



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique
Université « Abbas Laghrour » Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

Filière : *sciences de la matière*

Spécialité : *Chimie Analytique*

Intitulé

***Etude théorique de la structure et la délocalisation de charge
des halosiliconates $R-O-Si(CH_3)_3 X^-$***

Réalisé par :

- Sari Rokaya
- Belkhiri Khawla

Membres de jury :

- | | |
|-----------------------|------------|
| ➤ Dr.BENYEZZA Nabil | Présidents |
| ➤ Dr.Ben Lachheb Tahr | Examineur |
| ➤ Dr.Aichi Mohamed | Rapporteur |

Année universitaire 2019/2020

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH qui nous a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout.

Ce travail de mémoire n'aurait pu avoir lieu sans l'appui d'un grand nombre de personnes que nous allons tâcher de remercier ici, en espérant ne pas oublier quelques un.

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Aichi Med

Nous tenons à remercier les membres du jury Pr. Ben lèche Tahar et Ben yazza Nabil d'avoir acceptés de juger ce modeste travail.

Je remercie toute personne m'ayant aidé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Nous tenons enfin à exprimer toute notre gratitude à nos familles dont le soutien a été essentiel tout au long de nos études, et tout particulièrement au cours de ce travail. À nos frères et sœurs, à nos parents et nos grands-parents, pour leurs aides multiples et leurs encouragements dans tous les jours.

DEDICACES

Je remercie Dieu Tout-Puissant pour lui et son aide pour mener à bien cette recherche.

À celui qui m'a donné tout ce qu'il avait pour que je puisse réaliser ses espoirs pour lui, à celui qui m'a poussé en avant pour arriver à Nayel

À la personne qui possédait l'humanité avec tout pouvoir, à celle qui veillait sur mon éducation avec d'énormes sacrifices

Traduit dans sa vénération pour la science, à ma première école de la vie, Mon père, cher à mon cœur, que Dieu préserve sa vie.

À celle qui a accordé la joie de son foie avec toute tendre et tendresse, à celle qui a été patiente avec tout, à celle qui a pris soin de moi

Le droit aux soins a été mon soutien dans l'adversité, et sa réclamation a été bonne chance pour moi, elle m'a suivi pas à pas

Dans mon travail, à qui je me détendais chaque fois que je me souviens de son sourire sur mon visage, source de tendresse, ma mère, mon ange le plus cher

Le cœur et l'œil, que Dieu les récompense avec moi dans les deux mondes.

A eux je leur dédie cet humble acte afin d'apporter dans leur cœur quelque chose de bonheur à mes frères

Et mes sœurs qui partagent le fardeau de la vie avec moi, je salue en général mes proches et mes camarades de classe

SARI. R

Table des matières

Introduction Générale

Remerciements

Dédicace

Chapitre I : Méthodes de la modélisation moléculaire

1 Introduction	1
1 Les méthodes quantiques	1
1.1 Equation de Schrödinger.....	2
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
1.3 Approximation orbitélaire.....	7
1.4 Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).....	8
2. Méthode Hartree-Fock (HF).....	9
3. Equations de Kohn-Sham (KS).....	15
4 Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation.....	17
4.1 Les fonctionnelles locales (LDA).....	17
4.2 Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)	17
4.3 Les fonctionnelles hybrides	17

Chapitre 2 : Généralités sur le silicium

I.1 Introduction	20
I.2 Description du silicium.....	20
I.2.1 La structure du silicium.....	20
I.2.1.1 Le silicium monocristallin	20
I.2.1.2 Le silicium polycristallin	22

Table des matières

I.2.1.3 Le silicium multicristallin	24
I.2.1.4 Le silicium amorphe	24
I.2.2 Les défauts dans le silicium.....	25
I.2.2.1 Les défauts ponctuels.....	26
I.2.2.2 Les défauts linéaires.....	27
I.3 Élaboration et applications du silicium.....	32
I.3.1 Élaboration du silicium.....	32
I.3.2 Applications du silicium.....	36

Chapitre 3:Resultats et discussions

1 Méthodes de calcul	38
1.1. La perte de groupes O-vinyle et O-aryle.....	41
2. Halotriméthylsilyloxyfuranes X-TMSOF.....	42
2.1. Structure des halotriméthylsilyloxyfuranes X-TMSOF	43
CONCLUSION GENERALE.....	46

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

SYMPOLES ET ABRIVIATIONS



• INTRODUCTION

Introduction Générale

Introduction générale

Les alcoxysilanes sont un type important de composés organosiliciés, ils ont un certain nombre d'applications telles qu'un scellant sur des structures en béton [1]. Zhang et coll. ont bien étudié les composés de silicium tétra coordonnés et la structure électronique des organosilanes en phase gazeuse et en solution [2]. Auparavant, de nombreuses études ont été menées sur la chimie du silicium fluor et du chlore et ont permis une vaste étude de plusieurs structures [3,4].

Les composés de silicium à coordination supérieure également appelés hypercoordonnés ou hyperviolents sont une classe d'espèces inorganiques stables telles que SiF_6^{2-} [5-7]. Il a été d'un grand intérêt, tant pour les études expérimentales [8,9] que théoriques [10-12].

De plus, la plupart des composés organosiliciés sont généralement faciles à manipuler et à stocker à d'autres fins. Ils sont thermiquement stables et présentent une faible toxicité [13,14]. Ces caractéristiques font des composés organosiliciés un bon choix de diverses méthodologies de synthèse organique. Les principales applications synthétiques des composés organosiliciés correspondent au transfert du groupement organique de l'atome de silicium vers un agent électrophile [15,16].

L'une des méthodes pour affecter une telle activation implique l'utilisation d'un ion halogène, qui se lie à l'atome de silicium, générant un intermédiaire silicate à cinq coordonnées [17, 18]. Dans ce travail et en raison de l'affinité du silicium pour les atomes électronégatifs, les structures halosilicates telles que représentées sur la figure 1 ont été obtenues en introduisant des ions fluorure, chlorure et bromure dans le centre silicium des triméthylalcoxysilanes $\text{R-O-Si(CH}_3)_3$.



CHAPITRE I

METHODES DE LA MODELISATION
MOLECULAIRE

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

Introduction :

La modélisation moléculaire c'est la description des molécules et de leurs interactions. Elle a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules.

Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent :

- Les méthodes quantiques
- La mécanique moléculaire
- La dynamique moléculaire

En modélisation moléculaire, on trouve différentes techniques de visualisation, de manipulation, d'analyse et de calcul des structures moléculaires.

Schématiquement, on distingue les techniques de graphisme moléculaire permettant de représenter sur un écran la structure 2D ou 3D d'une molécule, de la manipuler (rotation, translation, changement de conformation, superposition, etc.) de façon interactive (tout au moins sur les stations graphiques suffisamment puissantes) et de l'analyser (calculs de paramètres géométriques tels que distances, angles, calcul de l'énergie, moment dipolaire, la charge, etc.)

1 Les méthodes quantiques

Bases de la chimie quantique

Les notions de base utilisées dans la théorie de modélisation sont résumées ci-dessus afin de se donner un schéma logique de l'évolution des procédés.

1.1 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [6] :

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<l}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi$$

Avec

H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient

Toutes les informations du système moléculaire étudié.

Dans cette équation, les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes sont des termes de corrélation. Ces derniers représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement.

Parmi les propriétés moléculaires calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger se trouve : la géométrie moléculaire, les stabilités relatives entre systèmes moléculaires, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et multipolaires.

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolue de manière exacte. En conséquence, un certain nombre d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Ayant comme objectif de simplifier l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle

Des électrons. Leur mouvement est considéré comme étant très lent par rapport à celui des électrons. Ainsi, seul le comportement des électrons dans une molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante.

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation multiélectronique de Schrödinger en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de la méthode Hartree-Fock (HF).

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density functional theory) fournit une méthode alternative en considérant comme entité de base, pour la description du système, la densité électronique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{E}_{el}$$

\mathbf{H}_{el} : Hamiltonien électronique (sans spin) n'est autre que l'hamiltonien total sans les deux Termes relatifs à l'énergie cinétique des noyaux et répulsion nucléaire.

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{V}_{NN}$$

\mathbf{V}_{NN} : Terme de répulsion entre les noyaux (voir II.1).

Cette supposition implique que le terme $\hat{\mathbf{V}}_{NN}$ peut être considéré comme constant. En conséquence, l'énergie totale calculée, pour des positions fixes des noyaux, s'écrit :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{el} + \mathbf{V}_{NN}$$

1.3 Approximation orbitale

L'approximation orbitale est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(i)$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$= \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \dots \psi_n(n)$$

Cependant, pour décrire complètement la distribution des électrons, les coordonnées de spin doivent être introduites. Le produit d'une fonction d'onde spatiale (OM) et d'une fonction de spin $\eta(i)$ est appelé *spin-orbitale*: $\chi(i) = \psi(i)\eta(i)$

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

Où

$\eta(i) = \alpha(i)$ ou $\beta(i)$ Est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron.

Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales :

$$= \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \dots \dots \chi_n(n)$$

Cette fonction d'onde ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. Elle doit satisfaire *le principe de Pauli* [8] qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont inter-changées, la fonction d'onde doit changer de signe.

Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un *déterminant de Slater* :

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1)\chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2)\chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(n)\chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ Est le facteur de normalisation.

1.4 Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

L'approximation CLOA consiste à exprimer la fonction monoélectronique ψ_μ comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes de l'édifice moléculaire :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Avec :

ψ_i : fonction (avec un indice latin) relative aux orbitales moléculaires (OM).

ψ_{μ} : fonction (avec un indice grec) servant à définir les orbitales atomiques (AO).

En utilisant le formalisme CLOA, La recherche des coefficients $c_{\mu i}$ qui minimisent l'énergie électronique E implique l'écriture de l'équation précédente sous la forme des équations de Roothaan-Hall [10] : $\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}$

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right]$$

Avec :

$S_{\mu\nu}$: élément de la matrice de recouvrement,

$F_{\mu\nu}$: élément de la matrice de Fock,

$H_{\mu\nu}^c$: élément de la matrice associée à l'hamiltonien de cœur,

$P_{\lambda\sigma}$: un élément de la matrice densité définie par : $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ et $(\mu\sigma|\lambda\nu)$: intégrales biélectroniques provenant respectivement des termes coulombien et d'échange définis précédemment :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int_{(1)} \int_{(2)} \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Cependant, l'énergie obtenue dans le cadre des équations de Roothaan-Hall est égale à l'énergie de Hartree Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie.

Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde

2. Méthode Hartree-Fock (HF)

Une caractéristique fondamentale de l'hamiltonien électronique est de contenir un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrodinger.

Equations de Hartree-Fock

Ayant une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique E correspondante est de la forme :

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(\mathbf{1}) | H^c(\mathbf{1}) | \chi_i(\mathbf{1}) \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} \left[- \langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(\mathbf{2}) \chi_j(\mathbf{1}) \rangle \right]$$

La résolution de cette équation s'appuie sur le principe variationnel ou il est question de trouver les meilleures spin-orbitales, et par conséquent les meilleures orbitales moléculaires qui rendent l'énergie électronique E la plus basse possible. A savoir que, ces orbitales correspondant au minimum de l'énergie E doivent vérifier que toute modification apportée à une orbitale quelconque (modification ne touchant ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales) n'entraîne pas de variation de l'énergie E . Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock correspondantes déterminent ces orbitales :

$$F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$$

ε_i Est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

Avec : $F(\mathbf{1}) = H^c(\mathbf{1}) + \sum_i J_i(\mathbf{1}) - K_i(\mathbf{1})$

J_i : opérateur coulombien

K_i : opérateur d'échange

Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)

Les équations précédentes d'Hartree-Fock sont couplées car la définition des opérateurs J_i et K_i nécessite la connaissance des spin-orbitales solution de l'équation : $F(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$

Pour surmonter ce problème, ces équations sont résolues d'une manière itérative. Une telle procédure porte le nom de méthode du champ auto-cohérent ou SCF. Cette méthode est basée sur un choix initial des spin-orbitales, donc d'une matrice densité P . Ensuite, la résolution des équations de Hartree-Fock donne un ensemble de spin-orbitales qui vont à leur tour servir à définir de nouveaux opérateurs. Cette procédure est à répéter jusqu'à ce la nouvelle matrice densité P soit la même que la précédente (cohérence interne atteinte) en tenant compte d'un seuil de convergence préfixé.

De Méthodes post Hartree-Fock

La théorie Hartree-Fock néglige l'énergie de corrélation des électrons. D'après Lowdin, l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock avec une base infinie (limite HF) et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{HF}^{\infty} - E$$

Deux grandes catégories de méthodes, permettant la prise en compte au moins partielle des effets de corrélation électronique, existent actuellement :

- Les méthodes à référence unique,
- Les méthodes multi-référencées.

Approche perturbative Moller-Plesset

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset est l'une des premières théories utilisées pour introduire un certain degré de corrélation électronique. Bien avant que les méthodes DFT soient répondues, la méthode MP2 était l'une des manières à améliorer les calculs HF.

Dans la méthode des perturbations de Moller-Plesset[25], la corrélation électronique est vue comme une perturbation de l'hamiltonien électronique total construit à partir de la somme des opérateurs de Fock: $H_T = H_0 + V$

Où

H_0 : le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartee-Fock,

V : représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que :

- L'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales,
- L'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock.

Dans la pratique, les méthodes de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) ou à l'ordre 4 (MP4) sont les plus utilisées. Cependant, cette approche n'est valable que si la fonction d'onde

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

d'ordre zéro est déjà une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Si cette méthode peut correctement modéliser une grande variété de systèmes et les géométries optimisées par MP2 sont précises, il existe des cas où la méthode MP2 ne donne pas de solution satisfaisante. En conclusion, plus la structure électronique d'un système est inhabituelle, tel que dans les composés hybrides, plus le niveau de théorie nécessaire pour le modéliser est élevé.

Méthodes d'interaction de configuration (IC)

Une fonction d'onde en interaction de configuration est construite à partir de la fonction d'onde d'HF à laquelle s'ajoutent des déterminants, issus du passage d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales vides. Les calculs IC sont classés selon le nombre d'excitations utilisées pour construire chaque déterminant de Slater. Le IC0 est le calcul à excitation simple où un seul électron est déplacé pour chaque déterminant et fournit une approximation des états excités de la molécule (sans modification de l'énergie de l'état fondamental). Les calculs à simple et double excitation (ICSD) donnent une énergie du niveau fondamental corrigée pour prendre en compte la corrélation.

Considérons une fonction d'onde Hartree Fock HF initiale ϕ_0 de multiplicité définie et décrivant l'état d'un système. L'idée de base de la méthode IC est de représenter la fonction d'onde totale sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants $\phi_a^{r,rs} \dots$ orthogonaux entre eux, orthogonaux à ϕ_0 et de même multiplicité de spin que ϕ_0 :

$$\phi_{IC} = \phi_{00} + \sum_{a,r} c_{aa}^{rr} + \sum_{a<b,r<s} c_{abab}^{rsrs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abcabc}^{rstrst}$$

Ces déterminants sont obtenus en remplaçant dans ϕ_0 une ou plusieurs spin-orbitales occupées χ_a, χ_b, \dots par une ou plusieurs spin-orbitales virtuelles χ_r, χ_s, \dots portant le nom de configurations : mono, bi, tri... Excitées.

Les coefficients ainsi que l'énergie sont calculés en s'appuyant sur le principe variationnel. Ce principe consiste à construire la matrice d'interaction de configuration $\langle \phi_{IC} | H | \phi_{IC} \rangle$ et à trouver les valeurs propres de cette matrice. La valeur propre la plus basse représente la limite supérieure de l'énergie de l'état fondamental tandis que les autres valeurs sont des limites supérieures des énergies des états excités du système.

Dans le cas où la fonction d'onde ϕ_{IC} prend en compte la totalité des déterminants, pouvant être construits à partir des excitations multiples dans ϕ_0 , on parle d'interaction de

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

configuration complète (Full CI). En conclusion, l'utilisation d'une base complète donne les propriétés exactes du système étudié.

Des théorèmes permettent de s'affranchir du calcul de certains éléments de la matrice d'interaction de configurations. En revanche, le théorème de Brillouin [26] établit qu'il n'existe aucun couplage direct entre la fonction d'onde ϕ_0 et les déterminants issus des excitations simples. De plus, l'ensemble des éléments $\langle \phi_a | \mathbf{H} | \phi_b \rangle$ de la matrice, pour lesquels les déterminants ϕ_a et ϕ_b diffèrent par plus de deux spin-orbitales sont nuls [27].

Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)

Une fonctionnelle est un objet mathématique qui renvoie un scalaire à partir d'une fonction ; plus simple, une fonctionnelle est fonction de fonction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn qui stipule :

- L'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$,
- Que toute densité $\rho'(r)$, autre que la densité réelle, conduit nécessairement à une énergie supérieure.
- Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe à 3N-dimensions, décrivant le système à étudier, mais à chercher plutôt une simple fonction à trois dimensions : la densité électronique totale ρ . Ainsi, l'énergie d'une molécule peut être déterminée de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde.

2.3 Equations de Kohn-Sham (KS)

Une application pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée par Kohn et Sham en formulant une méthode similaire à la méthode HF. Kohn et Sham approche dans leurs travaux que, dans un système moléculaire, les équations qui

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

permettent d'obtenir la densité électronique totale proviennent de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ qui s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = U[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

- L'énergie électrostatique classique $U[\rho(\mathbf{r})]$ représente la somme des attractions électron-noyau et des répulsions électron-électron :

$$U[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

- Le deuxième terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un système de même densité $\rho(\mathbf{r})$ mais dans lequel les électrons n'interagiraient pas entre eux.
- Le terme final $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient à la fois les contributions de l'échange et de la corrélation électronique à l'énergie et la différence entre le terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ et la vraie énergie cinétique électronique du système.

Suivant Kohn et Sham, la densité électronique d'un système à N électrons, contenant N^α électrons de spin haut et N^β électrons de spin bas, peut être exprimée comme la somme des carrés des modules d'orbitales moléculaires orthonormales entre elles et occupées par un seul électron. Ces orbitales moléculaires sont appelées orbitales moléculaires de Kohn-Sham.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_i^\alpha} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_i^{N_i^\beta} |\psi_i^\beta(\mathbf{r})|^2$$

Ainsi, l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit : $T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_i^\sigma} \int \psi_i^\sigma \frac{-\Delta}{2} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Sachant que la fonctionnelle énergie est minimisée selon la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$, la fonctionnelle énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ doit être stationnaire par rapport à n'importe quelle variation de l'une ou l'autre des densités de spin, soit :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} = \mathbf{0}$$

Cette condition conduit aux équations de Kohn-Sham relatives à un électron :

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} - \left(\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) + \int \frac{\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \right\} \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^\alpha(\mathbf{r})$$

Avec $\sigma = \alpha$ ou β , ces équations sont résolues de manière auto-cohérente, comme dans le cas des équations de Hartree-Fock.

A partir d'une densité électronique initiale, les équations de Kohn-Sham sont construites et leur résolution aboutit à un jeu de spin-orbitales de Kohn-Sham, $\psi_i^\alpha(\mathbf{r})$, qui est utilisé pour générer un nouveau jeu de densité de spin totale $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho^\beta(\mathbf{r})$. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le système ait atteint sa cohérence interne.

4 Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation

Selon l'approximation utilisée, il existe différentes classes de fonctionnelles énergies d'échange et corrélation :

4.1 Les fonctionnelles locales (LDA)

Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approchées tirées de la théorie du gaz d'électrons de densité uniforme. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable et les fonctionnelles (S, X_α , VMN) ne sont plus guère utilisées toutes seules. Elles appuient uniquement sur la densité électronique.

4.2 Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)

Ces fonctionnelles corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont : Becke88, PW91, P86 et LYP.

4.3 Les fonctionnelles hybrides

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange exact calculable tel qu'en théorie HF. Becke a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exact HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT :

Chapitre I : méthodes de la modélisation moléculaire

$$E_{hybride}^{xc} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC}$$

Les paramètres c_{HF} et c_{DFT} étant des constantes à déterminer. La fonctionnelle hybride la plus populaire est connue sous le nom de B3LYP. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désignés par **B3** et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (**LYP**) pour la corrélation. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition et de ligands.

A leurs tours, ces fonctionnelles traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et d'échange *DFT*. La partie corrélation reste purement *DFT*. Elles permettent d'avoir une meilleure représentation énergétique de l'énergie d'échange-corrélation. Les meilleures fonctionnelles, à l'heure actuelle sont des fonctionnelles hybrides.

L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de la corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab initio* traditionnelles. Cependant, les résultats obtenus en DFT sont très dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Il est souvent nécessaire d'appuyer des calculs DFT par des calculs de type MP2 ou autre, quand cela est possible, afin de valider les résultats.

