

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



**THESE**

Présentée pour l'obtention du **grade** de **DOCTEUR EN SCIENCES**

**En** : Electronique

**Spécialité** : Microélectronique

**Par** : Salim BELAROUCI

Sujet

**ETUDE DES PROPRIETES LOCALES DES SEMI-CONDUCTEURS SOUMIS A  
DES FORCES EXTERNES**

Soutenue publiquement, le 31 / 01 / 2019 , devant le jury composé de :

M	Nasreddine BENAHMED	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M	Tarik OUAHRANI	Professeur	ESSA-Tlemcen	Directeur de thèse
Mme	Nadia BENABDALLAH	Professeur	ESSA-Tlemcen	Co- Directeur de thèse
M	Abelkader HAMDOUNE	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur 1
M	Boumediene LASRI	Professeur	Univ. Saida	Examineur 2
M	Lotfi MERAD	Professeur	ESSA-Tlemcen	Examineur 3

Année 2018-2019

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



**THESE**

Présentée pour l'obtention du **grade** de **DOCTEUR EN SCIENCES**

**En** : Electronique

**Spécialité** : Microélectronique

**Par** : Salim BELAROUCI

Sujet

**ETUDE DES PROPRIETES LOCALES DES SEMI-CONDUCTEURS SOUMIS A  
DES FORCES EXTERNES**

Soutenue publiquement, le 31 /01/ 2019 , devant le jury composé de :

M	Nasreddine BENAHMED	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M	Tarik OUAHRANI	Professeur	ESSA-Tlemcen	Directeur de thèse
Mme	Nadia BENABDALLAH	Professeur	ESSA-Tlemcen	Co- Directeur de thèse
M	Abelkader HAMDOUNE	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur 1
M	Boumediene LASRI	Professeur	Univ. Saida	Examineur 2
M	Lotfi MERAD	Professeur	ESSA-Tlemcen	Examineur 3

Année 2018-2019

## Remerciement

*Mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse Tarik OUAHRANI, Professeur à l'Ecole Supérieur en Sciences Appliquées de Tlemcen, qui m'a guidé pendant tout ce temps, avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur. Ses nombreuses idées ainsi que son sens du détail, et sa rigueur scientifique sont pour beaucoup dans la qualité ce travail ! Ce fut un réel plaisir de travailler avec lui.*

*Un grand merci à Mme Nadia BENABDELLAH, codirecteur de thèse, Professeur à l'Ecole Supérieur en Sciences Appliquées de Tlemcen, pour son aide, et sa ponctualité, et sa qualité scientifique.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mr Nasreddine BENAHMED, Professeur à la faculté de technologie de l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.*

*Ma gratitude et ma reconnaissance vont à Mr Abelkader HAMDOUNE, Professeur à la faculté de technologie de l'université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Un immense merci à Mr Boumediene LASRI, Professeur à l'université de Saïda, qui a accepté de participer au jury.*

*Un très grand merci également à Mr Lotfi MERAD, Professeur à l'Ecole Supérieur en Sciences Appliquées de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

## Résumé

Afin de pouvoir moduler la largeur de la bande interdite du carbure de silicium (SiC) dans sa structure bidimensionnelle en nid d'abeille ; nous avons effectué une étude systématique et phénoménologique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le composé est soumis à deux différentes contraintes non hydrostatiques en Zigzag et en Armchair. Les premiers résultats montrent que le Gap du SiC-2D subit un changement de son état qui est initialement indirecte. Pour un taux de compression croissant ce Gap continue son évolution jusqu'à sa fermeture. Pour pouvoir donner une interprétation adéquate à ce phénomène, nous présentons dans cette thèse une étude atomistique et microscopique essentiellement basée sur des méthodes topologiques de la fonction d'onde. En particulier nous avons utilisé : le formalisme de Bader, la fonction de localisation d'électron (ELF), ainsi que la technique (NCI) adaptée à l'analyse et à l'identification des interactions non covalentes. Le choix de ces moyens mathématiques avancés est de pouvoir en premier lieu d'étudier l'évolution des propriétés électroniques locales autour des liaisons covalentes Si-C, en deuxième lieu de déterminer toutes les interactions non covalentes fortes et faibles à travers le gradient réduit de la densité de charge (RDG). L'ensemble de tâches ainsi effectuées, nous permet de conclure que sous l'action d'une compression uni-axiale en direction Zigzag : le Gap du SiC bidimensionnelle peut être transformé en état directe, le caractère covalent de la structure planaire du composé n'est pas influencé par la déformation. De plus la contrainte imposée augmente l'effet d'interactions attractives stabilisantes, et en contrepartie permet de réduire l'effet répulsif déstabilisant de la structure SiC-2D, La diminution de ces interactions sont compensées par l'apparition des interactions faibles ou de Van Der Waals. Finalement, cette thèse fournit une mosaïque de résultats sur les propriétés électroniques qu'elle soit locales ou globales, qui prévoit que l'application de contraintes sur des semi-conducteurs 2D est une alternative propice pour la création d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques.

**Mots clés :** Contrainte uni-axiale, Structure de bande, Fonction de localisation d'électron, Analyse de liaisons, SiC bidimensionnel.

## Abstract

In order to modulate the energetic band-Gap of the Silicon carbide (SiC) in its two-dimensional honeycomb structure; we carry out in our thesis a systematic as well as a phenomenological study based on the theory of the functional density (DFT). The compound is subjected to two different non-hydrostatic stresses, in Zigzag and Armchair. The first results showed that the Gap undergoes a change in its nature from indirect to direct at different compression rates and continued its change until it closes. To provide an adequate interpretation of this phenomenon, we present in this thesis, an atomistic and microscopic study based essentially on the topological methods of the wave function. In particular, we use Bader's formalism, the electron localization function (ELF), and the (NCI) technique for analyzing and identifying non-covalent interactions. The choice of these advanced mathematical tools allows studying the evolution of the local electronic properties around covalent Si-C bonds. This means has also allowed us to determine all strong/weak non-covalent interactions across the reduced gradient of the charge density (RDG). The set of spots thus carried out in our work, allows us to conclude that under the action of a uni-axial compression in its Zigzag direction: the Gap of SiC-2D in its planar structure is closed, not because of the change of the predominant covalent character but because the existing of weak interactions. In fact, the applied stresses reduce the destabilizing repulsive effect in the structure of the SiC-2D. These interactions are compensated by the appearance of weak or Van Der Waals interactions. Finally, this thesis provides a mosaic of results on electronic whether local or global properties, which predicts that the application of constraints on 2D semiconductors is a suitable alternative for the creation of a new generation of modular electronic devices.

**Keywords:** Uni-axial strain, Band structure, Electron localization function, Bonding analysis, Honeycomb SiC-2D nanosheet.

## ملخص

من أجل تعديل (Gap) فجوة نطاق كربيد السيليكون (SiC) في بنية ثنائية الأبعاد غير مباشرة؛ الفكرة الرئيسية لهذه الدراسة هي تغيير الفجوة في هذه المادة تحت تأثير ضغط احادي المحور مطبق في اتجاهين محتملين على خلية كربيد السيليكون ثنائية الأبعاد (SiC-2D)، يستند التفسير المجهرى لكل الظواهر المرتبطة بآلية تعديل الفجوة أساساً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وعلى الأخص وظيفة توطين الإلكترون (ELF)، بالإضافة إلى تقنية (NCI) المكيفة مع التفاعلات غير التكافؤية. إن اختيار هذه الوسائل الرياضية المتقدمة يهدف إلى قدرة تحليل تطور الخصائص الإلكترونية المحلية حول روابط التكافؤية (Si-C)، وتحديد جميع التفاعلات القوية والضعيفة غير التكافؤية وذلك عبر التغير النسبي (RDG) لكثافة الشحنة. إن التحليل الذي تم إجراؤه في عملنا، يسمح لنا باستنتاج أنه تحت تأثير قوة ذات ضغط أحادي المحور وخاصةً في اتجاه متعرج: يمكن تحويل فجوة (SiC) في هيكلها الثنائي الأبعاد إلى حالة مباشرة، لا تتأثر الخلية من حيث صفتها التكافؤية بدلالة الضغط. وعلاوة على ذلك، تزيد من تأثير التفاعلات الجذابة اللازمة لاستقرار الخلية، وتقلل من التأثير التنافري في بنية (SiC-2D)؛ يتم تعويض انخفاض هذه التفاعلات من خلال ظهور تفاعلات ضعيفة أو فان دير فالس. وأخيراً، يمكن أن تؤدي هذه الديناميكية للخصائص الفيزيائية والإلكترونية المحلية بدلالة الضغط إلى إنشاء جيل جديد من الأجهزة الإلكترونية التي تعتمد على أشباه الموصلات ثنائية الأبعاد.

**الكلمات المفتاحية:** ضغط احادي المحور، هيكل الشريط الطاقوي، وظيفة توطين الإلكترون، تحليل الروابط، كربيد السيليكون ثنائي الأبعاد.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>12</b>
Bibliographie 1. ....	15
<b>Chapitre 1. PROPRIETES ET ETAT DE L'ART DE LA STRUCTURE BIDIMENSIONNELLE DU CARBURE DE SILICIUM (SiC) .....</b>	<b>18</b>
Introduction .....	18
1. Structure et propriétés du SiC .....	19
1.1. Cellule tétraédrique constituant le SiC.....	19
1.2. Formes cristallines du SiC et notion de Polytypes .....	20
1.3. Propriétés électroniques du SiC .....	21
2. Structure bidimensionnelles monocouche du SiC.....	21
2.1. Principe de réglage du Gap du SiC-2D par changement de la stœchiométrie de la structure.....	22
2.2. Modulation du Gap du SiC-2D par changements de sites atomiques.....	24
Conclusion.....	28
Bibliographie 2. ....	29
<b>Chapitre 2. TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA DENSITE DE CHARGE ELECTRONIQUE .....</b>	<b>32</b>
Introduction .....	32
1. L'atome dans une molécule (AIM).....	33
1.1. Densité électronique .....	33
1.2. Analyse topologique de la densité de charge .....	34
1.3. Analyse de variations de la densité de charge.....	36

1.4. Bassin atomique et points critiques .....	38
1.5. Analyse de la Densité de charge à l'extérieur du bassin atomique et notion de Laplacien .....	41
2. Fonction de localisation d'électron ELF .....	42
2.1. Domaine de localisation et attracteurs de la fonction ELF .....	45
2.2. Domaine de localisation ELF dans le 3C-SiC à l'état fondamental .....	47
2.3. Fonction ELF du 3C-SiC à l'état contraint .....	48
3. Interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge (RDG) .....	50
3.1. Interactions électrostatiques .....	50
3.1.1. Interactions ioniques : .....	50
3.1.2. Interactions ion – dipôle : .....	51
3.1.3. Interactions ion – dipôle induit .....	51
3.1.4. Interactions dipôle – dipôle .....	52
3.1.5. Interactions dipôle – dipôle induit .....	52
3.1.6. Interactions dipôle instantanée – dipôle induit .....	53
3.2. Moyen d'analyse et de visualisation des interactions non covalentes (NCI) .....	53
3.3. Principe de la NCI .....	53
3.3.1. Interaction forte stabilisante (type I) : .....	55
3.3.2. Interaction forte déstabilisante (type II) : .....	55
3.3.3. Interactions faibles ou de Van Der Waals (type III) : .....	55
3.4. Visualisation NCI .....	56
Conclusion .....	59
Bibliographie 3. ....	60

---

<b>Chapitre 3_ RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....</b>	<b>62</b>
Introduction .....	62
1. Détails et modèles de calcul .....	63
2. Propriétés de la super cellule du SiC-2D à l'état fondamental.....	64
2.1. Propriétés géométriques et structurelles .....	64
2.2. Structure de bande et énergie totale du système.....	65
3. Analyse de l'effet de la contrainte uni-axiale sur le comportement de la structure SiC-2D .....	67
3.1. Propriétés structurelles et élastiques à l'état forcé .....	68
3.2. Structures de bande et propriétés énergétiques du SiC-2D contraint.....	73
4. Analyse ELF du SiC-2D contraint .....	76
5. Analyse des interactions non-covalentes du SiC-2D contraint par RDG.....	78
Conclusion.....	82
Bibliographie 4. ....	83
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>85</b>
Bibliographie 5. ....	86
Publication.....	88

