nature*, vol. 408, p. 440, 2000.

[25] Z. Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, M. Uematsu, K. Torii, S. Kamiyama, Y. Nara et K. Yamada *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 153516, 2006.

[26] Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, T. Takeuchi, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi et S. Tsuneyuki *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 045336, 2006.

[27] P. G. Kik, M. L. Brongersma et A. Polman *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2325, 2000.

[28] F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona et A. Irrera *J. Appl. Phys*, vol. 89, p. 264, 2001.

[29] S. Y. Seo et J. H. Shin *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 2709, 2001.

[30] H. S. Han, S. Y. Seo et J. H. Shin *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 4568, 2001.

[31] I. Izeddin, T. Gregorkiewicz et M. Fujii *Physica E*, vol. 38, p. 144, 2007.

[32] A. A. Prokofiev, A. S. Moskalenko et I. N. Yassievich *Journal of Luminescence*, vol. 121, p. 222, 2006.

[33] F. Gourbilleau, M. Levalois, C. Dufour, J. Vicens et R. Rizk *J. Appl. Phys.*, vol. 95, p. 3717, 2004.

[34] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe et S. Hayashi *J. Appl. Phys.*, vol. 95, p. 272, 2004.

[35] G. Franzo, V. Vinciguerra et F. Priolo *Appl. Phys. A*, vol. 69, p. 3, 1999.

[36] A. A. Prokofiev, A. S. Moskalenko et I. N. Yassievich *Mater. Sci. Eng.*, vol. 146, p. 121, 2007.

[37] S. Coffa, G. Franzò, F. Priolo, A. Polman et R. Serna *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 16313, 1994.

[38] C. Janot et B. IIschner, *Traité des matériaux.*

[39] P. Harrison, *Quantum wells, wires and dots.* Wiley Interscience, 2 éd.

[40] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors.* Springer, 2 éd., 1998.

[41] S. Berciaud, *Détection photothermique et spectroscopie d'absorption de nano-objets individuels : nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, et nanotubes de carbone.* Thèse doctorat, Université Bordeux 1, 2006.

[42] A. G. Cullis, L. T. Canham et P. D. J. Calcott *J. Appl. Phys.*, vol. 82, p. 909, 1997.

[43] Z. H. Lu, D. J. Lockwood et J.-M. Baribeau *Nature*, vol. 378, p. 258, 1995.

[44] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella et F. Iacona *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 085327, 2003.

[45] F. Iacona, G. Franzo et C. Spinella *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 1295, 2000.

[46] T. ShimizuIwayama, Y. Terao, A. Kamiya, M. Takeda, S. Nakao et K. Saitoh *Thin Solid Films*, vol. 276, p. 104, 1996.

[47] P. Pellegrino, B. Garrido, C. Garcia, J. Arbiol, J. R. Morante, M. Melchiorri, N. Daldosso, L. Pavesi, E. Scheid et G. Sarrabayrouse *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 074312, 2005.

[48] U. Serincan, M. Kulakci, R. Turan, S. Foss et T. G. Finstad *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 254, p. 87, 2007.

[49] V. Levitcharsky, R. G. Saint-Jacques, Y. Q. Wang, L. Nikolova, R. Smirani et G. G. Ross *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, p. 8547, 2007.

[50] C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel et C. Dufour *Thin Solid Films*, vol. 419, p. 5, 2002.

[51] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau et R. Rizk *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 4032–4039, 1999.

[52] P. Mishra et K. P. Jain *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 95, p. 202, 2002.

[53] B. G. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada et A. Claverie *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 798, 2002.

[54] A. Pasquarello, M. S. Hybertson et R. Car *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 10942, 1996.

[55] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 2457, 2000.

[56] M. Luppi et S. Ossicini *J. Appl. Phys*, vol. 94, p. 2130, 2003.

[57] M. Gatti et G. Onida *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 045442, 2005.

[58] E. Luppi, F. Iori, R. Magri, O. Pulci, S. Ossicini, E. Degoli et V. Olevano *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 033303, 2007.

[59] F. Djurabekova et K. Nordlund *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 115325, 2008.

[60] P. Kroll et H. J. Schulte *Phys. Status Solidi b*, vol. 243, p. 47, 2006.

[61] A. Ourmazd, D. W. Taylor, J. A. Rentschler et J. Bevk *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, p. 213, 1987.

[62] X. L. Wu, S. J. Xiong, D. L. Fan, Y. Gu, X. M. Bao, G. G. Siu et M. J. Stokes *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. R7759, 2000.

[63] F. Auzel, *Techniques de l'ingénieur : Propriétés optiques des terres rares.* (1998).

[64] D. Prezzi, T. A. G. Eberlein, R. Jones, J. S. Filhol, J. Coutinho, M. J. Shaw et P. R. Briddon *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 245203, 2005.

[65] R. Jones *Opt. Mat.*, vol. 28, p. 718, 2006.

[66] V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, P. P. Seregin, V. K. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov et E. I. Terukov *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 728, 1998.

[67] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzó et F. Priolo *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 3867, 1995.

[68] J. Wan, Y. Ling, Q. Sun et X. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 10415, 1998.

[69] F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa et A. Carnera *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 4443, 1998.

[70] P. G. Kik et A. Polman *J. Appl. Phys*, vol. 91, p. 534, 2002.