La DFT étant plus récente que les méthodes *ab-initio*, il est impératif de faire des calculs préliminaires sur des systèmes tests avant de l'appliquer à un système inconnu car une meilleure base n'entraîne pas nécessairement un meilleur



CHAPITRE 2:

Généralités sur silicium

I.1 Introduction

Ce chapitre donne une description générale sur le silicium : la structure, les défauts ainsi que les différentes techniques d'élaboration et enfin quelques applications technologiques.

I.2 Description du silicium**I.2.1 La structure du silicium**

Le silicium est un élément chimique, de symbole Si et de numéro atomique 14 dans le tableau périodique des éléments (le tableau de Mendeleïev). C'est l'élément le plus abondant sur la Terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés : de silice (dans le sable, le quartz, etc.) ou de silicates (dans les feldspaths, la kaolinite, etc.). Il appartient à la famille des semi-conducteurs, on le trouve sous plusieurs formes tel que :

I.2.1.1 Le silicium monocristallin

Les atomes sont arrangés selon la structure diamant (figure I.1), avec une masse atomique $28,09 \text{ g.mol}^{-1}$ et une distance interatomique $d = 2,35 \text{ \AA}$. Chaque atome du réseau est entouré par quatre proches voisins équidistants, formant un tétraèdre, avec lequel il échange ses quatre électrons de valence. La liaison entre les plus proches voisins est de type sp^3 (angle de liaison $109^{\circ}28'$). La bande interdite, séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à $E_g = 1,12 \text{ eV}$ à température ambiante [1]. La figure I.2 représente la répartition des spectres d'énergie du silicium monocristallin et illustre le gap indirect.

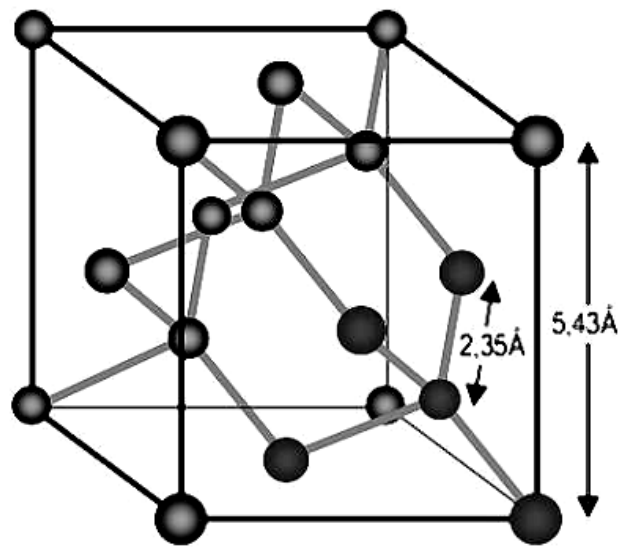


Figure I.1 : Structure cristallographique du silicium monocristallin [2]

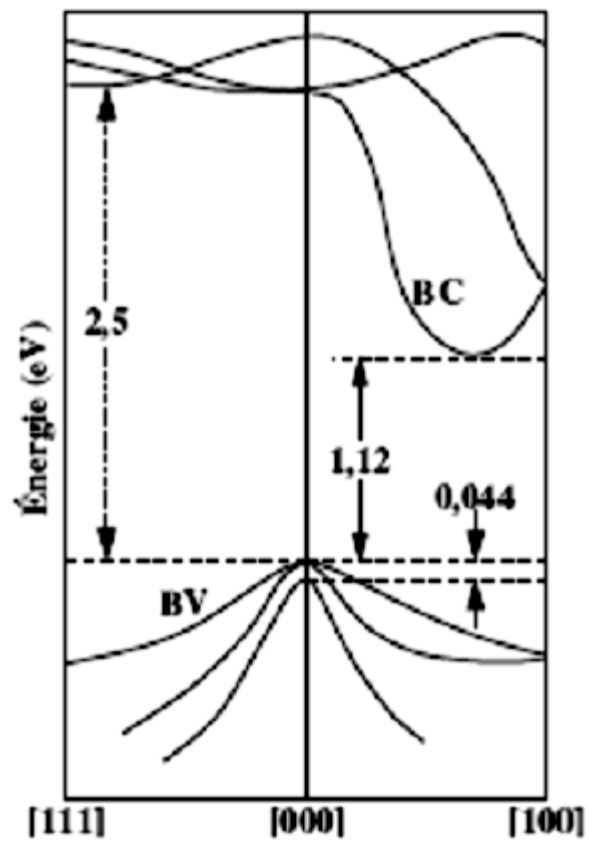


Figure I.2 : Structure de bandes du silicium monocristallin [3]

I.2.1.2 Le silicium polycristallin

Dans cette famille, l'arrangement atomique comporte plusieurs orientations se juxtaposant les unes aux autres (figure I.3.b). Cette structure est constituée de grains dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration, séparés entre eux par des joints de grains. Les joints de grains délimitant des grains d'orientations différentes constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe. La figure I.4 représente la densité d'états dans la bande interdite du silicium polycristallin, similaire à celle du silicium amorphe [4].

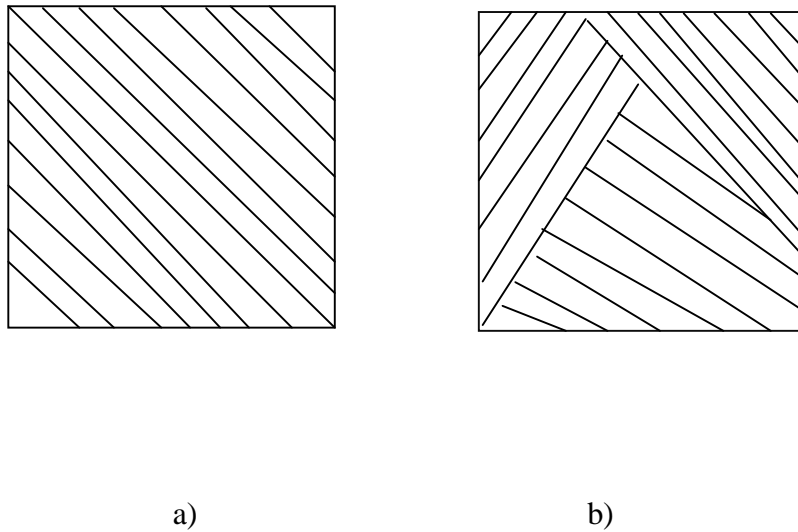


Figure I.3 : Vue schématique des orientations du silicium ; a) monocristallin et b) polycristallin

cristallographiques

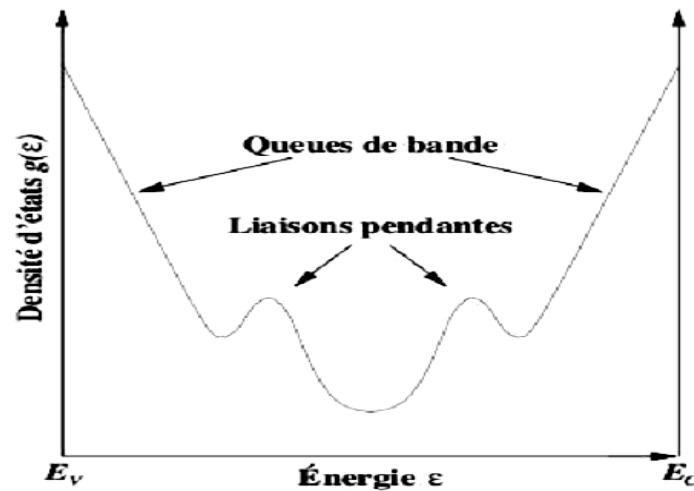


Figure I.4 : Profil de densité d'états dans la bande interdite du silicium polycristallin en présence de défauts [3]

Le désordre induit par les joints de grains et la distorsion des liaisons entre les

Atomes de silicium provoquent une distribution des états électroniques. Cela se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite au niveau des bandes de conduction et de valence sous forme de queues de bande. Les liaisons pendantes (liaisons non satisfaites) introduisent quant à elles deux états électroniques au milieu du gap.

I.2.1.3 Le silicium multicristallin

Il est moins performant que le silicium monocristallin, la figure I.5 montre que le silicium multicristallin est constitué de la juxtaposition de plusieurs grains, différents par leur taille qui varient entre le millimètre et quelques centimètres et surtout par leur orientation cristallographique. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelée joint de grains [5].

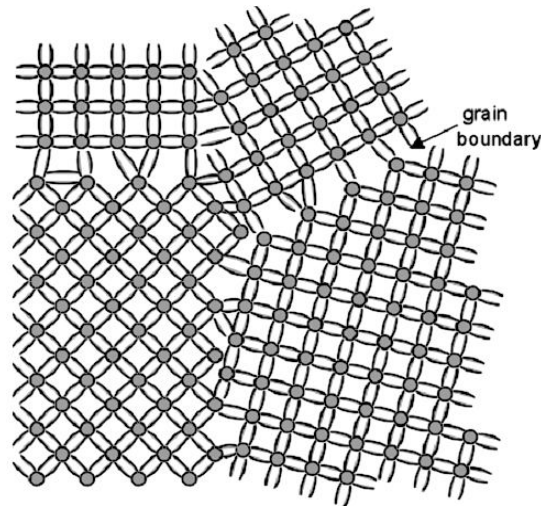


Figure I.5 : Vue schématique de la structure du silicium multicristallin

I.2.1.4 Le silicium amorphe

L'arrangement des atomes dans le silicium amorphe noté (a-Si) n'est plus régulier. Il présente de faible variation de longueur et d'angle de liaison qui a pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques [6]. La figure I.6 montre le modèle de la structure. A cause de ce désordre, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques, ce qui se traduit par l'apparition d'états localisés dans la bande interdite en haut de la bande de valence et en bas de bande de conduction (figure I.7). Ils forment les queues de bande dans la densité d'état du matériau.