# Liste des figures

Figure 1-1. Structure de base du SiC .....	19
Figure 1-2. Séquences d'empilement pour les différents Polytypes du SiC .....	20
Figure 1-3. Représentation 3D des Polytypes du SiC.....	21
Figure 1-4. (a)-(d) Structures atomiques de quatre feuilles typiques de $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ suivant le rapport x. (a) et (d) structures hybrides, (b) et (c) homogènes, Les atomes de carbone est en gris et celles du silicium est en jaune. ....	23
Figure 1-5. Evolution du Gap du $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -2D en fonction du rapport x. Les hexagones creux noirs et solides rouges désignent respectivement les états indirects et directs du Gap. 24	24
Figure 1-6. Structures atomiques du SiC-2D tétraogonales de types T1, T2 et T3 .....	25
Figure 1-7. Spectre de dispersion de phonons pour T1 (a),T2 (b),T3 (c).....	26
Figure 1-8. Structures de bandes de T1 (a),T2 (b),T3 (c).....	27
Figure 2-1. Répartition d'une charge volumique dans un espace élémentaire $d\vec{r}$ .....	34
Figure 2-2. (a) structure atomique, (b) répartition de densité de charge électronique, (c) Relief de densité de charge du polytype 3C-SiC. Les pics de $\rho$ sont tronqués autours des positions nucléaires. ....	35
Figure 2-3. Tracé de contours de la densité de charge du SiC dans le plan. ....	36
Figure 2-4. Lignes de champ du gradient et surface séparatrice délimitant les bassins nucléaires dans le SiC .....	37
Figure 2-5. Interconnexions entres (CP) autour du noyau Si pour former une coupe du bassin sur un plan choisi.....	39
Figure 2-6. Visualisation des attracteurs de type BCP aux niveaux de liaisons (point d'intersection entre la ligne de liaison Si-C et celle du champ du gradient) .....	40

Figure 2-7. Visualisation de bassins atomiques autour du Si et C, les boules magenta, bleu, et rouge sont respectivement les BCP, les CCP et RCP .....	41
Figure 2-8. Représentation du Laplacien permettant de visualiser une concentration (répartition) de charge autour de la liaison covalente Si-C.....	42
Figure 2-9. Domaine de localisation dans une sphère de rayon S .....	43
Figure 2-10. Domaine de localisation d'ordre disynaptique autour de la liaison covalente Si-C pour une valeur d'isosurface ( $\eta=0.85$ ).....	47
Figure 2-11. Profil unidimensionnel de la fonction ELF le long du chemin de la liaison..	48
Figure 2-12. Evolution de RB, $r_1$ , $r_2$ , $r_1/r_2$ le long du chemin de liaison Si-C en fonction d'une contrainte uni-axiale allant de 0 à 80 GPa. ....	49
Figure 2-13. ELF unidimensionnelle du 3C-SiC pour plusieurs valeurs de contrainte....	49
Figure 2-14. Interaction ion -dipôle .....	51
Figure 2-15. Interaction dipôle -dipôle.....	52
Figure 2-16. Illustration de la prédominance du gradient par rapport à $\rho$ .....	54
Figure 2-17. Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge .....	56
Figure 2-18. Représentation des interactions NCI à travers le RDG dans le semi-conducteur 3C-SiC sous l'effet d'une contrainte uni-axiale à 0 et 40 GPa . ....	57
Figure 2-19. Visualisation 3D d'interactions types (I, II, III) dans le 3C-SiC contraint à (0 GPa (a), 40 GPa (b)) .....	58
Figure 3-1. Super cellule du SiC-2D simulée en forme de nid d'abeille, (l'atome de Silicium est en gris, celle du carbone est en noir).....	64
Figure 3-2. Réseau de Bravais (a) et première zone de Brillouin (b) du SiC-2D. ....	66
Figure 3-3. Structure de bande d'énergie et de densité d'état (DOS) du SiC-2D .....	67
Figure 3-4. Contrainte uni-axiale selon les deux directions Zigzag et Armchair .....	68

Figure 3-5. Caractéristique contrainte - déformation en Zigzag et en Armchair .....	70
Figure 3-6. Evolutions des angles de liaisons du SiC-2D en fonction de la déformation .	71
Figure 3-7. Illustration de la variation de $\theta_1$ et $\theta_2$ en compression .....	71
Figure 3-8. Allure du coefficient de poisson en fonction de la déformation $\epsilon$ .....	72
Figure 3-9. Courbe d'énergie totale $E-E_0$ en fonction de la déformation .....	73
Figure 3-10. Structures de bandes, densités d'états (DOS) du SiC-2D dans son état (a) fondamental, et (b-e) contraint (-5.6%, -10.35%, -14.40% et -16.87%), Les bandes sont colorées pour distinguer les contributions d'orbitales des atomes de silicium et de carbone. ....	74
Figure 3-11. Evolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la contrainte	75
Figure 3-12. Bassins disynaptiques (Si-C) calculés par ELF ,(a) SiC-2D à l'état fondamental et (b) contraint à -16,87%. Les sphères blanches et gris foncé correspondent respectivement aux atomes de Si et C .....	77
Figure 3-13. Analyse NCI du SiC-2D dans son état fondamental (a, c), contraint (b, d) à -16,87%, le RDG (ou S) en fonction de $(\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2))$ est en (a) et (b), (c) et (d) représentent les isosurfaces NCI. ....	79
Figure 3-14. . Interactions non-covalentes autour de l'atome de silicium, (a) état fondamental, (b) état contraint à -16,87% , (c) illustration de la variation du Gap en fonction de la contrainte.....	81

# Liste des tableaux

---

Tableau 1-1. Paramètres des structures tétraogonales ( T1, T2, T3 ) et hexagonales du SiC-2D .....	26
Tableau 2-1. Rang et signe de différents points critiques .....	40
Tableau 2-2. Classification des attracteurs ELF.....	46
Tableau 3-1. Représentation des variations de contraintes , déformations et angles de liaisons ( $\theta_1$ , $\theta_2$ ) .....	69

# INTRODUCTION GENERALE

---

Le grand succès du Graphène a encouragé le développement rapide de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D), qui ont reçu une attention considérable en raison de leurs importantes propriétés [1-5]. Les recherches ont montré que plusieurs matériaux semi-conducteurs 2D possèdent une bande interdite directe dans leur structure monocouche. Cette caractéristique permet leur exploitation dans le domaine d'optoélectronique [6,7]. Les propriétés électroniques de cette famille de matériaux peuvent être modulées ou contrôlées sous l'action de l'application des contraintes externes selon un protocole donné [8]. Le concept de l'application de contrainte a été principalement étudié pour des composés Dichalcogénures (TMD) [9,10]. L'étude de nouvelles générations de matériaux 2D contraints est également un domaine de recherche intéressant en électronique [11,12].

On peut distinguer deux classes de matériaux 2D (i) ceux caractérisés par des interactions de Van Der Waals, à savoir les TMD, et (ii) ceux avec une liaison covalente non plane dans leurs formes globales, comme les éléments du groupe IV. (Si, Ge, Sn et Pb) [13]. Il convient de noter qu'à la différence du Graphène ; le Silicène (Si) est caractérisé par une distorsion des anneaux hexagonaux, ce qui entraîne une ondulation hors plan dans sa structure. Toutefois, il existe une très grande analogie entre le Graphène et le Silicène en termes de liaisons atomiques. D'un autre côté, le carbure de Silicium (SiC) dans sa structure bidimensionnelle possède de nombreuses propriétés physiques exceptionnelles, notamment la valeur élevée de sa résistance ainsi que sa conductivité thermique. Suivant ces caractéristiques particulières il est largement utilisé dans le domaine de l'électronique de haute température, haute fréquence et de forte puissance [14,15]. En revanche, peu d'attention a été portée sur les systèmes à base de SiC [16] monocouche ou multicouches riches en carbone avec une stœchiométrie particulière, à titre d'exemple le SiC<sub>3</sub> [17], g-SiC<sub>2</sub> [18], pt-SiC<sub>3</sub> [19] et t-SiC [20]). Pour remédier à ce manque, des études basées sur les approches *ab-initio*, et suivant des corrections quasi particulières GW [21], ont été effectuées afin de montrer que le SiC monocouche est un matériau semi-conducteur avec

une largeur de bande interdite d'environ 4.86 eV. D'autres travaux fondés sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) [22], ce gap est prédit à 2.5 eV. En terme de structure atomique le SiC monocouche 2D est initialement composé d'un nombre d'atomes de Silicium identique à celui du carbone. Récemment, une nouvelle recherche basée sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [23] analysant les propriétés structurelle de la feuille de  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) caractérisée par un rapport ( $x$ ) entre le nombre d'atomes du Si, et le nombre totale d'atomes de la structure, a révélé que les structures de l'état fondamental du 2D  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ont une stabilité thermodynamique élevée. D'autre part, des observations microscopiques par balayage atomique ont fourni le premier résultat expérimental direct sur l'existence du  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  bidimensionnelle [24, 16]. Généralement, l'état fondamental du SiC-2D est complètement planaire, avec une hybridation  $sp^2$  dans ces liaisons Si-C. Cependant, le transfert de charges assez important du Si vers l'atome C, rend la couche chimiquement réactive et instable caractérisée par une hybridation  $sp^3$  [25].

La plupart des travaux expérimentaux à base d'enclume de Moissanite [10] montrent que l'application de contraintes sur des composés monocouches ou bicouches donne dans la plupart des cas une transition électronique à plusieurs phases. Par exemple [26], pour la monocouche du 1L-MoS<sub>2</sub> une pression unidirectionnelle induit une transition de la nature de la bande interdite de son état direct à un état indirect à 23 GPa, et une transition de la phase semi-conductrice à celle semi-métallique à 68 GPa. Une autre étude menée par Wang et al [27] sur le WS<sub>2</sub> pour décrire le changement d'émission de lumière de la monocouche WS<sub>2</sub> en fonction d'une contrainte uni-axiale surfacique. Un autre travail qu'on peut citer est celui de Morales Garcia et al [10] en faisant une étude *ab-initio* des composés Dichalcogénures 2D. Ces derniers ont démontré qu'il est possible de moduler le gap des structures 2D en appliquant une contrainte hors plan (out-of plane) sur deux couches proches, de sorte qu'une faible interaction de Van der Waals peut se produire entre ces deux plans.

Sur la lumière de cette vaste connaissance de l'ingénierie de la bande interdite, nous présentons à travers ce travail une étude approfondie des propriétés électroniques locales d'une structure bidimensionnelle du carbure de silicium contraint. Les techniques d'analyses utilisées sont basés sur des calculs *ab-initio* dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle

de la densité. En premier lieu nous avons commencé par la simulation des contraintes uniaxiales sur un composé SiC-2D de type monocouches en nid d'abeilles. Ensuite nous avons traité les phénomènes liés à l'application de ces contraintes sur la structure planaire du SiC-2D. Dans ce contexte, la stabilité mécanique du SiC-2D a été étudiée sous contrainte uniaxiale pour deux directions, Armchair et Zigzag [28,29]. Cette étude comporte une analyse précise des propriétés structurales, électroniques, et de liaisons du SiC-2D qui pourrait être pertinente pour les expérimentateurs dans la conception d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques.

Le présent manuscrit est scindé en trois chapitres. Le premier est une introduction générale qui tente de présenter les propriétés structurales et électroniques du carbure de Silicium, il comporte aussi quelques travaux concernant l'ingénierie de la bande interdite des structures bidimensionnelles du SiC basés sur des considérations stœchiométriques, ainsi que géométriques. Le deuxième chapitre quant à lui présente les différentes techniques d'analyse de la densité de charge électronique purement basées sur la fonction d'onde. Ces moyens mathématiques qui sont intégrés dans des codes *ab-initio*, très connus, nous permet de décrire d'une façon approfondie les différents domaines de localisation d'électron autour de liaisons, ainsi que d'avoir une extension de ces domaines pour décrire toutes les interactions possibles d'ordre répulsif, attractif et faible à l'intérieur de notre structure. L'évolution de la topologie de ces bassins de localisation électronique présente l'interprétation microscopique du phénomène de modulation de la bande interdite lié à une contrainte physique externe. Le dernier chapitre regroupera nos résultats ainsi que toutes les interprétations du mécanisme du réglage du Gap de notre structure simulée SiC-2D sous l'action d'une contrainte uni-axiale. Nous finalisons cette thèse par une conclusion générale et des perspectives prometteuses dans le domaine des semi-conducteurs

## Bibliographie 1.

- [1] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013) 419–425.
- [2] Q. Zeng, H. Wang, W. Fu, Y. Gong, W. Zhou, P.M. Ajayan, J. Lou, Z. Liu, Band engineering for novel two-dimensional atomic layers, *Small* 11 (2015) 1868–1884.
- [3] G.B. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, W. Yao, Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2643–2663.
- [4] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K. Loh, H. Zhang, The chemistry of twodimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263–275.
- [5] H. Terrones, F. Lopez-Urias, M. Terrones, Novel hetero-layered materials with tunable direct bandgaps by sandwiching different metal sulfides and diselenides, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1549.
- [6] M. Bernardi, M. Palumno, J.C. Grossman, Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials, *Nano Lett.* 13 (2013) 3664–3670.
- [7] M. Bernardi, M. Palumno, J.C. Grossman, Semiconducting monolayer materials as a tunable platform for excitonic solar cells, *ACS Nano* 6 (2012) 10082–10089.
- [8] E. del Corro, M. Pena-Alvarez, A. Morales-Garcia, M. Bousa, J. Rahova, L. Kavan, M. Kalbac, O. Frank, Strain engineering of the electronic structure of 2D materials, *Nanocon Proc.* 23 (2015) 4212.
- [9] R. Roldan, A. Castellanos-Gomez, E. Cappelluti, F. Guinea, Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals, *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 313201.
- [10] A. Morales-Garcia, E. del Corro, M. Kalbac, O. Frank, Tuning the electronic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenide under direct out of-plane compression, *Phys. Chem. Phys. Chem.* 19 (2017) 13333–13340.
- [11] Z. Zhang, X. Liu, J. Yu, Y. Hang, Y. Li, Y. Guo, Y. Xu, X. Sun, J. Zhou, W. Guo, Tunable electronic and magnetic properties of two-dimensional materials and their one-dimensional derivatives, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 6 (2016) 324–350.