[71] T. Förster *Faraday Discuss*, vol. 27, p. 7, 1959.

[72] D. L. Dexter *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 836, 1953.

[73] F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon et R. Rizk *Journal of Luminescence*, vol. 126, p. 581, 2007.

[74] R. M. Martin, *Electronic structure : Basic theory and practical methods.* Cambridge university press, 2004.

[75] P. Hohenberg et W. Kohn *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.

[76] W. Kohn et L. Sham *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.

[77] D. M. Ceperley et B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 566, 1980.

[78] R. F. Nalewajski, *Topics in Current Chemistry*, vol. Density Functional Theory I Functionals and Effective Potentials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.

[79] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 16533, 1996.

[80] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 1372, 1993.

[81] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 11623, 1994.

[82] A. D. Becke *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.

[83] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785, 1988.

[84] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.

[85] R. Jones et P. Briddon, *Semiconductors and semimetals : Identification of defects in semiconductors.* Academic, 1997.

[86] R. Jones et P. R. Briddon, *The ab Initio Cluster Method and the Dynamics of Defects in semiconductors*, vol. 51A. Academic Press, Boston, 1998.

[87] W. A. Harrison, *Pseudopotentials in the theory of metals.* New York : Benjamin Inc. New York, 1966.

[88] V. Heine *Solid State Physics*, vol. 24, p. 1, 1970.

[89] C. Hartwigsen, S. Goedecker et J. Hutter *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 3641, 1998.

[90] J. P. Perdew et Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 13244, 1992.

[91] S. G. Louie, S. Froyen et M. L. Cohen *Phys. Rev. B*, vol. 26, p. 1738, 1982.

[92] T. A. G. Eberlein, R. Jones et P. R. Briddon *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 225502, 2003.

[93] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press, 1992.

[94] J. P. Dakin et R. G. W. Brown, *Handbook of optoelectronics*, vol. 1. 2006.

[95] J. P. Goss, M. J. Shaw et P. R. Briddon *Topics Appl. Phys.*, vol. 104, p. 69, 2007.

[96] J.-W. Jeong et A. Oshiyama *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 235204, 2001.

[97] C. J. Fall, A. T. Blumenau, R. Jones, P. R. Briddon, T. Frauenheim, A. Gutierrez-Sosa, U. Bangert, A. E. Mora, J. W. Steeds et J. E. Butler *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 205206, 2002.

[98] H. J. Monkhorst et J. D. Pack *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.

[99] M. J. Shaw, *http ://aimpro.ncl.ac.uk/restricted1/tools/pseudos/HGH/68-Er-11-6s25d16p0.HGH.*

[100] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner et J. G. Angyan *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 11, p. 3833, 1999.

[101] J. Glinneman, H. E. King, T. Hahn, S. J. La Placa et F. Dacol *Kristallogr.*, vol. 198, p. 177, 1992.

[102] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Hemley et H. K. Mao *Solid State Communications*, vol. 72, p. 507, 1989.

[103] J. Muscat, A. Wander et N. M. Harrison *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, p. 397, 2001.

[104] R. Dovesi, V. Saunders, C. Roetti, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. Harrison, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, R. Orlando et C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL06 User's Manual*, 2006.

[105] R. Nada, C. Catlow, R. Dovesi et C. Pisani *Phys. Chem. Minerals*, vol. 17, p. 353, 1990.

[106] C. Gatti, V. Saunders et C. Roetti *J. Chem. Phys.*, vol. 101, p. 10686, 1994.

[107] S. Chausserie, *Elaboration et étude de multicouches Si-SiO2 pour des applications en optoélectronique, caractérisation et modélisation.* Thèse doctorat, Université de Caen, 2006.

[108] N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Aoyama, Y. Sugita, K. Takasaki et S. Komiya *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 1954, 1997.

[109] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner et F. Koch *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 4485, 2000.

[110] N. Daldosso, M. Melchiorri, L. Pavesi, G. Pucker, F. Gourbilleau, S. Chausserie, A. Belarouci, X. Portier et C. Dufour *Journal of Luminescence*, vol. 121, p. 344, 2006.

[111] K. Kim, M. S. Suh, D. H. Oh, Y. H. Lee, C. J. Youn, K. B. Lee et H. J. Lee *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 30, p. 580, 1997.

[112] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman et G. Galli *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 2786, 2003.

[113] V. N. Khabashesku, Z. A. Kerzina, K. N. Kudin et O. M. Nefedov *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 566, p. 45, 1998.

[114] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen et R. Car *Applied Surface Science*, vol. 104-105, p. 317, 1996.

[115] L. Yi, R. Scholz et M. Zacharias *Journal of Luminescence*, vol. 122-123, p. 750, 2007.

[116] J. P. Goss, M. J. Shaw et P. R. Briddon, *Theory of Defects in Semiconductors*, vol. 104/2007. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.

[117] T. A. G. Eberlein, *Point and extended defects in group IV semiconductors*. Thèse doctorat, March 2004.

[118] A. J. Kenyon, C. E. Chryssou, C. W. Pitt, T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, N. Sharma et C. J. Humphreys *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 367, 2002.

[119] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchiorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. García, P. Pellegrino, B. Garrido et L. Cognolato *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 261103, 2005.