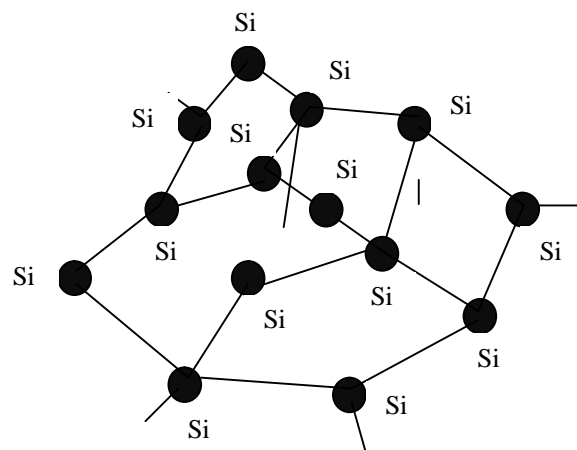


Figure I.6 : Vue schématique de l'arrangement atomique de la structure amorphe du silicium

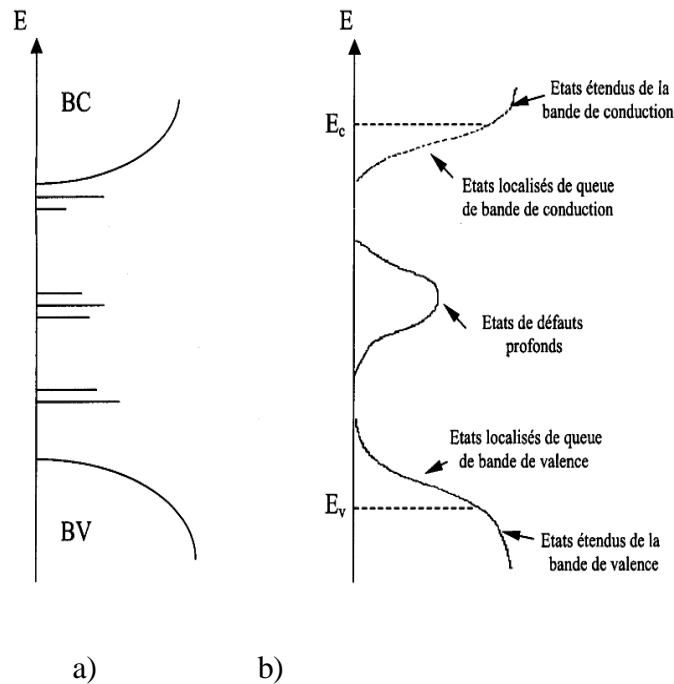


Figure I.7 : Distribution de la densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b)

Le silicium amorphe présente plusieurs avantages [7] :

- Possibilité de le déposer sur de grandes surfaces;
- Possibilité de le déposer sur des surfaces non planes ou souples ;
- Facilité de fabrication et technologie basse température ($< 300^{\circ}\text{C}$) ;
- Forte absorption de la lumière visible;
- Peu de dégradation par les rayons X;
- Bande interdite plus élevée (1,75 eV ; 1,12 eV pour le silicium cristallin).

Par contre on trouve beaucoup de défauts dans la structure ainsi qu'une faible mobilité des porteurs libres [8].

I.2.2 Les défauts dans le silicium

Les structures réelles comportent de nombreux défauts, c'est d'autant plus important que certaines propriétés dépendent de ces défauts : le dopage des semi-conducteurs et la création des composants à base de jonctions PN. Ces défauts peuvent être classés comme suit :

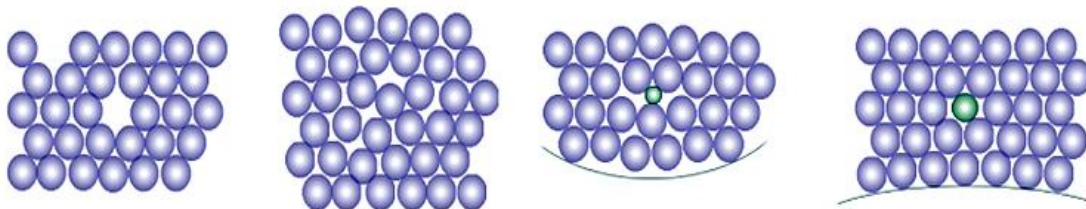
I.2.2.1 Les défauts ponctuels

On désigne par le défaut ponctuel une perturbation de la périodicité cristalline, dont le volume est de l'ordre de grandeur du volume atomique (figure I.8). Il existe trois types de défauts ponctuels :

1. La lacune : la lacune dans le silicium constitue le défaut le plus simple et peut-être le mieux connu grâce aux nombreux travaux réalisés [9,10]. Pour former une lacune, quatre liaisons doivent être brisées avec les atomes voisins immédiats de l'atome déplacé. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons entre elles, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins. Les liaisons nouvellement formées et les déplacements atomiques qui y sont associés, dépendent de l'état de charge de la lacune, c'est à dire du nombre d'électrons participant aux liaisons. Dans le cas du silicium, la lacune possède différents états de charge (la lacune doublement ionisée positivement, la lacune simplement ionisée positivement...), présentant pour la plupart de fortes distorsions. Chaque fois qu'un électron est ajouté à la liaison, le défaut subit une relaxation afin de maintenir les électrons éloignés les uns des autres et minimiser leur répulsion électrostatique tout en optimisant leur interaction attractive avec les noyaux atomiques au voisinage de la lacune.

2. L'interstitiel : l'interstitiel ou l'auto-interstitiel est le deuxième défaut ponctuel dans le silicium. Les auto-interstitiels peuvent migrer avec une forte mobilité même à très basse température [11]. Donc ils peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombiner avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté.

3. La substitution : lorsqu'on introduit dans le réseau des atomes étrangers, de plus gros diamètre, ne pouvant pas se mettre en position interstitielle, ils doivent nécessairement prendre la place d'atomes du réseau. Ces nouveaux atomes sont en substitution.



a)b)c)d)

Figure I.8 : Différents types de défauts ponctuels ; a) lacune, b) auto-interstitiel, c) hétéro-interstitiel, d) atome de remplacement[12]

I.2.2.2 Les défauts linéaires

Ce sont les dislocations, il existe deux types de dislocation élémentaire :

1. La dislocation coin « coin de bucheron » : c'est le défaut linéaire résultant de l'absence d'un demi-plan atomique. Cette dislocation est constituée par la ligne sur laquelle se termine le plan supplémentaire (la figure I.9), se fait comme si la rangée était une rangée supplémentaire qui s'enfonce dans le cristal, d'où l'origine du nom « coin ».

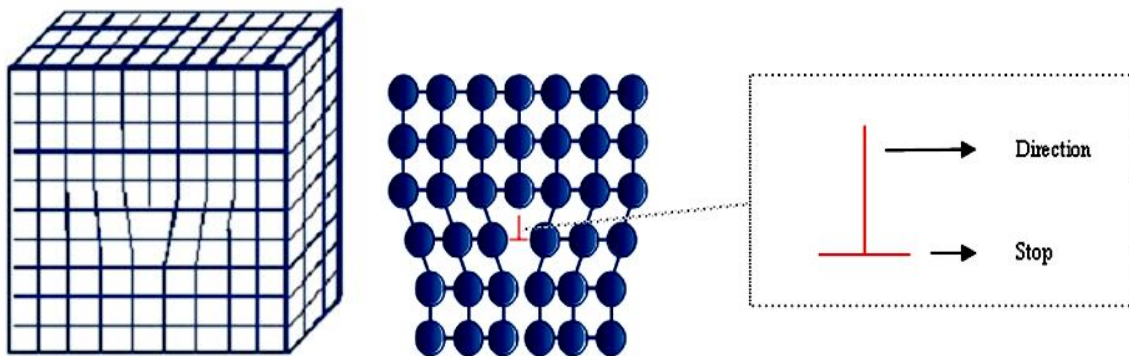


Figure I.9 : Représentation schématique d'une dislocation coin[12]

2. La dislocation vis : c'est le résultat d'un cisaillement du réseau parallèlement à la ligne de dislocation (figure I.10).

Les dislocations sont mobiles dans le matériau, elles peuvent se déplacer de deux façons : par sauts ou par glissement. Elle se déplace par sauts quand la ligne de dislocation absorbe des défauts ponctuels. Le glissement, est induit par certaines contraintes appliquées au matériau suivant certains plans, les plans de glissements (cisaillement).

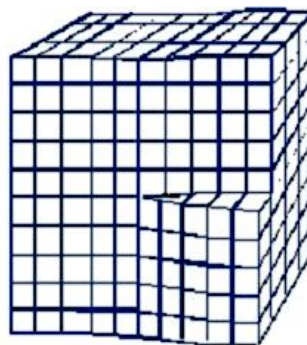


Figure I.10 : Représentation schématique d'une dislocation vis

I.2.2.3 Les défauts plans

Les défauts à deux dimensions comprennent les joints de grains et les macles :

1. Les joints de grains : Un joint de grain est la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin, comme est illustré sur la figure I.11.

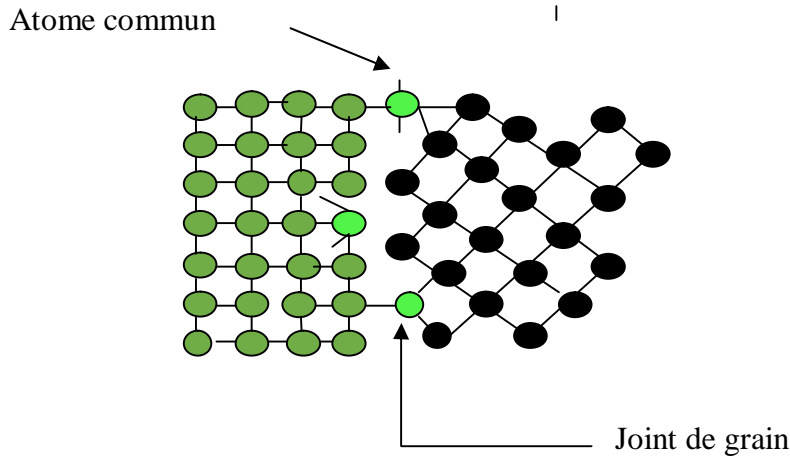


Figure I.11 : Représentation schématique des joints de grains

2. Les macles : Ce sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Une macle est une partie d'un grain symétrique du reste du grain (ou cristal mère) par rapport à un plan cristallographique. Le joint de macle sépare deux parties du grain d'orientation symétriques (figure I.12).