- [12] M. Naguib, Y. Gogotsi, Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 128–135.
- [13] X. Kong, Q. Liu, C. Zhang, Z. Peng, Q. Chen, Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 2127–2157.
- [14] J.B. Casady, R.W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications : a review, *Solid-State Electron.* 39 (1996) 1409–1422.
- [15] M. Luo, H.H. Yin, Y.H. Shen, Magnetic properties of nonmetal doped SiC monolayer : density functional calculations, *Optik* 154 (2018) 763–768.
- [16] S.S. Lin, Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3951–3955.
- [17] Y. Ding, Y. Wang, Geometric and electronic structures of two-dimensional SiC compound, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4509–4515.
- [18] L.J. Zhou, Y.F. Zhang, L.M. Wu, SiC<sub>2</sub> siligraphene and nanotubes : novel donor materials in excitonic solar cells, *Nano Lett.* 13 (2013) 431–5436.
- [19] Y. Li, F. Li, Z. Zhou, Z. Chen, SiC<sub>2</sub> siligraphene and its one-dimensional derivatives : where planar tetracoordinate silicon happens, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 900–908.
- [20] D. Fan, S. Lu, Y. Guob, X. Hu, Novel bonding patterns and optoelectronic properties of the two-dimensional Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> monolayers, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 3561–3567.
- [21] H.C. Hsueh, G.Y. Guo, S.G. Louie, Excitonic effects in the optical properties of a SiC sheet and nanotubes, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 085404.
- [22] X. Lin, S. Lin, Y. Xu, A.A. Hakro, T. Hasan, B.L. Zhang, B. Yu, J. Luo, E. Li, H. Chen, ab initio study of electronic and optical behavior of two-dimensional silicon carbide, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 2131–2135.
- [23] Z. Shi, Z. Zhang, A. Kutana, B.I. Yakobson, Predicting two-dimensional silicon carbide monolayers, *ACS Nano* 9 (2015) 9802–9809.
- [24] T. Susi, V. Skakalova, A. Mittelberger, P. Kotrusz, M. Hulman, T.J. Pennycook, C. Mangler, J. Kotakoski, J.C. Meyer, Computational insights and the observation of SiC nanograin assembly : towards 2D silicon carbide, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4399.

- [25] R. Gutzler, J.C. Schon, Two-dimensional silicon-carbide compounds : structure prediction and band structures, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 643 (2017) 1368–1373.
- [26] A.P. Nayak, T. Pandey, D. Voiry, J. Liu, S.T. Moran, A. Sharma, C. Tan, C.H. Chen, L.J. Li, M. Chhowalla, J.F. Lin, A.K. Singh, D. Akinwande, Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide, *Nano Lett.* 15 (2015) 346–353.
- [27] Y.L. Wang, C.X. Cong, W.H. Yang, J.Z. Shang, N. Peimyoo, Y. Chen, J.Y. Kang, J.P. Wang, W. Huang, T. Yu, Strain-induced direct-indirect bandgap transition and phonon modulation in monolayer WS<sub>2</sub>, *Nano Res.* 8 (2015) 2562–2572.
- [28] D.T. Nguyen, M.Q. Le, Mechanical properties of various two-dimensional silicon carbide sheets: an atomistic study, *Superlattices Microstruct.* 98 (2016) 102–115.
- [29] M.Q. Le, D.T. Nguyen, Atomistic simulations of pristine and defective hexagonal BN and SiC sheets under uniaxial tension, *Mater. Sci. Eng. A* 615 (2014) 481–488.

# Chapitre 1

## PROPRIETES ET ETAT DE L'ART DE LA STRUCTURE BIDIMENSIONNELLE DU CARBURE DE SILICIUM (SiC)

### Introduction

Le domaine d'industrie à semi-conducteurs considérait le silicium comme étant l'élément de base de la plus part des processus de contrôles et de productions et cela depuis plus de soixante ans. Actuellement, et grâce au développement de la physique des matériaux, ce dispositif présente des propriétés limitées dans certaines domaine d'utilisation devant d'autre composants. La tendance est plutôt axée vers l'exploitation de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs à large bande interdite et plus particulièrement, le carbure de silicium (SiC) [1]. Ce composé est largement étudié pour diverses applications, cela, en raison de son module de Young plutôt élevé et de sa dureté, de même que pour sa durabilité à l'oxydation et à la corrosion [2]. Par exemple en microélectronique, cet élément possède des caractéristiques particulières à savoir : un large Gap, une vitesse élevée de saturation de ces électrons, un champ électrique de claquage élevé et une bonne conductivité thermique. Cet ensemble de propriétés permet d'étendre son domaine d'utilisation dans des milieux à hautes température, de hautes fréquences et de fortes puissances ainsi que dans les environnements difficiles [2]. En raison de sa large bande interdite de 2.39, 3.02, 3.26 et 3.33 eV respectivement pour les *polytypes* : 3C-SiC, 6H-SiC, 4H-SiC, et 2H-SiC. Ce matériau présente un champ de claquage très élevé (2.12, 2.2 et 2.5 mV/cm pour 3C-SiC, 4H-SiC, et 6H-SiC, respectivement). De plus, la conductivité thermique de (3.2, 3.7 et 4.9 W/cmK pour le 3C-SiC, le 4H-SiC et le 6H-SiC,

respectivement) est typiquement 2 à 3 fois plus élevée que celle du silicium (1.5 W / cmK), ce qui permet au SiC d'évacuer plus efficacement la chaleur [2-7].

Dans ce premier chapitre, nous avons préféré de décrire quelques travaux de recherches en intérêt commun avec le nôtre, qui est focalisé sur l'ingénierie de la bande interdite du SiC bidimensionnel. L'idée de base derrière ces travaux est de faire le réglage du Gap du SiC suivant le changement des paramètres stœchiométriques ainsi que géométriques de la disposition des atomes du carbone et du silicium. Notre idée est de pouvoir créer le même mécanisme à travers l'application d'une contrainte uni-axiale sur le matériau, sans toucher les paramètres stœchiométriques de structure.

## 1. Structure et propriétés du SiC

### 1.1. Cellule tétraédrique constituant le SiC

Le carbure de silicium est un composé binaire, formé en tétraèdres à base d'atomes de Si et de C (les deux éléments du groupe IV) [2,3]. Chaque atome de Si partage des électrons avec quatre atomes de carbone, de sorte que chaque atome est en liaison covalente à 88% et ionique à 12% avec ses quatre plus proches voisins. Les distances approximatives entre les atomes Si-C et Si-Si ou C-C sont respectivement de 1.89 Å et 3.08 Å. Le bloc de base d'un cristal de carbure de silicium est un tétraèdre de quatre atomes de silicium avec un atome de carbone au centre. Le tétraèdre de SiC est illustré schématiquement sur la Figure 1.1 [2-3].

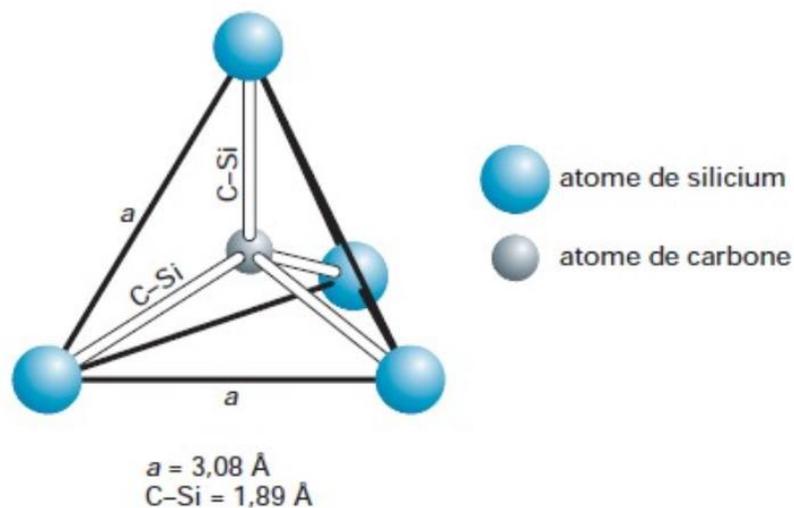


Figure 1.1. Structure de base du SiC

## 1.2. Formes cristallines du SiC et notion de Polytypes

L'existence de différentes modifications cristallines de SiC a été découverte en 1912. Cependant, comme le SiC présente un polymorphisme bidimensionnel particulier, les différentes modifications de SiC ont été nommées plus tard polytypes. Les divers polytypes, qui peuvent exister dans les structures cristallines sont les cubiques (C) appelées aussi  $\beta$ -SiC, hexagonales (H) et rhomboédriques (R) regroupées sous le terme  $\alpha$ -SiC. Ils partagent la même composition chimique mais présentent des propriétés électriques différentes. Tous les polytypes ont un cadre hexagonal de bicouches de SiC. Il existe trois positions possibles non-équivalentes pour les sphères. En se référant aux positions possibles comme A, B et C, les différents polytypes peuvent être construits en organisant la séquence d'empilement répétitive. Par exemple, le 3C-SiC (cubique) est formé par la séquence d'empilement ABCA, le 2H-SiC (hexagonal) est suivant l'ordre ABA. Le 6H-SiC et 4H-SiC (hexagonaux), prennent respectivement les séquences ABCACBABCACB et ABCBABCBA. Le nombre dans la notation fait référence au nombre de couches avant que la séquence se répète (Figure 1.2) [2, 6,7].

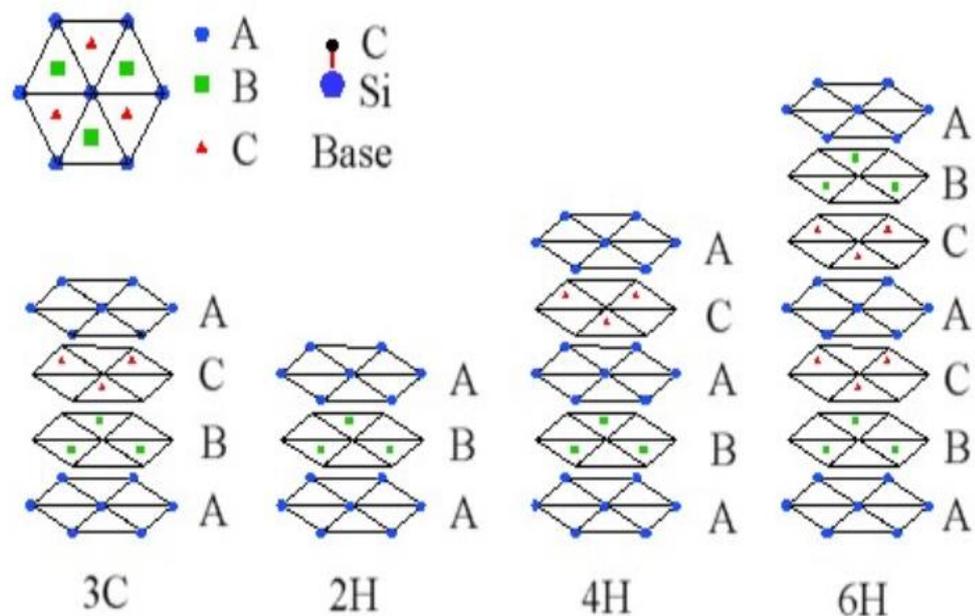


Figure 1.2. Séquences d'empilement pour les différents Polytypes du SiC

La représentation en trois dimensions de ces polytypes suivant chaque séquence d'empilement est en figure 1.3 [8].