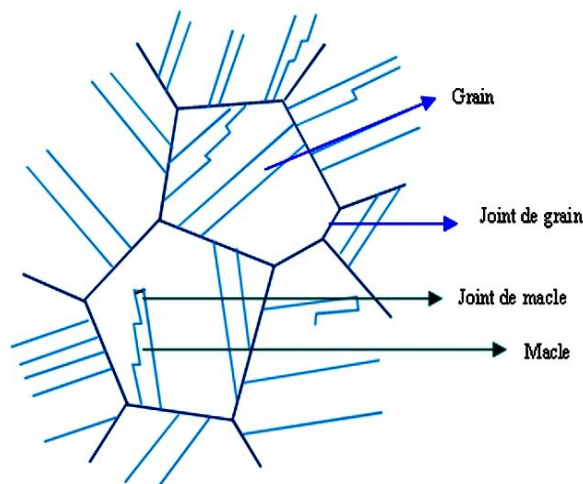


Figure I.12 : Représentation schématique de macles et de joint de macles

I.2.2.4 Les défauts volumiques

Les défauts à trois dimensions sont des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration) [13].

I.2.2.5 Les bulles/cavités

Les bulles/cavités peuvent être considérées comme des défauts dans le silicium, ce type de défauts est généralement obtenus par implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium dans la matrice (pour plus de détail, voir chapitre II).

I.2.2.6 Les défauts profonds dans le silicium

Ces défauts sont des pièges générés généralement par l'implantation des protons dans le silicium [14]. On trouve trois types tels que : les centre A, la lacune et le centre E.

1. Le centre E : dans le silicium de type N, le centre E est l'un des principaux défauts créés par irradiation [14-16]. Il correspond à un centre piège à électrons symbolisé par P-V (-/0) ; le symbole entre parenthèses représente l'état de charge de pièce soit : - si le piège a capturé un électron et 0 s'il est vide (c'est du reste ce comportement qui va caractériser la majorité des centres pièges à électrons). Le centre E est localisé à $E_c - 0.4$ eV dans la bande interdite et est paramagnétique quand il ne contient aucun électron .

a. Identification du défaut : l'identification de ce complexe a été effectuée en utilisant la technique RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). La RPE est une technique mis au point par Zavoisky [17].

b. Modèle microscopique : la configuration est donnée par la figure I.13. La configuration proposée pour la formation du complexe est la suivante :

- Initialement, on a quatre liaisons pendantes autour de la lacune de silicium dont trois concernent les atomes de silicium et une l'atome de phosphore substitutionnel.
- L'apparition d'une extra charge positive nucléaire supplémentaire liée au phosphore va attirer deux électrons sur ce dernier.
- Deux atomes de silicium (a et d sur la figure I.13) vont mettre en commun leurs deux électrons laissant un électron non apparié sur le troisième atome de silicium.

c. Structure électronique du défaut : la structure électronique peut être étudiée (comme est illustré sur la figure I.14) par un simple modèle orbital LCAO (Combinaison Linéaire des

Orbitales Atomiques) [16]. En l'absence d'interaction, les liaisons pendantes a, b, c et d donnent quatre niveaux dégénérés à un électron [18]. La présence d'un atome de phosphore substitutionnel entraîne l'apparition d'une extra charge positive en c. Ce qui a pour conséquence, le fait que ce niveau est le plus bas en énergie. A l'état neutre, cinq électrons évoluent dans les orbitales du complexe dont deux sont liés au phosphore et les trois autres aux orbitales a, b et d.

Comme ces orbitales sont partiellement remplies, une distorsion apparaît, supprimant la dégénérescence. La mise en commun des électrons des atomes a et d peut donc être considéré comme une manifestation de l'effet John-Teller [16]. Le centre E est un défaut qui s'élimine à des températures de l'ordre de $\sim 230^\circ\text{C}$ [19].

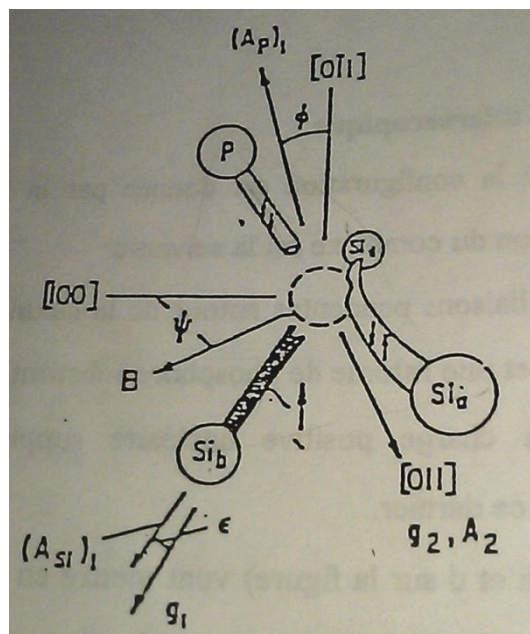


Figure I.13 : Modèle microscopique du centre E [16]

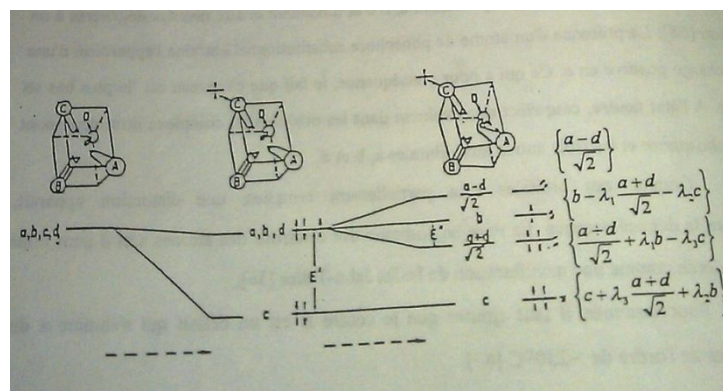


Figure I.14 : Structure électronique du centre E [16]

2. La bilacune : elle est présentée dans plusieurs études [20-22]. Trois niveaux électroniques lui sont attribués dans la bande interdite. Il s'agit des niveaux localisés à : $E_v+0.25$, $E_c-0.42$ et $E_c-0.23$ eV [14]. A ces trois niveaux, vont correspondre respectivement les symboles et les états de charge défini comme suit :

- V_2^+ (0/+): 0 représente l'état de charge du piège occupé par un électron et + pour le piège vide (ce comportement va caractériser la plupart des pièges à trous) ;
- V_2^- (-/0) : - représente le piège ayant capturé un électron et 0 pour le piège vide.
- V_2^{2-} (2-/-) : la configuration généralement retenue pour ce piège et celle de deux centres pièges à électrons agissant comme une paire [23].

Les études [23,24] montrent une dépendance de bilacunes créées avec la fluence des ions. Par exemple Hallen et al. [24] étudient scrupuleusement l'évolution de V_2^- et V_2^{2-} avec la fluence des ions. Il apparaît que, V_2^{2-} décroît alors que V_2^- croît quand la fluence augmente. La bilacune devient mobile à partir de 2700°C [19,25].

3. Le centre A : il est défini comme une association entre une lacune de silicium et un atome d'oxygène. Sa notation est V_0 (-/0). Il est donc comme le centre E un défaut de type piège à électrons. Il est localisé entre $E_c-0.16$ et $E_c-0.18$ eV. Il est pratiquement détecté dans toutes les études qui ont concerné l'irradiation du silicium par tous les types de particules (électrons, ions, neutrons). Ce défaut disparaît à partir de 350°C [19,24].

I.3 Élaboration et applications du silicium

I.3.1 Élaboration du silicium

I.3.1.1 Le silicium monocristallin

Il est constitué d'un seul grain monocristallin et une seule orientation cristallographique. Il correspond à la structure idéale du cristal. Le silicium monocristallin est une matière première d'une très grande pureté. Il est obtenu généralement par tirage selon le procédé de « Czochralski » ou par zone fondue.

- 1. Le procédé de Czochralski :** c'est un procédé de croissance de cristaux monocristallins de grandes dimensions (plusieurs centimètres). La méthode consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. Comme c'est montré sur la figure I.15, on part du silicium fondu à une température juste au-

dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le germe est solidaire d'une tige suspendue au-dessus du liquide et animée d'un mouvement de translation. L'équilibre thermique stable est nécessaire avant d'effectuer la « trempe » du germe dans le bain. Le liquide se solidifie alors sur le germe en gardant la même organisation cristalline au fur et à mesure que l'on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner à vitesse très lente. L'opération de cette croissance se passe sous atmosphère contrôlée. La figure I.16 présente un lingot du silicium monocristallin qui sera ensuite découpé en rondelle pour constituer des plaquettes [25].



Figure I.16 : Lingot du silicium monocristallin

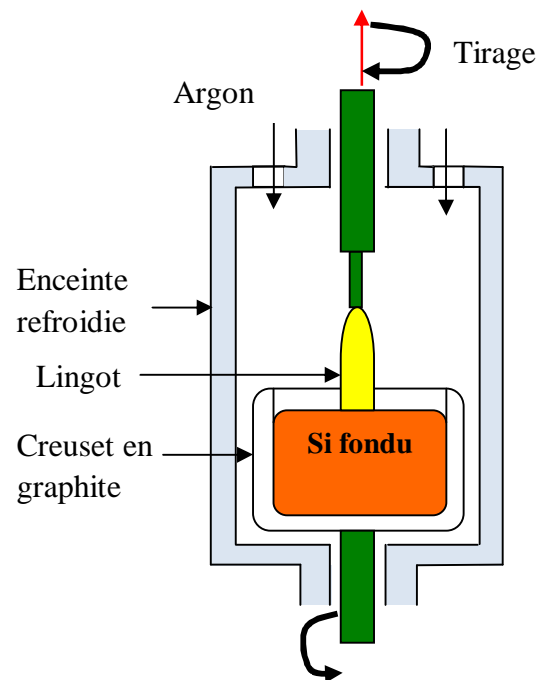


Figure I.15 : La méthode de Czochralski

2.Le procédé de zone fondue : ce procédé est mis en œuvre lorsqu'on veut associer étroitement cristallisation et purification. On fabrique des cristaux de silicium de très haute pureté par cette technique. L'absence de creuset en silice réduit la contamination par les atomes d'oxygène (figure I.17).

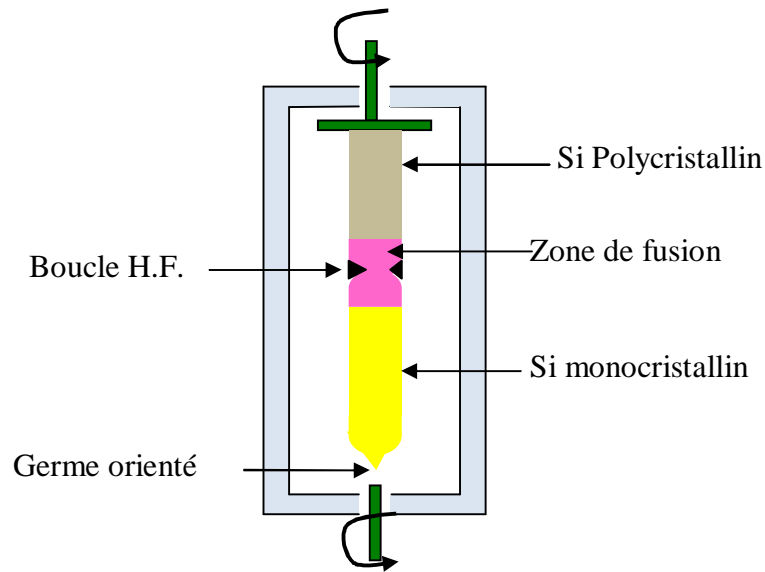


Figure I.17 : La méthode de zone fondue

I.3.1.2 Le silicium polycristallin

Il est obtenu par refonte des chutes de silicium monocristallin issues des opérations d'équarrissages. Les chutes sont placées dans un creuset porté à +1430°C. Après la phase de fusion, le fond du creuset est refroidi. On oriente de bas en haut la solidification, pour lui donner une structure colonnaire multicristalline à gros grains (figure I.18). Le lingot obtenu est ensuite découpé, en briques de 101,5 x 101,5 mm ou 120 x 120 mm actuellement. Ces briques sont ensuite assemblées pour être transformées [26]. La figure I.19 représente le silicium polycristallin ainsi un lingot du silicium polycristallin de longueur de 10.3cm et un diamètre de 4cm[26].

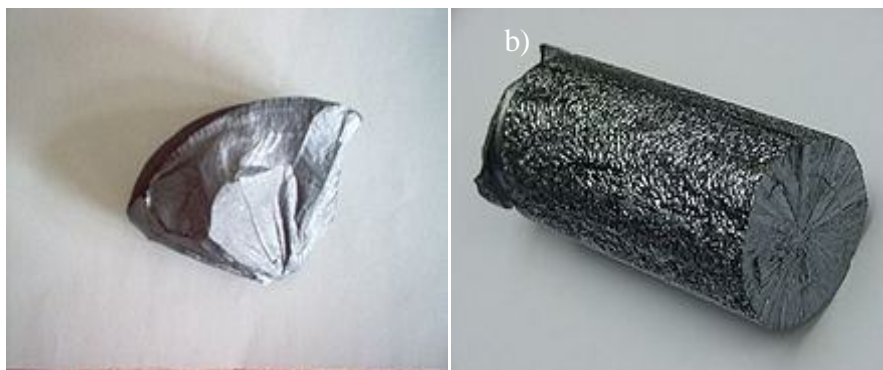


Figure I.19: a) Le silicium polycristallin ; b) Lingot du silicium polycristallin

I.3.1.3 Le silicium multicristallin

La solidification directionnelle est une méthode à faire croître un lingot de silicium multicristallin avec des grains colonnaires c'est-à-dire une croissance des monocristaux du bas vers le haut du lingot. Ceci est basé sur la création d'un gradient de température à l'intérieur d'un four où se trouve un creuset qui contient un bain de feedstock (silicium polycristallin + chutes de silicium monocristallin), la figure I.20 présente la technique d'élaboration de cette structure du silicium. Il se présente sous forme de lingot (figure I.21.a), qui peut être découpé par la suite pour donner des wafers de silicium multicristallin (figure I.21.b).

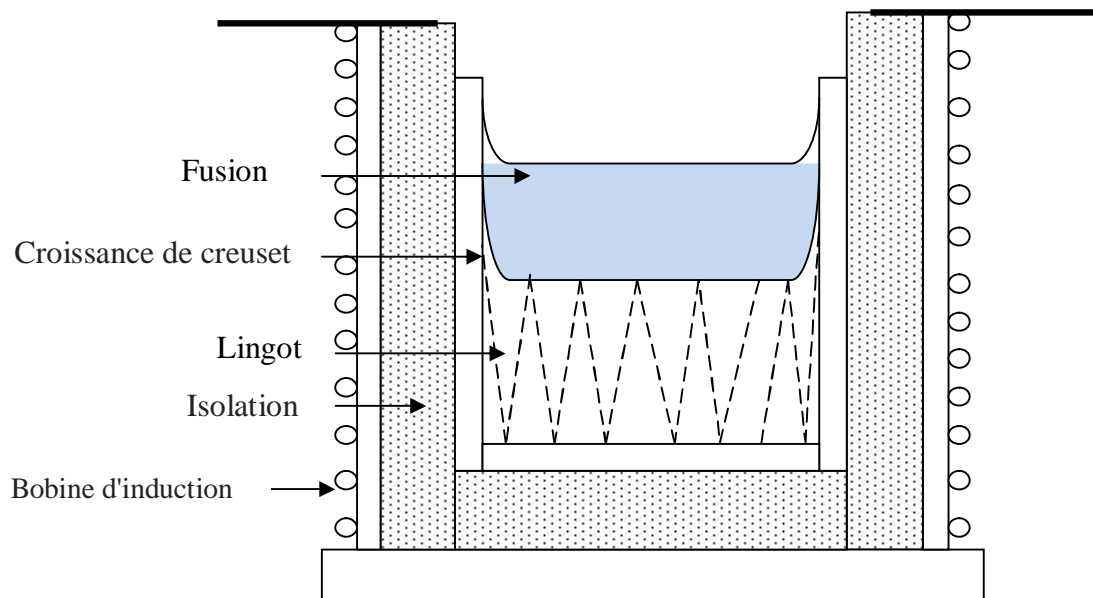


Figure I.20 : Technique d'élaboration de silicium multicristallin [27]

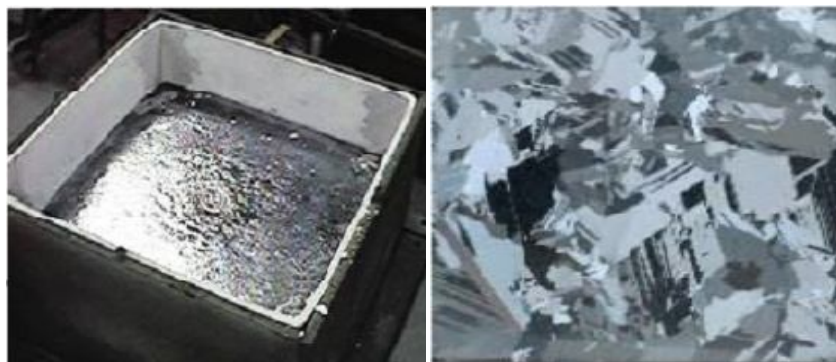


Figure I.21 : a) Lingot du silicium multicristallin ; b) Plaquette du silicium multicristallin

I.3.2 Applications du silicium

Le silicium marque sa présence dans l'industrie micro-électronique, dans les technologies des transistors, des jonctions ainsi qu'à l'échelle d'intégration et d'autres, il est utilisé comme élément d'alliage dans certains alliages (le ferrosilicium, par exemple, un alliage de fer et de silicium qui est utilisé pour introduire du silicium dans l'acier et la fonte). On le trouve également dans la fabrication du verre.

- Cas du silicium monocristallin : Il est utilisé dans l'industrie semi-conductrice du fait de ses caractéristiques semi-conductrices et à cause de pureté, c'est le plus cher.
- Cas du silicium polycristallin : Il est aujourd'hui le silicium le plus utilisé dans la fabrication des [panneaux photovoltaïques](#) et son coût moins élevé que pour les cellules monocristallines.
- Cas du silicium multicristallin : Afin de réduire les coûts de production, le silicium multicristallin, moins onéreux que le silicium monocristallin, a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970.
- Cas du silicium amorphe : Il a de nouvelles applications pour lesquelles le silicium cristallin ne peut être ou est difficilement utilisable : principalement les technologies qui nécessitent des grandes surfaces (macro-électronique), ou des surfaces non planes. La plus connue de ces applications est la cellule photovoltaïque ; utilisée le plus souvent dans des alimentations qui nécessitent de petites puissances, ce type de cellule solaire est assez répandu dans les calculatrices, les montres ou les chargeurs de batteries ainsi que d'autres applications actuellement en production industrielle grandissante sont:
 - les applications téléfax ;
 - les applications de xérographie (photocopie et impression laser) : tant pour les photocopieuses que pour les imprimantes laser, le silicium amorphe est actuellement utilisé dans certains modèles de la firme canon comme matériau photoconducteur;
 - les écrans plats (technologie TFT): il est actuellement utilisé de plus en plus dans la confection d'écrans d'ordinateurs portables ; la possibilité d'utiliser de grandes surfaces, il est aussi utilisé dans la technologie des transistors en couches minces [27]



Chapitre 3:

Résultats et discussions

Résultats et discussion

La section suivante (Sec. 1) décrit les résultats des halosiliconates pentavalents calculés $R-O-Si(CH_3)_3X^-$. Les halotriméthylsilyloxyfuranes ($X-TMSOF$) sont présentés dans (Sec. 2). Toutes les structures optimisées sont des minima sur la surface d'énergie potentielle (nombre de fréquences imaginaires = 0).

1 Méthodes de calcul

Les calculs ont été effectués au moyen de la théorie DFT au niveau B3LYP / 6-31G (d) [20]. La géométrie de toutes les structures a été entièrement optimisée et les fréquences de vibration au même niveau ont été calculées pour caractériser les points stationnaires comme des minima (nombre de fréquences imaginaires = 0). La délocalisation de charge a été analysée en utilisant la théorie de l'orbite de liaison naturelle (NBO) [21]. Les déplacements chimiques RMN ^{29}Si référencés au TMS ont été calculés par la jauge incluant la méthode orbitale atomique (GIAO-DFT / B3LYP / 6-31G (d)) [22]. Le logiciel Gaussian09 a été utilisé pour tous les calculs [23].

Structure des halosiliconates $R-O-Si(CH_3)_3X^-$

Les calculs d'optimisation de la géométrie des halosiliconates fournissent quelques résultats qui sont présentés dans le tableau 1. Fait intéressant, nous avons trouvé que la structure $RO-Si(CH_3)_3F^-$ est plus stable dans le cas de $R = -CH(CH_3)_2$, où le centre silicium adopte le fluor, en raison de sa petite taille, créant une liaison forte Si-F. Les espaces HOMO-LUMO des structures halosiliconates $RO-Si(CH_3)_3X^-$ sont listés dans le tableau 1. La structure $Et-O-Si(CH_3)_3F^-$ présente la valeur la plus élevée de $\Delta E_{HOMO-LUMO} = 0,57884$ (ev) comme révélé dans le tableau 1. Les structures $RO-Si(CH_3)_3Cl^-$ présentent des valeurs approximatives pour les différents groupes R. Cependant, pour $R = -Aryl$ dans $RO-Si(CH_3)_3Br^-$, la structure montre la moindre valeur de l'écart.