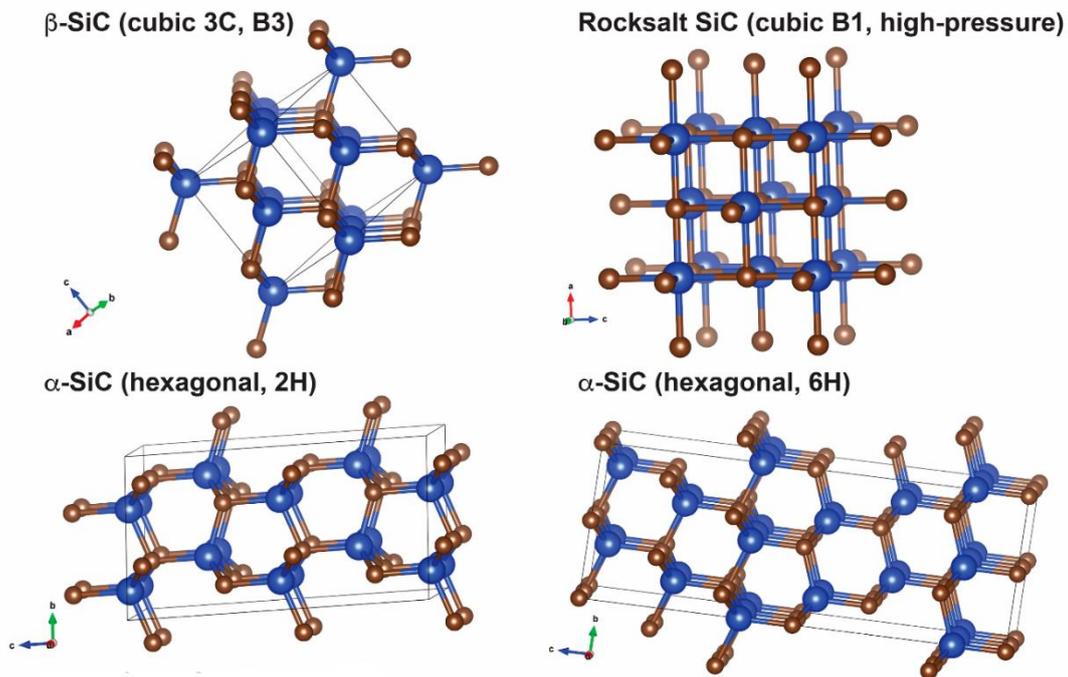


Figure 1.3. Représentation 3D des Polytypes du SiC

### 1.3. Propriétés électroniques du SiC

En raison de la nature instable de la plupart des polytypes, seuls trois d'entre eux sont couramment produits, à savoir le 6H-SiC, 4H-SiC et 3C-SiC. La plupart des propriétés physiques de ces polytypes sont identiques, à l'exception des propriétés électroniques [2,4,5,6]. Pour les dispositifs électroniques, chaque polytype a ses avantages spécifiques. Par exemple, 4H-SiC convient mieux dans le cadre de puissance et de température élevée, notamment dans le domaine de distribution d'électricité haute tension). Alors que le 3C-SiC devrait être meilleur pour des applications à haute fréquence (par exemple, les radars).

Le SiC présente une bande interdite (Gap) indirecte comme le silicium, mais sa valeur est importante (environ 3 eV), c'est au moins 3 fois plus grand que celle du Silicium. Cependant, son Gap diminue linéairement en fonction de la température [2].

## 2. Structure bidimensionnelles monocouche du SiC

Depuis la découverte du graphène en 2004 [9], les cristaux atomiques bidimensionnels (2D) ne cessent de stimuler une large gamme d'activités de recherches

étendues en raison d'un certain nombre de propriétés et d'applications potentielles dans les dispositifs des prochaines générations [9-11]. Le silicium est le matériau de base de l'industrie des semi-conducteurs, et continuera à jouer un rôle important dans le domaine de la nanotechnologie. Un certain nombre d'expériences ont réalisé la croissance épitaxiale de silicène sur certains substrats métalliques, tels que le Ag [12-15], Ir [16], et ZrB<sub>2</sub> [17]. Toutefois, le graphène et le silicène présentent tous deux des bandes interdites nulles, ce qui les rend inadaptés aux appareils électroniques à fonctionnement logique. Pour surmonter ce problème, des efforts importants ont été consacrés pour la réalisation d'une bande interdite contrôlable dans ces matériaux.

Au-delà du graphène et du silicène, la recherche sur les matériaux 2D a été largement étendue à d'autres matériaux 2D inorganiques. Ces dernières années, de nombreux matériaux 2D ont été apportés, tels que BN [18,19], SiC, [20], CN [21], ZnO [22] et MS<sub>2</sub> [23], etc. Cependant, l'idée est de réaliser un semi-conducteur 2D avec de fortes liaisons covalentes dans le plan, capables de résister à de grandes déformations mécaniques, et à la corrosion chimique externe. La monocouche de carbure de silicium 2D représente alors un candidat idéal car elle présente non seulement une bande interdite de 2.52 eV [16], mais elle requiert également les mêmes robustesses du graphène. Récemment, Lu et al prédisaient une nouvelle monocouche de Si-C, connue sous le nom de g-SiC<sub>2</sub> [24], présentant une bande interdite souhaitable de 1.1 eV et très prometteuse pour les applications optoélectroniques. Les progrès théoriques dans ce domaine suggèrent que la modification de la stœchiométrie et de la structure de liaison des monocouches SiC-2D peut conduire à des propriétés remarquablement différentes.

## **2.1. Principe de réglage du Gap du SiC-2D par changement de la stœchiométrie de la structure**

Il est bien connu que la semi-métallicité intrinsèque du graphène et du silicène limite largement leurs applications dans les dispositifs fonctionnels. Cela rend le mélange d'atomes de carbone, et de silicium pour former des feuilles de carbure de silicium (Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub>) bidimensionnelles (2D) prometteur pour surmonter ce problème [25,26]. Afin d'exploiter ce nouveau dispositif, des calculs basés sur la DFT, ont été élaborés pour mener une étude complète sur la stabilité thermodynamique des monocouches du 2D Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> (avec

$0 \leq x \leq 1$ ) [27-31]. En fait, le  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -2D, a deux phases structurales distinctes : une phase homogène avec des atomes de Si (ou C) bien dispersés, et une phase hybride dans le plan riche en SiC (figure 1.4). Il est aussi à noter que, pour ces deux phases le Gap est largement réglable de 0 à 2.87 eV [31] ; c'est-à-dire que chaque structure (homogène ou hybride) peuvent être à l'état semi-conducteur, semi-métal ou métallique. Ces résultats suggèrent que les monocouches  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -2D peuvent présenter une nouvelle génération de matériaux 2D.

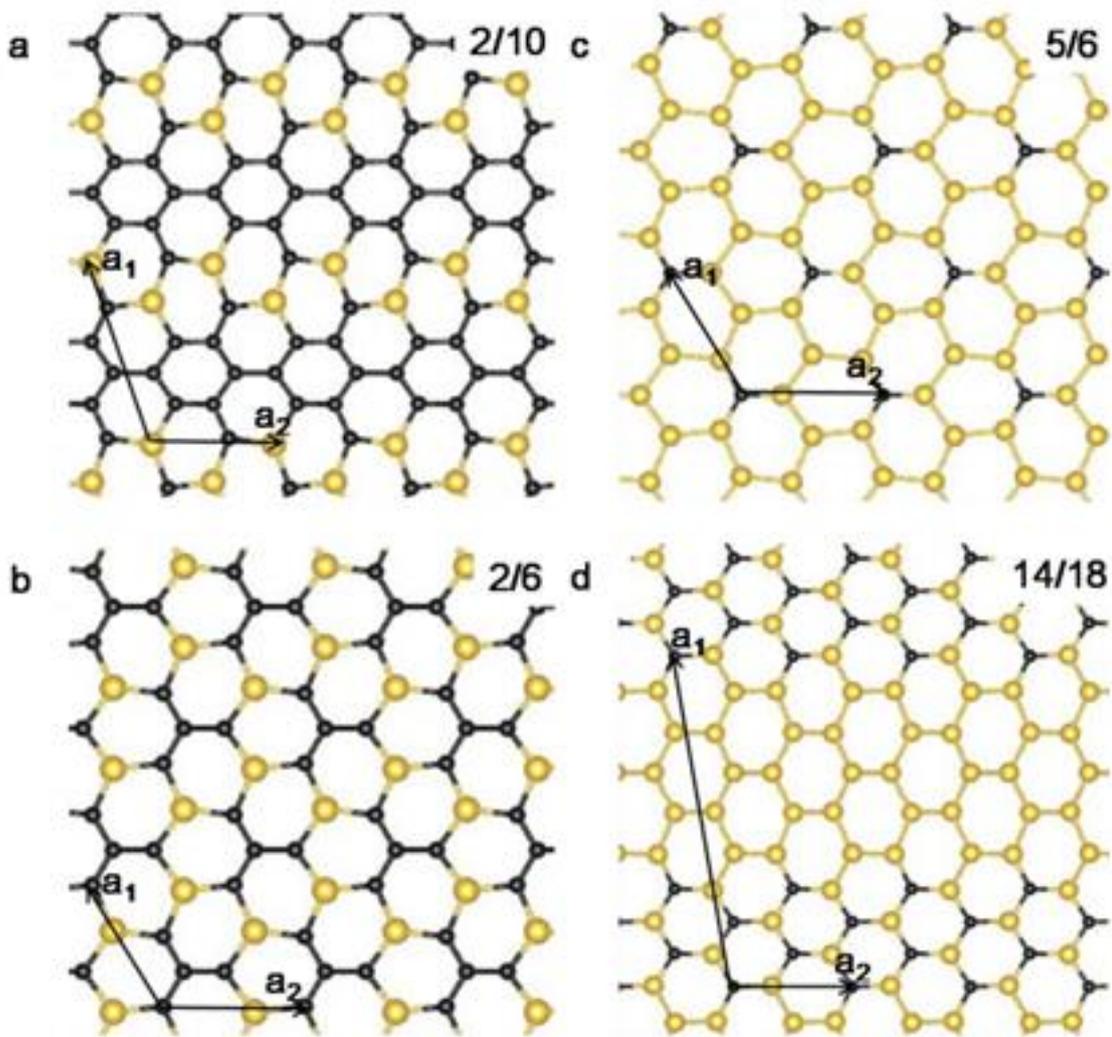


Figure 1.4. (a)-(d) Structures atomiques de quatre feuilles typiques de  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  suivant le rapport  $x$ . (a) et (d) structures hybrides, (b) et (c) homogènes, Les atomes de carbone est en gris et celles du silicium est en jaune [31].

Une recherche des propriétés structurales complète sur le  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -2D montre que toutes les structures révélées de l'état fondamental possèdent une stabilité thermodynamique élevée fortement lié au taux de concentration du Si ( $x$ ). Toutes les structures bidimensionnelles sont des semi-conducteurs avec une bande interdite, passant de 0 eV pour ( $x = 0$  ou  $1$ ), à 2.87 eV pour ( $x = 0.5$ ) (figure 1.5) [31].

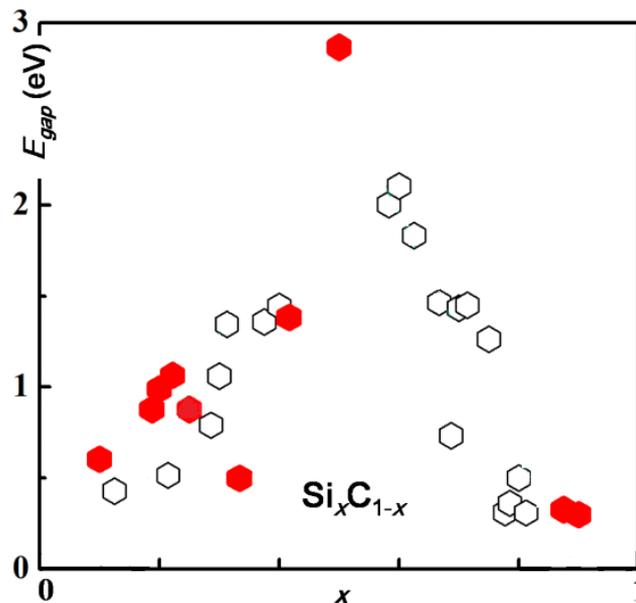


Figure 1.5. Evolution du Gap du  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -2D en fonction du rapport  $x$ . Les hexagones creux noirs et solides rouges désignent respectivement les états indirects et directs du Gap [31].