	R	ET (a.u)	vd'étirement Si-X liaison (cm ⁻¹)	v min (cm ⁻¹)	Dipolaire (Deby)	Symétrie	ΔE HOMO- LUMO (ev)
X=F	Met	-624.317	636.18	82.94	1.343	C1	0.28868
	Et	-660.794	640.66	91.39	3.189	C1	0.57884
	Aryl	-816.082	723.89	37.78	1.926	C1	0.19262
	Vinyle	-662.424	654.72	58.72	0.732	C1	0.24410
	Ipr	-702.956	637.65	54.50	3.528	C1	0.27396
X=Cl	Met	-984.708	88.28	55.64	11.328	C1	0.21653
	Et	-1024.028	86.08	31.08	13.323	C1	0.21315
	Aryl						
	Vinyle	-1176.452	74.39	51.80	15.67	Cs	0.25740
	Ipr	-1022.801	90.55	13.40	10.75	C1	0.17751
		-1063.345	86.30	18.35	14.479	C1	0.20116
X= Br	Me	-3096.223	78.64	53.98	8.24	C1	0.21053
	Et	-3135.543	75.08	23.37	2.39	C1	0.20714
	Aryl	-3287.977	88.53	13.41	8.36	Cs	0.15066
	vinyle	-3134.316	74.18	46.34	7.56	C1	0.17127
	Ipr	-3174.860	76.02	23.42	11.24	C1	0.19580

Tableau : Energietotale, fréquences minimales et d'étirement, les écarts ΔE

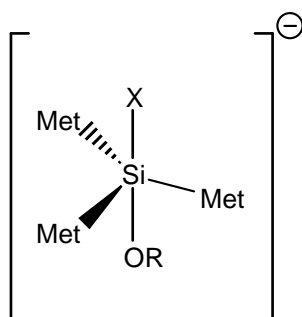
HOMO-LUMO, moment dipolaire et symétrie de R-O-Si(CH₃)₃ X⁻

Dans le cas de X = Cl⁻ et X = Br⁻, les structures révèlent une interaction non liée entre X et RO-Si(CH₃)₃, l'halogène s'éloigne avec des distances Si ---- X qui sont listées dans le tableau 2. En outre, Si-O est presque une double liaison, les valeurs sont de 1,70 ; 1,71 ; 1,73 et 1,74 Å. Alors que la liaison Si-X montre des valeurs convergentes (tableau 2). Cl⁻ et Br⁻ sont étiquetés avec les grandes valeurs de

Charge naturelle négatives : -0,941 et -0,925 respectivement.

R-O-Si (CH ₃) ₃ X ⁻	R	Si-X (Å)	Si-O (Å)	Si-O-R (°)	X	Si
X= F	Met	1.75	1.85	176.86	-0.718	2.081
	Et	1.83	1.84	109.49	-0.781	2.291
	Aryl	1.67	1.97	52.02	-0.662	2.092
	Vinyle	1.73	1.95	123.94	-0.710	2.071
	Ipr	1.74	1.87	126.00	-0.715	2.084
X= Cl	Met	3.89	1.71	121.86	-0.941	2.034
	Et	3.88	1.71	122.52	-0.941	2.035
	Aryl	3.67	1.73	146.40	-0.935	2.038
	Vinyle	3.78	1.73	125.40	-0.935	2.034
	Ipr	3.88	1.71	123.57	-0.940	2.036
X= Br	Met	3.95	1.71	121.95	-0.925	2.032
	Et	2.47	1.71	122.54	-0.924	2.034
	Aryl	4.34	1.70	133.09	-0.903	2.026
	Vinyle	3.84	1.74	124.53	-0.919	2.032
	Ipr	3.94	1.71	123.73	-0.923	2.035

Tableau 2 : Charge naturelle des liaisons Si et X⁻, Si-X et Si-O, angle Si-O-R.



R=Met, Et, ipr, Vinyl, Aryl
X=F⁻, Cl⁻, Br⁻

Figure 1 . Structure des halosiliconates

De plus, nous nous sommes principalement concentrés sur l'optimisation de la géométrie au niveau des calculs B3LYP / 6-31G (d) comme point de départ pour étudier la structure la plus stable et pour estimer un grand nombre de propriétés de systèmes moléculaires. Les géométries optimisées des halosiliconates étudiés adoptent la forme trigonale bipyramide en position (axiale-axiale) pour l'halogène (X) et le groupement alcoxy (O-R).

1.1. La perte de groupes O-vinyle et O-aryle

Comme le montre la figure 2, structure (b), l'optimisation de la géométrie indique que le centre du silicium garde bien le fluorure ($\text{Si-F} = 1,67 \text{ \AA}$) cette valeur est comparée à la même liaison dans le fluorotriméthylsilane libre $\text{SiF}(\text{CH}_3)_3$ au même niveau de calculs, alors que dans la structure (a) Si-F est égal à $1,73 \text{ \AA}$

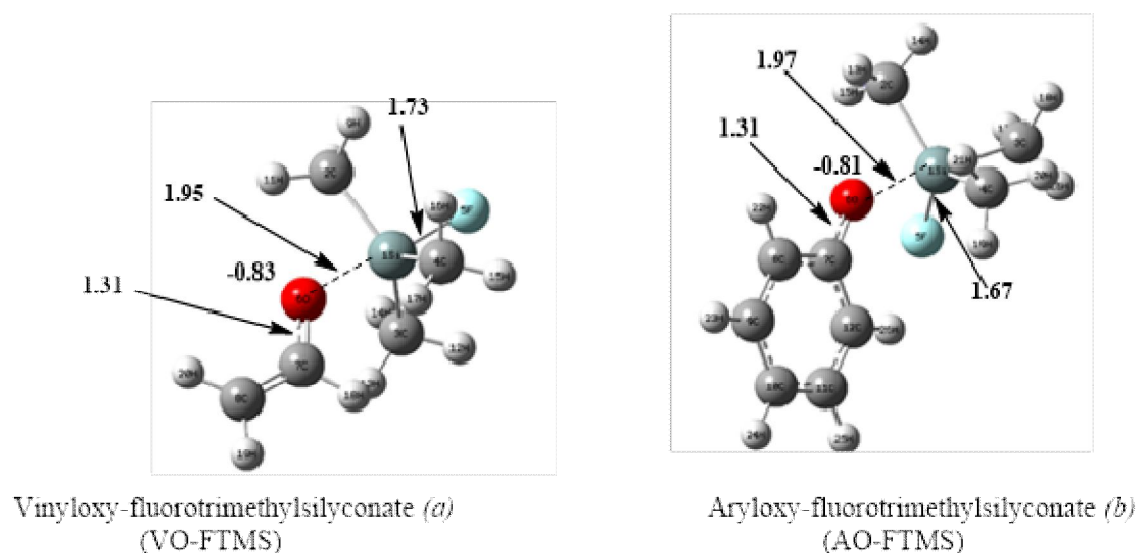


Figure 2. Complexation non liée, perte de groupes O-vinyle (a) et O-aryle (b)

2. Halotriméthylsilyloxyfuranes X-TMSOF :

Cette section (Sec. 2) est consacrée à l'étude des structures de l'halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF (figure 3) à partir desquelles nous n'avons changé que le X^- et en conservant le groupe alcoxyfurane. Les calculs utilisant la théorie fonctionnelle de densité DFT au niveau B3LYP / 6-31G (d) donnent des informations sur leurs structures et la densité de la charge électronique.

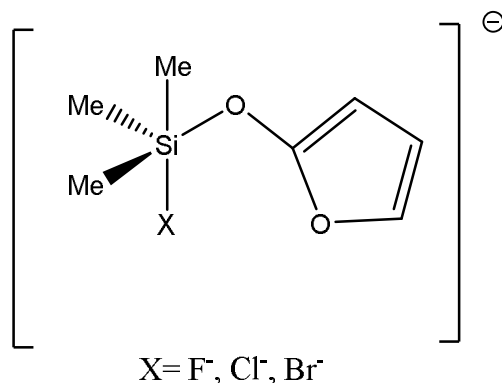


Figure 3. L'halotriméthylsilyloxyfurane X-TMSOF (X=F⁻, Cl⁻, Br⁻)

2.1. Structure des halotriméthylsilyloxyfuranes X-TMSOF :

Après introduction de X, l'optimisation de la géométrie permet d'explorer que dans le cas du fluorure-TMSOF la distance Si-O apparaît comme une liaison faible d'une longueur de 1,85 Å. Cependant, le Si-F semble être une liaison forte et qui est égal à 1,73 Å.

Cette structure préfigure la formation du quadruple centre de silicium coordonné (CH₃)₃SiF et une perte du groupe oxyfurane. Dans le cas de X = Cl⁻ ou Br⁻, la liaison Si-O est égale à 1,73 Å, cependant Si-X est évalué à 4,25 Å et 4,29 Å, respectivement.

X ⁻ TMSOF	E _T (a.u)	ν D'étirement Si-X liaison (cm ⁻¹)	ν _{min} (cm ⁻¹)	Dipolaire (Deby)	Symétrie	ΔE _{HOMO-LUMO} (ev)
X=F	-813.85	708.43	28.25	2.87	C1	0.2124
X=Cl	-1174.24	105.33	27.7	10.26	C1	0.1886
X=Br	-3285.75	97.47	15.98	7.85	C1	0.1805

Tableau 4. Énergies totales, fréquences les plus basses, les écarts ΔEHOMOLUMO, Moment dipolaire et symétrie de X-TMSOF

Dans le tableau 4., la fréquence minimale (ν_{min}) indique que toutes les structures X-TMSOF sont des minima. En outre, les écarts ΔEHOMO-LUMO montrent que dans le cas de la structure F-TMSOF (ΔE), l'écart a la plus grande valeur par rapport à ceux de Cl-TMSOF et Br-TMSOF, ce qui reflète la stabilisation du HOMO due à l'électronégativité de l'atome de fluor. La fréquence d'étirement des liaisons Si-X a révélé que la liaison Si-F est plus forte que

Si-Cl, ce qui est confirmé par la longueur de la liaison ($\text{Si-F} = 1,71 \text{ \AA}$) (tableau 4). Le Si-Br est anormalement long ($\text{Si-Br} = 4,29 \text{ \AA}$) et est alors la liaison la plus faible. La réaction entre un nucléophile X^- (F^- , Cl^-) et le substrat SiH_4 a été étudiée par El Idrissi et al. [29]. Les distances optimales pour la liaison silicium-chlore et la liaison silicium fluor sont ($2,1 \text{ \AA}$), ($1,6 \text{ \AA}$) respectivement.