## 2.2. Modulation du Gap du SiC-2D par changements de sites atomiques

Les nanostructures bidimensionnelles du carbone pur et du silicium sont différentes en raison de leurs caractéristiques de liaison. Le silicium est à structure ondulée (buckled) tandis que le graphène est un plan parfait [32,33]. Une nouvelle vision basée sur des structures 2D composées d'anneaux rectangulaires a attiré beaucoup d'attention. Liu et al [34] ont proposé un T-SiC, une feuille tétra-symétrique 2D, il a étudié ces propriétés électroniques, et notamment la structure de bandes d'énergies associée à chaque répartition d'atomes de Si ainsi que C dans la structure T pour trois feuilles SiC-2D tétra-gonales, appelées T1, T2 et T3, comme le montre la Figure 1.6.

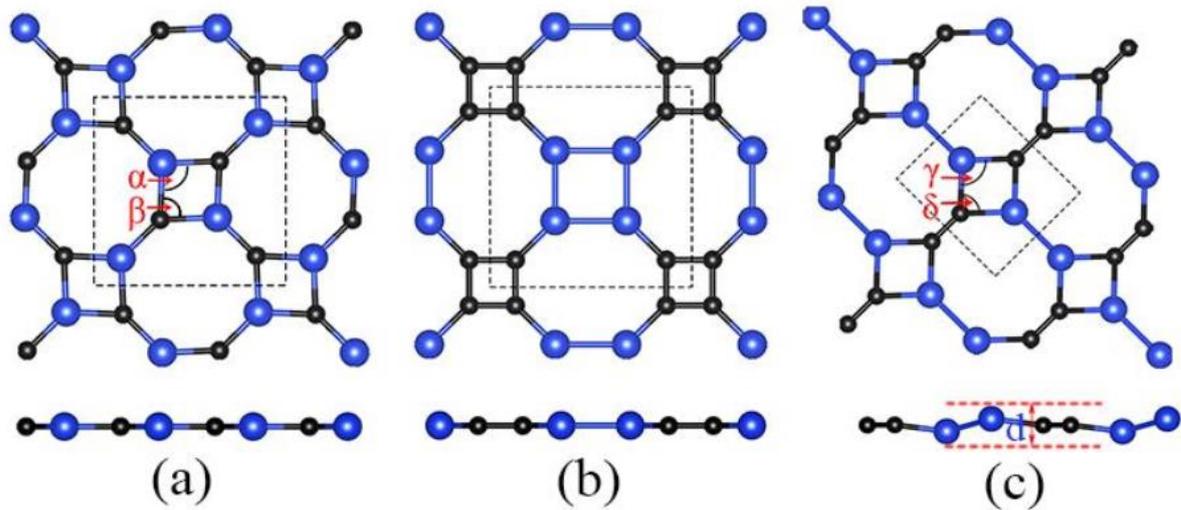


Figure 1.6. Structures atomiques du SiC-2D tétraogonales de types T1, T2 et T3 [34]

Toutes les structures ont la même géométrie topologique constituée d'anneaux à quatre atomes. Le taux de concentration  $x$  est de 0.5. Les anneaux en T1 et T3 ont deux atomes de carbone et deux atomes de Si, tandis que ceux dans T2 sont des cycles de carbone pur ou de silicium. Bien que les trois structures aient la même géométrie topologique, elles présentent des propriétés électroniques complètement différentes, allant du semi-conducteur au semi-métal, puis au métal. T1 est à caractère semi-conducteur et constitué seulement de liaisons Si-C. T2 et T3 sont constitués de trois types de liaisons, à savoir Si-C, C-C et Si-Si [35].

La stabilité des trois structures est jugée d'une part par les énergies de cohésion de T1, T2 et T3 respectivement de -6.77, -6.54 et -6.47 eV / atome, qui sont supérieures à celles du SiC-2D hexagonal (-7.03 eV / atome) [35]. Et d'autre part, à partir du calcul du spectre de phonons comme le montre la Figure 1.7. Par conséquent, T1, T2 et T3 sont jugées comme structures métastables possible du SiC-2D [35].

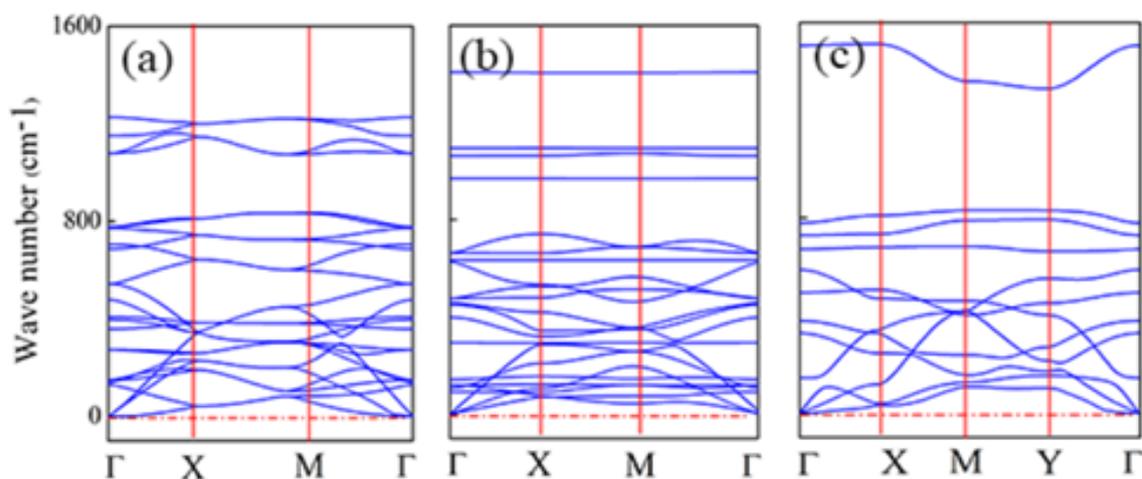


Figure 1.7. Spectre de dispersion de phonons pour T1 (a), T2 (b), T3 (c) [34]

L'étude de Liu et al montre qu'après optimisation de la géométrie, les cellules unitaires des trois SiC monocouche de la Figure 1.6 conservent la forme tétragonale, mais certaines différences entre elles sont également exposées. Les paramètres structuraux détaillés sont donnés dans le Tableau 1.1 [35]. T1 et T2 sont des structures planes, tandis que T3 est ondulée avec une distance  $d \approx 0.48 \text{ \AA}$ .

Structure	C-C (Å)	Si-C (Å)	Si-Si (Å)	Angles (°)	Aspect	$\delta F(\text{eV})/\text{atome}$
Hexagonale		1.79			plane	-7.03
T1		d1 : 1.81 d2 : 1.75		$\alpha : 94.4$ $\beta : 85.6$	plane	-6.77
T2	1.46	1.78	2.26		plane	-6.54
T3	1.37	1.84	2.24	$\gamma : 92.0$ $\delta : 88.0$	Ondulée (buckled)	-6.47

Tableau 1.1. Paramètres des structures tétragonales ( T1, T2, T3 ) et hexagonales du SiC-2D

La représentation des structures de bande ainsi que les densités d'état (PDOS) associée à T1, T2 et T3, respectivement est en Figure 1.8 [35].

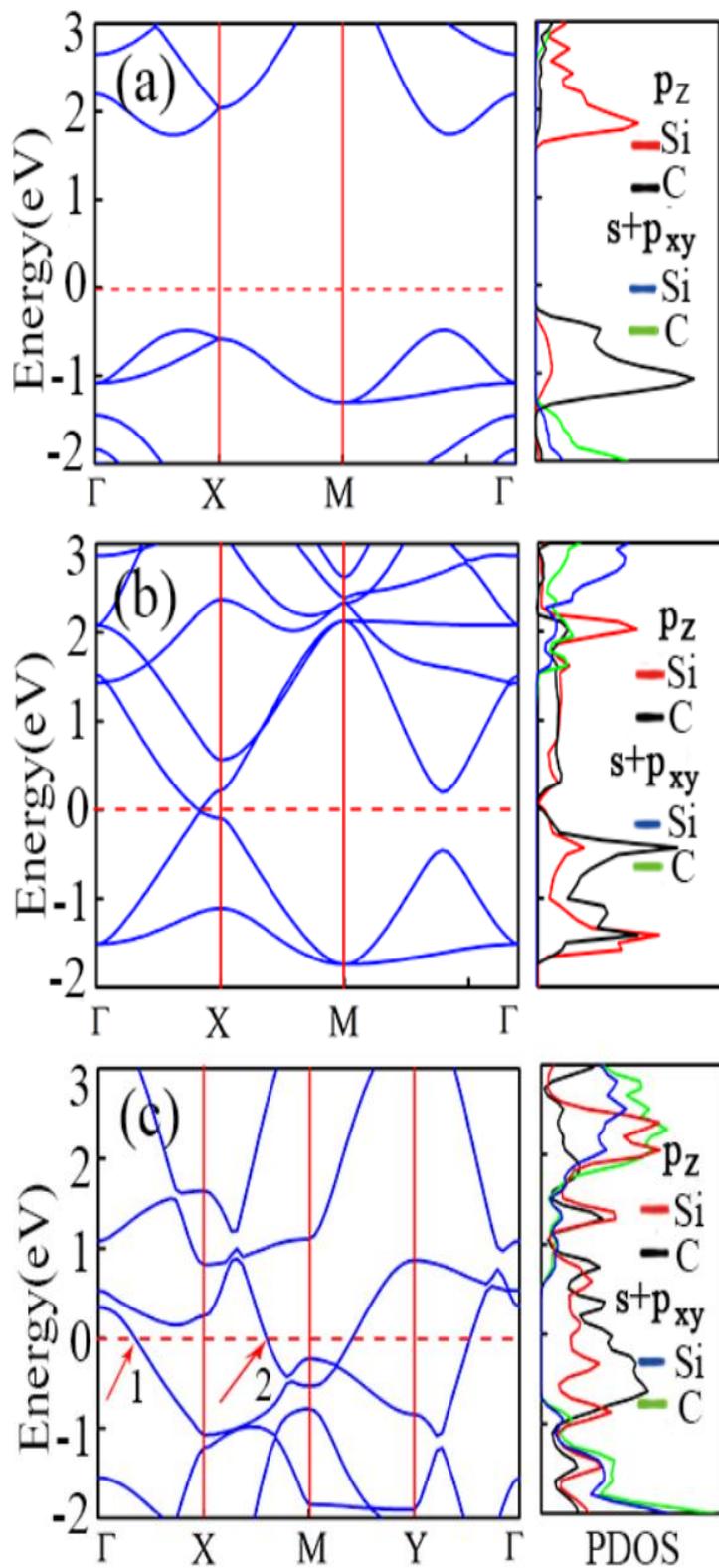


Figure 1.8. Structures de bandes de T1 (a), T2 (b), T3 (c) [34]

L'analyse des structures de bandes d'énergies des différentes topologies de la monocouche T-SiC montre clairement que le mécanisme de la modulation de la largeur de la bande interdite (0 : 2.26 eV) est fortement liée à la géométrie de la structure 2D, autrement dit le SiC peut avoir des propriétés électroniques polyvalentes (semi-conducteur, semi-métal, métal).

## **Conclusion**

Sur la lumière de cette idée qui consiste à moduler le Gap à partir de deux principes : le premier est à la base du changement du rapport ( $x$ ) entre le nombre d'atomes du Silicium et celui du carbone, suivant des considérations stœchiométriques bien définies. Le deuxième est essentiellement lié aux changements de sites atomiques afin de réaliser des différentes topologies structurales (anneaux rectangulaires de Si et C). On a essayé d'étudier ce même phénomène mais suivant une vision différente, purement basée sur l'application d'une contrainte uni-axiale variable, allant de 0 à 37 GPa, appliquée sur une super cellule SiC-2D en nid d'abeille. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium, et le nombre total d'atomes du système est de ( $x=0.5$ ).

L'intérêt pratique du contrôle des propriétés électroniques des semi-conducteurs par le biais d'une excitation externe variable (dopage, champ électrique, onde électromagnétique etc. ...), est de pouvoir exploiter le composé dans un large domaine d'applications en microélectroniques et optoélectroniques. A titre d'exemple et notamment dans le domaine de l'optoélectronique, le réglage de la bande interdite du carbure de silicium qui est initialement indirecte, peut être transformé en état directe afin de favoriser les transitions électroniques entre la valence et la conduction en émission ou en absorption photonique.