F-TMSOF montre une longue liaison Si-O (1,85) qui est une perte du fragment Si (CH_3) $_3\text{F}^-$. Cependant, dans le cas de Cl-TMSOF $^-$ et Br-TMSOF $^-$, cette liaison est égale à $1,71 \text{ \AA}$. Par ailleurs, la charge NBO montre clairement que le centre silicium porte une charge nette positive (+2,1 pour F-TMSOF et +2,02 pour Cl-TMSOF et Br-TMSOF). F $^-$, Cl $^-$ et Br $^-$ sont marqués avec une charge négative (-0,70, -0,93 et -0,90) respectivement.

Languette. 5. montre que la paire isolée LP (4) du fluorure dans le F-TMSOF contribue à produire la liaison Si-F avec 1 921 occupations et une structure en pourcentage (7,95% Si 92,05% F). Cependant, le chlorure et le bromure conservent bien leurs quatre paires isolées, par la suite seule une contribution très faible est notée.

X TMSOF	Si-X liaisons (\AA)	Si-O liaisons (\AA)	Si-O-C ($^\circ$)	Si	X $^-$	LP(1)	LP(2)	LP(3)	LP(4)
X=F	1.71	1.85	128.70	+2.10	-0.70	1.984	1.956	1.955	-----
X=Cl	4.25	1.71	128.89	+2.02	-0.93	1.999	1.985	1.983	1.954
X=Br	4.29	1.71	130.66	+2.02	-0.90	1.999	1.980	1.979	1.945

Tableau 5 : Occupations de paires isolées d'halogène, liaisons Si-X et Si-O, angle Si-O-C, charge naturelle de Si et X dans les structures X-TMSOF



**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'interaction des anions fluorure, Chlorure et bromure, avec le centre silicié du triméthylalcoxysilane, ne donne l'atome de silicium bien pentacoordonné que dans le cas du fluorure. L'introduction du fluorure au centre du silicium permet la formation de la forte liaison Si-F et prédit la perte de groupement O-R dans toutes les structures étudiées (Si-O au moins est égal à 1,85Å). De plus, les deux structures avec introduction de chlorure et de bromure sont caractérisées par des interactions non liées qu'apparaissent entre le centre du silicium et le X ajouté

Dans les structures Y-OFTMS et A-OFTMS, l'interaction non liée entre l'oxygène et les atomes de silicium semble être d'une forte attraction électrostatique que conduit à une interaction d'espèces extraordinaires complexes non liées.

L'existence du groupe oxyfurane dans toute la structure X-TMSOF induit une densité électronique élevée au voisinage du centre du silicium. En outre, dans les orbitales HOMO la densité la plus électronique apparaît sur la seule paire de l'ion chlorure. L'analyse NBO a fourni un aperçu détaillé du type d'hybridation et de la nature de la liaison dans les structures X-TMSOF. Les valeurs d'occupation maximales pour la plupart des NBO en interaction des structures X-TMSOF sont principalement contrôlées par le caractère p des orbitales hybrides



Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] B. N. Bouteffah, « Caractérisation des couches du silicium amorphe cristallisé par le laser excimer KrF », Thèse de magister, Univ. Constantine, 2004.
- [2] M. Sze, « Physics of semiconductor devices », 3rd edition, New-York, Wiley, 2007.
- [3] P. Münster, « Silicium intrinsèque et dopé in situ déposé amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide », Thèse de doctorat d'état, Univ. Rennes 1, 2001.
- [4] Z. S. Bacar, « Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe », Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, 2012.
- [5] K. Ladjali « Identification de l'orientation cristallographique des grains d'une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique », Thèse de magister, Univ. Tizi Ouzou, 2011.
- [6] A. Khaled, « Elaboration de nouvelles phases de silicium en couches minces », Thèse de magister, Univ. Constantine, 2008.
- [7] A. Touil, « Etude des Transformations de phase dans le Silicium », Thèse de magister, Univ. Constantine, 2007
- [8] P. Chabloz, « Les couches épaisses en silicium amorphe application comme détecteurs de rayons X », Thèse de doctorat, Univ. Lausanne, 1996.
- [9] G. D. Watkins. A review of EPR studies in irradiated silicon. in Radiation damage in semiconductor, p 97, Edited by P. baruch (Paris-Dunod). 1965.
- [10] George D. Watkins. Deep centers in semiconductors, chapter The lattice vacancy in silicon, page 147. ed. by S. T. Pantelides(Gordon and Breach, New York, 1985). 1986.
- [11] G. D. Watkins and J. R. Troxell. Negative-U properties for point defects in Silicon. Phys. Rev. Lett., 44(9), 593. 1980.
- [12] http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap1/site/html/3_3.html
- [13] <http://ebookbrowse.net/ch-1-intro-pdf>

Références bibliographiques

- [14] E. Ntsoenzok, « L'implantation des ions dans les semiconducteurs et ses applications », Thèse de doctorat, Univ. Blaise Pascal-Clermont II, 1993.
- [15] O.O. Awadelkarim, A. Henry, B. Monemar, *phys. Statut Solidi A* (1990) Vol.120, 2.
- [16] D. Stievenard, *Materials under irradiation*, Trans. Tech. Publications 1993.
- [17] E. Zavoisky, *J. Phys. USSR* (1945).9, 211.
- [18] M. Lannoo, J. C. Bourgoin, *Point Defect In semiconductor, Theoretical Aspects vol 1*, Springer-Verlag, Berlin (1983) Chap 3, 80.
- [19] G. D. Watkins, « Effets des rayonnements sur les dispositifs à semiconducteurs », Ed. F. Cambou, A1 (1968).
- [20] B.G. Svensson, B. Mohadjeri, A. Hallen, J. H. Svensson, J. W. Corbet, *Phys. Rev. B* (1991)
- [21] A.O. Evwaray, E. Son, *J. Appl. Phys.* (1976) 47.
- [22] B.G. Svensson, M. Willander, *J. Appl. Phys.* (1987) 62.
- [23] H. Hallen, P.A. Ingemarsson, P. Hakansson, G. Possuert, B. U. R. Sundqvist, *Nucl. Inst. Met.* (1989) B 36.
- [24] M. W. Hüppi, *J. Appl. Phys.* (1990) 68, 6.
- [25] J. Veinonen, H. Hautala, E. Rauhala, E. Erola, *Phys. Rev.* (1987) B 36, 1344.
- [26] M. Madani, « Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couche minces », Thèse de magister, Univ. Tlemcen, 2006.
- [27] A. Kaminski, M. Monville, « Energie photovoltaïque » PHELMA, 2010.

Liste des tableaux

<i>Tableau 1: Énergie totale, fréquences minimales et d'étirement, les écarts ΔE HOMO-LUMO, moment dipolaire et symétrie de $R-O-Si(CH_3)_3 X^-$</i>	39
<i>Tableau 2 : Charge naturelle des liaisons Si et X- , Si-X et Si-O, angle Si-R</i>	40
<i>Tableau 3. Énergies totales, fréquences les plus basses, les écarts $\Delta E_{HOMO-LUMO}$, Moment dipolaire et symétrie de X-TMSOF.....</i>	43
<i>Tableau 4 : Occupations de paires isolées d'halogène, liaisons Si-X et Si-O, angle Si-O-C, charge naturelle de Si et X dans les structures X-TMSOF.....</i>	44

Liste des figures

Figure I.1 :Structure cristallographique du silicium monocristallin	22
Figure I.2 :Structure de bandes du silicium.....	22
Figure I.3 :Vue schématique des orientations du silicium ; a) monocristallin et b) polycristallin .	23
Figure I.4 :Profil de densité d'états dans la bande interdite du silicium polycristallin en présence de défauts.....	23
Figure I.5 :Vue schématique de la structure du silicium.....	24
Figure I.6 :Vue schématique de l'arrangement atomique de la structure amorphe du silicium.....	25
Figure I.7 :Distribution de la densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).....	25
Figure I.8 : Différents types de défauts ponctuels ; a) lacune, b) auto-interstitiel, c) hétéro-interstitiel, d) atome de remplacement[12].....	27
Figure I.9 : Représentation schématique d'une dislocation.....	27
Figure I.10 :Représentation schématique d'une dislocation vis	28
Figure I.11 : Représentation schématique des joints de.....	28
Figure I.12 :Représentation schématique de macles et de joint.....	29
Figure 1 .Structure des halosiliconates.....	41
Figure 2 .Complexation non liée , perte de groupes O-vinyl (a) et O-aryle(b).....	42
Figure 3 .L'halotriméthysilyloxyfurane X-TMSOF (X=F-, Cl-, Br-).....	42

Liste des Abréviations

DFT :Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

E HOMO : Energy of the highest occupied molecular orbital

E LUMO :Energy of the lowest occupied molecular

Ev : Electron volt

ΔE :La différence d'energie gap

B : Debye

HF :Hartree –Fock

CLOA :Combinaison Linéaire d orbitales atomiques

OM :Orbitales moléculaires

AO : Orbitales atomique

SCF :Self consistent field

MP2 :Moller plesset à l ordre 2

IC :Interaction de configuration

KS :Kohn-sham

RPE :Résonance Paramagnetique Electronique

RMN : Résonance magnétique Nuclaire

TMSOF :Triméthylsilyloxy furanes

Résumé

Les structures de pentavalente halosilicates $R-O-Si(R)_3 X$ ($X : F^-, Cl^-, Br^-$) par la méthode de calcul (DFT) qui produit une délocalisation de la densité électronique.

Les résultats montrent que la pentavalente fluorosilicate ($R-O-Si(R)_3 F$) est plus stable intermédiaire pour tous les substitués avec une géométrie d'une bipyramide trigonale.

ملخص

كل البنيات لمركبة خماسية الهالوسيليكونات ($R-O-Si(R)_3 X$: F, Cl, Br) بطريقة الحساب DFT تنتج انحراف في الكثافة الإلكترونية.

النتائج تبين ان المركبات خماسية الفلوروسيليكون ($R-O-Si(R)_3 F$) هي الأكثر استقراراً مما كانت مستبدلات السيليسيوم وتأخذ شكل هندسي هو ثنائي ذو ثلاثة أوجه.