## Bibliographie 2.

- [1] Shaffer, P. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969, 25, 477–488.
- [2] Duy Minh Nguyen. Conception et caractérisation de diodes en SiC pour la détermination des coefficients d'ionisation. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français.
- [3] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276.
- [4] Braekken, H. Zur Kristallstruktur des kubischen Karborunds. *Zeitschrift für Kristallographie* 1930, 75, 572–573.
- [5] Wyckoff, R. Interscience Publishers, New York, New York rocksalt structure. *Cryst. Struct.* 1963, 1, 85–237.
- [6] Capitani, G.C.; Di Pierro, S.; Tempesta, G. The 6H-SiC structure model: Further refinement from SCXRD data from a terrestrial moissanite. *Am. Mineral.* 2007, 92, 403–407.
- [7] Ramsdell, L.S. The crystal structure of  $\alpha$ -SiC, type 4. *Am. Mineral.* 1944, 29, 431–442.
- [8] Kierstin Daviau, Kanani K. M. Lee. High-Pressure, High-Temperature Behavior of Silicon Carbide: A Review . *Crystals* 2018, 8, 217; doi:10.3390/cryst8050217.
- [9] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V. Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature* 2005, 438, 197-200.
- [10] Berger, C.; Song, Z. M.; Li, X. B.; Wu, X. S.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T. B.; Hass, J.; Marchenkov, A. N., et al. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*. 2006, 312, 1191-1196.
- [11] Zhang, Y. B.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P., Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature* 2005, 438, 201-204.
- [12] Lalmi, B.; Oughaddou, H.; Enriquez, H.; Kara, A.; Vizzini, S.; Ealet, B.; Aufray, B., Epitaxial Growth of a Silicene Sheet. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 223109.

- [13] Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B.; Le Lay, G., Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 155501.
- [14] Feng, B. J.; Ding, Z. J.; Meng, S.; Yao, Y. G.; He, X. Y.; Cheng, P.; Chen, L.; Wu, K. H., Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111). *Nano. Lett.* 2012, 12, 3507-3511.
- [15] Chen, L.; Liu, C. C.; Feng, B. J.; He, X. Y.; Cheng, P.; Ding, Z. J.; Meng, S.; Yao, Y. G.; Wu, K.H., Evidence for Dirac Fermions in a Honeycomb Lattice Based on Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 109, 056804.
- [16] Meng, L.; Wang, Y. L.; Zhang, L. Z.; Du, S. X.; Wu, R. T.; Li, L. F.; Zhang, Y.; Li, G.; Zhou, H.T.; Hofer, W. A., et al. Buckled Silicene Formation on Ir(111). *Nano. Lett.* 2013, 13, 685-690.
- [17] Fleurence, A.; Friedlein, R.; Ozaki, T.; Kawai, H.; Wang, Y.; Yamada-Takamura, Y., Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 245501.
- [18] Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J., et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* 2011, 331, 568-571.
- [19] Zhang, Z. H.; Guo, W. L., Energy-Gap Modulation of Bn Ribbons by Transverse Electric Fields: First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B.* 2008, 77, 075403.
- [20] Lin, S. S., Light-Emitting Two-Dimensional Ultrathin Silicon Carbide. *J. Phys. Chem. C.* 2012, 116, 3951-3955.
- [21] Li, H.; Cao, C. B.; Hao, H. W.; Qiu, H. L.; Xu, Y. J.; Zhu, H. S., Self-Assembled One-Dimensional Carbon Nitride Architectures. *Diam.Relat.Mater.* 2006, 15, 1593-1600.
- [22] Chen, S. J.; Liu, Y. C.; Shao, C. L.; Mu, R.; Lu, Y. M.; Zhang, J. Y.; Shen, D. Z.; Fan, X. W., Structural and Optical Properties of Uniform ZnO Nanosheets. *Adv. Mater.* 2005, 17, 586-590.
- [23] Zeng, Z. Y.; Yin, Z. Y.; Huang, X.; Li, H.; He, Q. Y.; Lu, G.; Boey, F.; Zhang, H., Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2011, 50, 11093-11097.

- [24] Zhou, L. J.; Zhang, Y. F.; Wu, L. M., SiC<sub>2</sub> Siligraphene and Nanotubes: Novel Donor Materials in Excitonic Solar Cells. *Nano. Lett.* 2013, 13, 5431-5436.
- [25] Ding, Y.; Wang, Y. L., Geometric and Electronic Structures of Two-Dimensional SiC<sub>3</sub> Compound. *J. Phys. Chem. C.* 2014, 118, 4509-4515.
- [26] Gao, G. Y.; Ashcroft, N. W.; Hoffmann, R., The Unusual and the Expected in the Si/C Phase Diagram. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11651-11656.
- [27] Shi, Z. M.; Kutana, A.; Yakobson, B. I., How Much N-Doping Can Graphene Sustain? *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 106-112.
- [28] Kutana, A.; Penev, E. S.; Yakobson, B. I., Engineering Electronic Properties of Layered Transition-Metal Dichalcogenide Compounds through Alloying. *Nanoscale* 2014, 6, 5820-5825.
- [29] Huang, B.; Xiang, H.; Wei, S.-H., Chemical Functionalization of Silicene: Spontaneous Structural Transition and Exotic Electronic Properties. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 111, 145502.
- [30] Huang, B.; Xiang, H.; Xu, Q.; Wei, S.H., Overcoming the Phase Inhomogeneity in Chemically Functionalized Graphene: The Case of Graphene Oxides. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110, 085501.
- [31] Zhiming Shi, Zhuhua Zhang, Alex Kutana, and Boris I. Yakobson., Predicting Two-Dimensional Silicon Carbide Monolayers. *ACS Nano*, 2015, 9 (10), pp 9802–9809
- [32] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater*, 2007, 6, 183-191.
- [33] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. Lew Yan Voon, S. b. Vizzini, B. Aufray and H. Oughaddou, *Surf Sci Rep*, 2012, 67, 1-18.
- [34] Y. Liu, G. Wang, Q. Huang, L. Guo and X. Chen, *Phys Rev Lett*, 2012, 108, 225505.
- [35] Chao Yang, Yuee Xie, Li-Min Liu, Yuanping Chena. Versatile electronic properties and exotic edge states in single-layer tetragonal silicon carbides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015,17, 11211-11216.

# Chapitre 2

## TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA DENSITE DE CHARGE ELECTRONIQUE

### Introduction

Un cristal à semi-conducteur est un arrangement régulier d'atomes liés par un ensemble de liaisons chimiques. L'analyse classique de ces structures était essentiellement basée sur des considérations non liées à la mécanique quantique. L'évolution des techniques avancées basées sur la fonction d'onde permet de décrire toutes les dynamiques possibles de l'état fondamental de la configuration noyaux-électrons, à savoir les mouvements, les interactions entre ces particules ainsi que l'énergie totale associée.

Le progrès des techniques basées sur les calculs *ab-initio*, et notamment le développement des fonctionnelles de la densité électronique dégage un chemin de calcul clair et efficace pour la détermination de toute les observables physiques et électroniques d'une configuration donnée. L'exploitation des fonctionnelles de la densité de charge électronique favorise une réduction considérable de la dimension d'analyse du système quel que soit sa nature, pour le cas qui nous intéresse, un cristal à semi-conducteur.

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'exploitation de la topologie de la densité de charge pour décrire les propriétés électroniques locales et globales à l'intérieur du semi-conducteur étudié.

La théorie AIM (*Atoms In Molecule*) développée par le professeur Richard F. Bader [1,2] présente une approche très adaptée à la description de cette topologie, et permet d'un côté la caractérisation des bassins atomiques, et d'un autre côté de bien décrire les propriétés locales du système.

## 1. L'atome dans une molécule (AIM)

L'essentiel de cette approche est basé sur les variations de la densité de charge électronique suivant une direction radiale de l'espace cristallin, le gradient est alors un moyen mathématique universel pour la détermination de ces variations dans un volume local, et par conséquent pour générer des trajectoires appelées lignes de gradient. De plus, il caractérise les points critiques dans lesquelles cette densité est stationnaire.

A travers ces points critiques on peut diviser l'espace en volumes atomiques autour de chaque noyau qui représente l'attracteur global de densité de charges. La forme ou la topologie de ces volumes atomiques est fortement liée à la répartition des points critiques (notés CP) dans un volume local de la densité électronique [3]. Le bassin formé autour de chaque noyau présente un modèle quantique du système cristallin qui facilite la détermination de toutes les propriétés électroniques du système étudié, qui est l'objet de la théorie quantique de l'atome dans une molécule (QTAIM) [3].

### 1.1. Densité électronique

En plus de son caractère structural ou géométrique, dans sa forme cristalline un semi-conducteur peut être défini par ces propriétés électroniques à travers sa densité de charge  $\rho(\vec{r})$  ; qui présente la probabilité de trouver dans un volume élémentaire  $d\vec{r}$  un électron parmi les  $N$  charges du système. Cette répartition est fortement influencée par le champ attractant exercé par les noyaux en interactions [4]. L'étude de cette répartition de densité de charge est basée en premier lieu sur des considérations statistiques afin d'avoir des distributions linéiques, surfaciques ou volumiques.

Pour une répartition de  $N$  charges ponctuelles on peut définir :

- Les positions  $\vec{r}_i = \overrightarrow{Om_i}$  de l'ensemble de charges  $q_i$  ( $i: 1:N$ ).

- La charge volumique élémentaire  $dq$  dans un élément de volume  $d\vec{r}$ , caractérisée par une densité  $\rho(\vec{r})$  est :

$$dq = \rho(\vec{r}).d\vec{r} \quad (2.1)$$

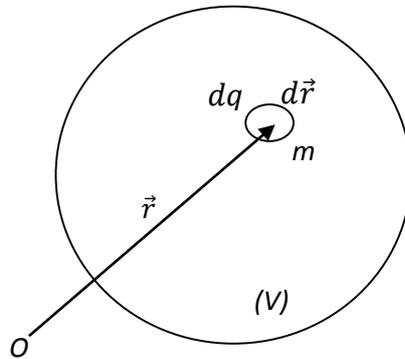


Figure 2.1. Répartition d'une charge volumique dans un espace élémentaire  $d\vec{r}$

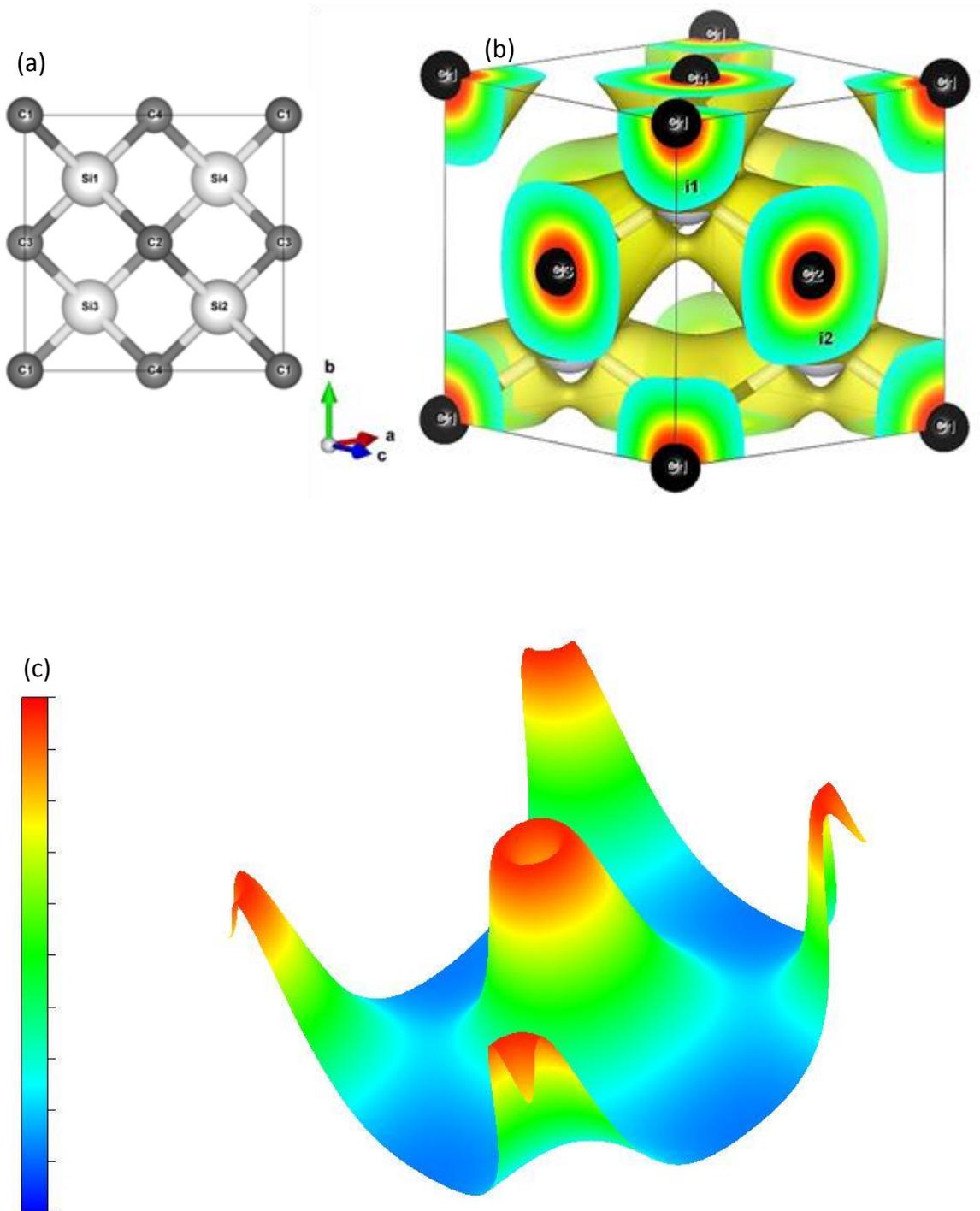
En mécanique quantique l'aspect ponctuel n'est pas suffisant pour pouvoir décrire les propriétés physiques de la matière car chaque particule possède un aspect ondulatoire basé sur une fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ . Selon Schrödinger, un électron n'est pas un objet quasi-ponctuel mais il remplit tout l'espace avec une densité locale. En générale et pour un système de N charges cette densité notée  $\rho(\vec{r})$  est donnée par la relation suivante [5]:

$$\rho(\vec{r}) = N. \int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.2)$$

## 1.2. Analyse topologique de la densité de charge

Dans la théorie AIM, et suite aux travaux de R. Bader [3], la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est considérée comme fonction locale du système cristallin ; les attracteurs de gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  sont aux niveaux de noyaux atomiques.

$\rho(\vec{r})$  Peut-être assimiler à un gaz à densité non uniforme, autrement dit plus condensé dans une région de l'espace et dispersé dans une autre région. Le moyen le plus simple de visualiser cette fonction est de faire des tracés de contour ou de relief. La Figure 2.2 montre une représentation 3D de  $\rho(\vec{r})$  pour le plytype (3C-SiC) à l'état fondamental (état stable du zinc blende) [6].



Le noyau est alors un attracteur global de  $\nabla\rho(\vec{r})$ , et présente un maximum de densité  $\rho(\vec{r})$ , cette valeur extrême est tronquée car elle est très grande devant celle du voisinage.

Une représentation plus pratique de cette grandeur est le tracé de contours limitant la répartition de charges sur un plan nucléaire bien déterminée, voir figure 2.3.

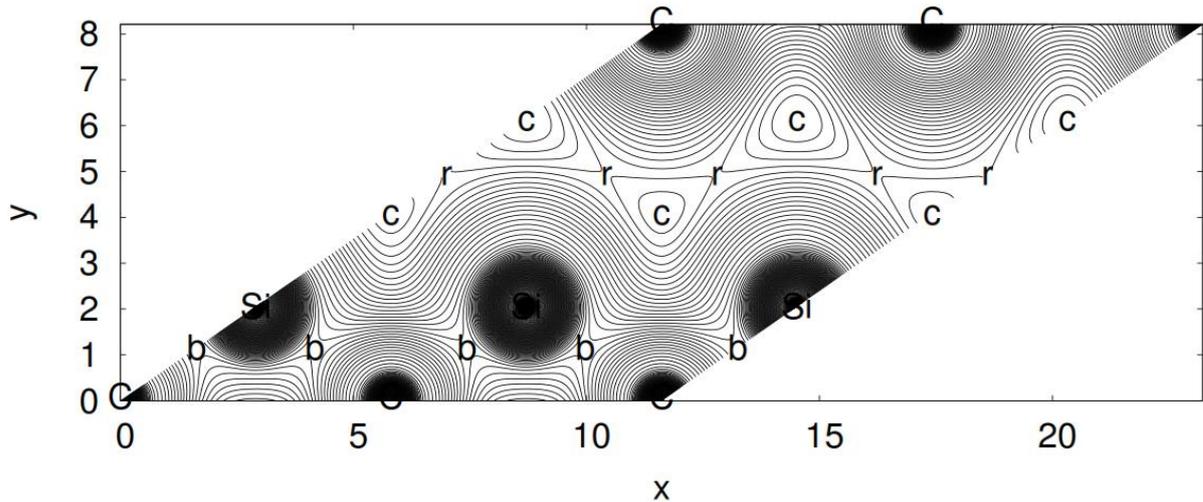


Figure 2.3. Tracé de contours de la densité de charge du SiC dans le plan.

Dans ces conditions, la normalisation de la densité de charge par rapport à une valeur de référence  $\rho_{ref}(\vec{r})$  est nécessaire, elle est introduite par Daudel et al est donnée par :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{ref}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Généralement  $\rho_{ref}(\vec{r})$  est liée à l'état fondamental de la structure. En cristallographie elle présente la densité de déformation standard [2].

### 1.3. Analyse de variations de la densité de charge

La marche à suivre pour faire une analyse par AIM se base essentiellement sur l'étude des variations de la densité de charge dans un espace élémentaire par le biais du gradient. La détermination de la forme où la topologie de la densité de charge volumique est assurée par un calcul d'un ensemble de points critiques dans lesquelles le gradient s'annule. Autrement dit, les zones d'espaces caractérisées par une stabilité de densité électronique. Le gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  est un vecteur tangentiel à la fonction  $\rho(\vec{r})$ , il est définie sur les trois coordonnées spatiales. Il assure l'évaluation de la pente de variation de la densité de charge entre deux points successifs dans une direction radiale donnée. Pour un choix d'une distance

infiniment petite qui sépare ces deux points, les segments du gradient sont alors visiblement des lignes (courbes) de gradient. Dans une représentation en contours de la fonction  $\rho(\vec{r})$ , les lignes de gradient présentent des courbures perpendiculaires à ces contours, ils sont dirigés vers les attracteurs globaux (noyaux) ou locaux (liaisons) de densité de charge [5].

L'interconnexion entre les points critiques (les extremums) de  $\rho(\vec{r})$  définit des volumes locaux de densité autour de chaque noyau. Ces espaces élémentaires ainsi réalisés sont appelés bassins atomiques [5,3], qui sont très utiles pour la détermination locale de toutes les propriétés physiques et électroniques autour du noyau considéré (figure 2.4).

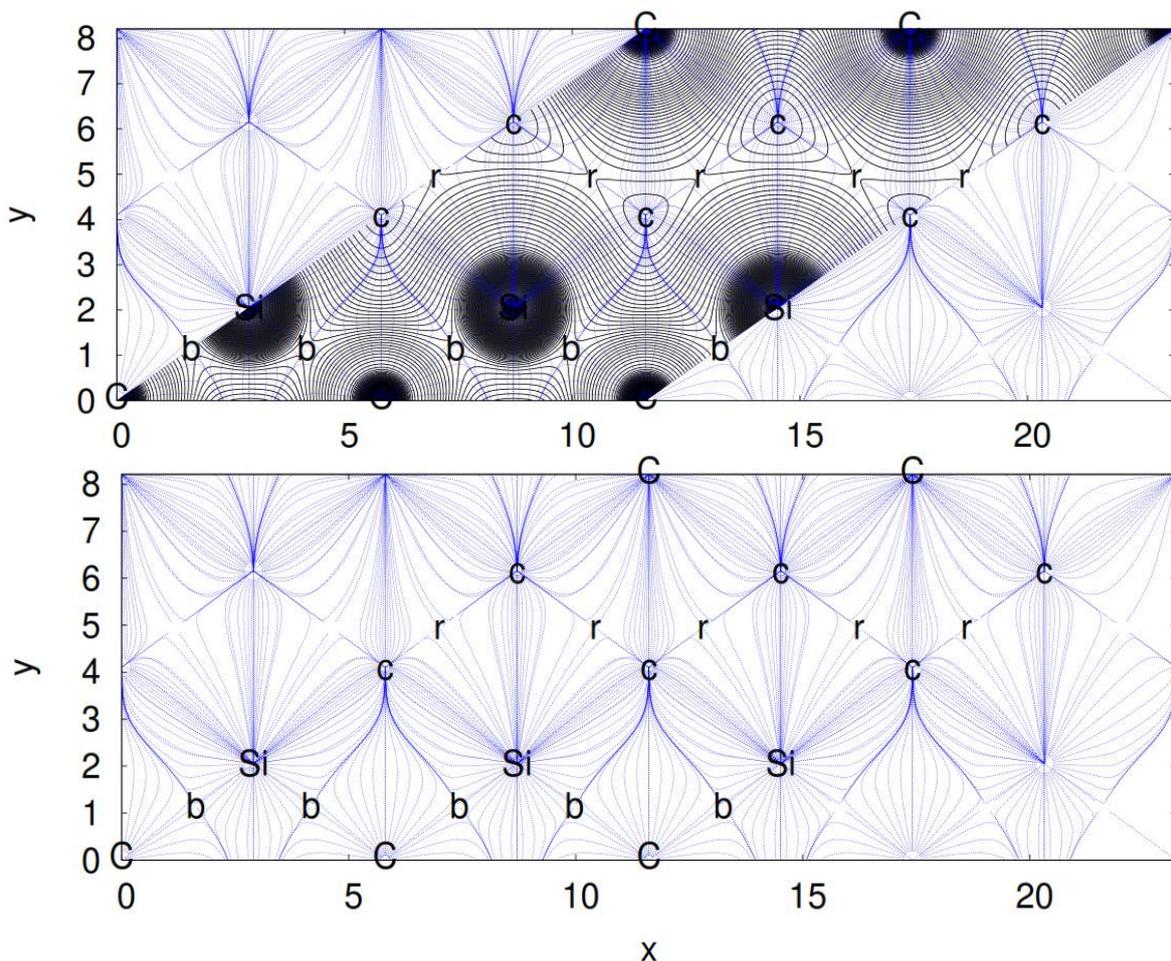


Figure 2.4. Lignes de champ du gradient et surface séparatrice délimitant les bassins nucléaires dans le SiC

## 1.4. Bassin atomique et points critiques

La forme du bassin atomique autour du noyau est fortement liée à la variation de la densité de charge électronique, et plus précisément aux points critiques (CP) dans lesquels  $\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{0}$ . La topologie de bassin atomique est définie par la répartition de points critiques autour du noyau, qui forme un volume locale  $V(\Omega)$  occupé par une population électronique  $N(\Omega)$ .

Autours des positions nucléaires on peut distinguer plusieurs valeurs extrémales (max, min), à partir desquelles le gradient est nulle [5,2].

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} = \vec{0} \\ \neq \vec{0} \text{ (dans les autres points)} \end{array} \right\} \quad (2.4)$$

Le noyau est également un point critique important appelé NCP (Point Critique Nucléaire) qui est maximum global de la densité de charge.

La classification ou le type d'un point critique en AIM ne peut pas être déterminé par  $\nabla\rho(\vec{r})$ , car en général un extrémum d'une fonction réelle ne représente pas forcément sa valeur maximale ou minimale. Mais, il peut être un extremum local mathématiquement définie comme un point d'inflexion (point selle). Pour cette raison, la nature de tous les points critiques peut être déterminée à partir du gradient du second ordre à travers une matrice particulière appelée Hessienne.

$$A(r_c) = \left( \begin{array}{ccc} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{array} \right)_{r=r_c} \quad (2.5)$$

La diagonalisation d'une matrice Hessienne est possible suite à son comportement réel et symétrique. La forme diagonale de cette matrice est généralement caractérisée par ces valeurs propres  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , ces valeurs sont des indices de courbures de la densité de charge [5].

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

La nature du point critique peut être déterminée suivant deux paramètres :

- le rang (r) qui est le nombre de valeurs propres non nulles
- le signe (s) défini par la somme algébrique de signes de valeurs propres  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ .

Il existe quatre types de points critiques représentés sur la figure 2.5 dont la Hessienne est à rang complet  $r=3$ , ils sont généralement caractérisés par le couple (rang, signe):

(3,-3): point critique nucléaire (NCP) (maximum global de  $\rho(\vec{r})$ )

(3,-1): point critique de liaison (BCP) (maximum local de  $\rho(\vec{r})$ )

(3,+1): point critique de cycle (ring) (RCP) (minimum local de  $\rho(\vec{r})$ )

(3,+3): point critique de cage (CCP) (minimum global de  $\rho(\vec{r})$ )

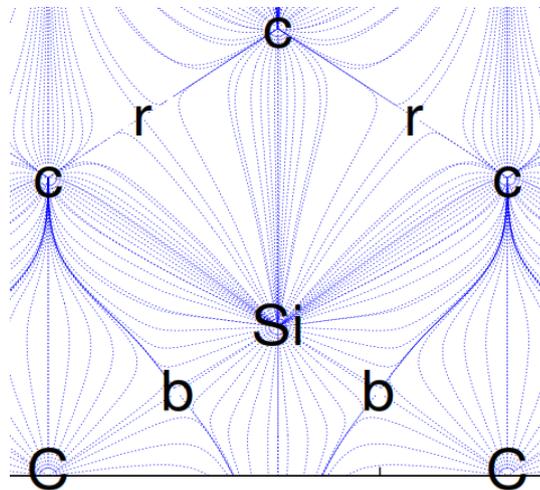


Figure 2.5. Interconnections entre (CP) autour du noyau Si pour former une coupe du bassin sur un plan choisi

Valeurs propres	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	(rang, signe)
NCP	-	-	-	(3,-3)
BCP ( <i>point selle</i> )	-	-	+	(3,-1)
RCP ( <i>point selle</i> )	-	+	+	(3,+1)
CCP	+	+	+	(3,+3)

Tableau 2.1 Rang et signe de différents points critiques

La Figure 2.6 montre l'existence des attracteurs locaux de  $\rho(\vec{r})$  autour des liaisons (BCP).

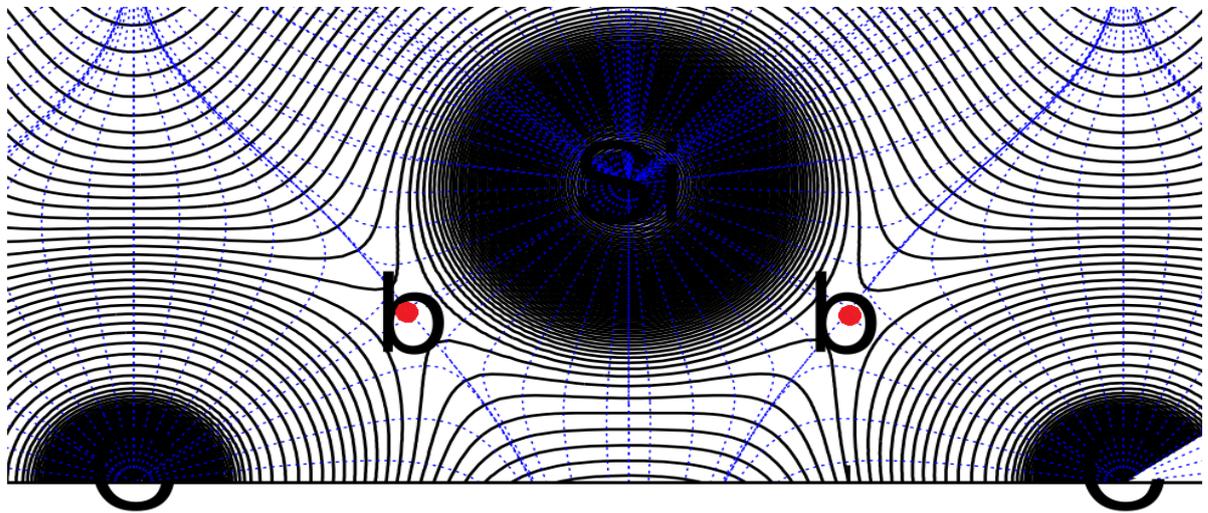


Figure 2.6. Visualisation des attracteurs de type BCP aux niveaux de liaisons (point d'intersection entre la ligne de liaison Si-C et celle du champ du gradient)

L'interconnexion entre les différents points critiques forme un bassin atomique autour de chaque noyau. Sa topologie est liée à la position des CP dans l'espace cristallin. La Figure 2.7 montre les deux bassins Si et C du composé (3C-SiC) à l'état fondamental.

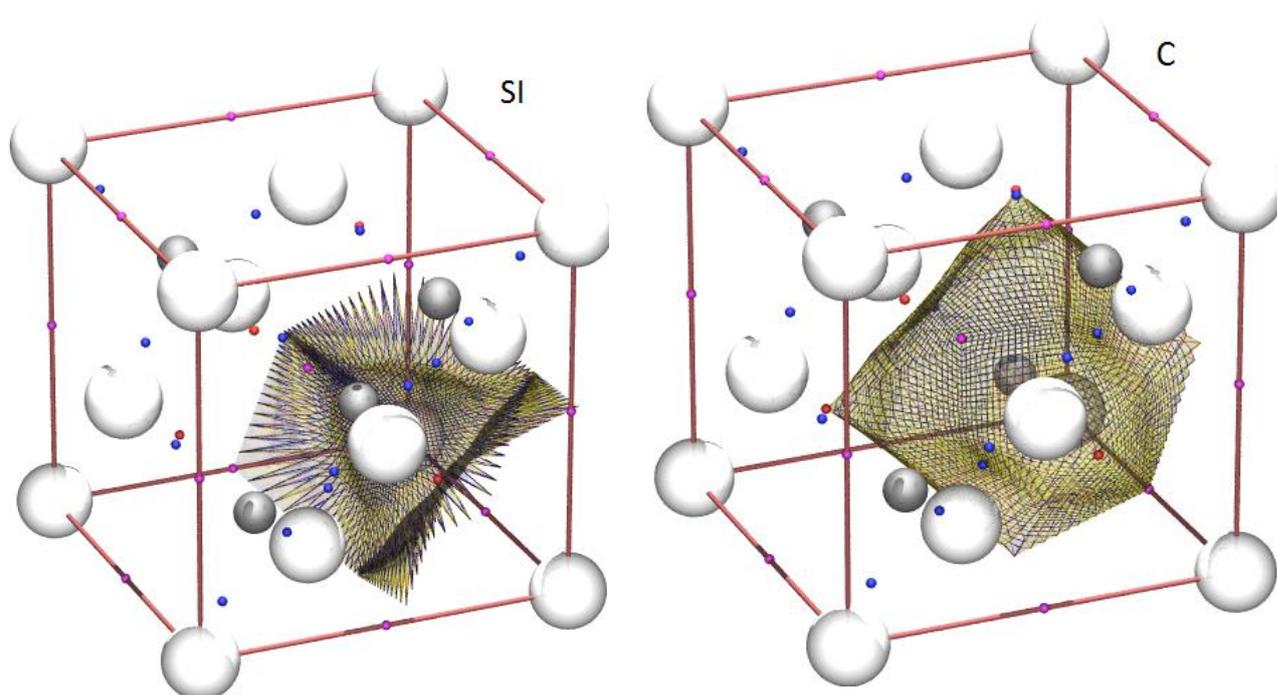


Figure 2.7. Visualisation de bassins atomiques autour du Si et C, les boules en magenta, bleu, et rouge sont respectivement, les BCP, les CCP et RCP

Le nombre de points critiques associés à chaque bassin atomique se soumettent à la relation suivante :

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & \text{(molécule isolé)} \\ 0 & \text{(cristaux)} \end{cases} \quad (2.7)$$

$n$  étant le nombre de points critiques.

La première équation est appelée relation de Poincaré-Hopf ; elle est appliquée pour les systèmes isolés et finis (molécule). La seconde est celle de Morse utilisée pour le cas de réseaux périodiques infinis (cristaux).

### 1.5. Analyse de la Densité de charge à l'extérieur du bassin atomique et notion de Laplacien

La Hessienne est non seulement utile pour la détermination de types de CP, mais aussi pour la détermination du Laplacien  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$  à travers sa trace, et qui est donnée par :

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \nabla \cdot \nabla \rho(\vec{r}) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}}_{\lambda_3} \quad (2.8)$$

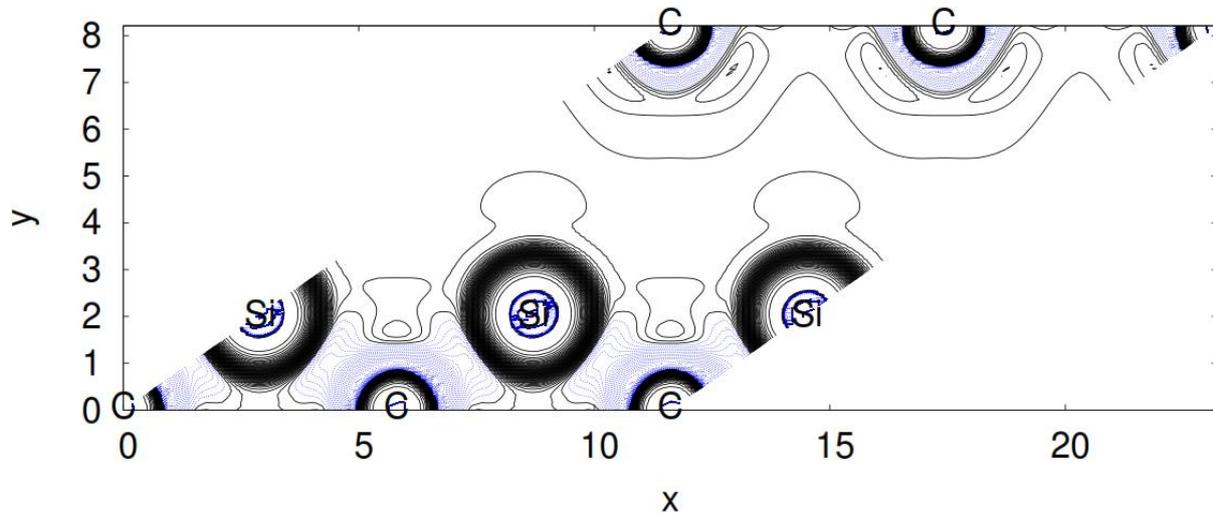


Figure 2.8. Représentation du Laplacien  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$  permettant de visualiser une concentration (répartition) de charge autour de la liaison covalente Si-C

Dans la théorie AIM, le Laplacien permet d'avoir une concentration ou une déplétion de densité de charge même à l'extérieur du volume locale, et surtout autour des liaisons. Un Laplacien positif avec une faible densité de charge, caractérise une liaison ionique ou hydrogèneoïde ou de Van der Waals, par contre un Laplacien négatif associé à une grande densité de charge ; caractérise une liaison covalente. De plus, un Laplacien positif peut être la signature d'une liaison métallique [2,7]. Pour cette raison et suite aux limitations de performance de L'AIM pour l'identification de la nature de liaison en dehors du noyau, cette méthode reste très peut utile pour décrire les contributions dans le système en terme d'interactions fortes et faibles.

## 2. Fonction de localisation d'électron ELF

Cette technique a été initialement proposée par Becke et Edgecombe [8] afin d'identifier les groupes électroniques localisés dans une base d'atomes, elle est basée sur la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  en position  $r_2$  sachant qu'un autre électron de même spin se trouve en position  $r_1$ . C'est donc la probabilité conditionnelle de paires

d'électrons, son expression peut être déterminée par l'intermédiaire de l'opérateur biélectronique densité de paire  $\hat{\pi}$  donnée par la relation (2.9) :

$$\hat{\pi} = \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_i) \delta(r - r_j) \quad (2.9)$$

Pour le cas des deux électrons de même spin  $\sigma$ , la probabilité conditionnelle de paires est :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^{\sigma}(r_1)} \quad (2.10)$$

Où  $\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$  exprime particulièrement la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  à une position  $r_2$  sachant qu'un autre de même spin est en  $r_1$ .

Cet opérateur fournit une localisation spatiale des paires électroniques dans une configuration atomique d'un cristal, ou d'une molécule. La probabilité conditionnelle de paires d'électrons de même spin serait nulle pour la même position ( $r_1 = r_2$ ) selon le principe d'exclusion de Pauli [9].

Pour pouvoir analyser l'interaction locale entre un électron en position  $r_2$  et un autre proche en position  $r_1$ , il faut prendre une distance  $s = (r_1 - r_2)$  caractérisée par un vecteur  $\vec{S}$ . En prenant  $r_1$  comme référence, le domaine de localisation ainsi étudié correspond à mesurer cette distance dans une sphère de rayon  $S$  illustré dans la figure 2.9 [9]:

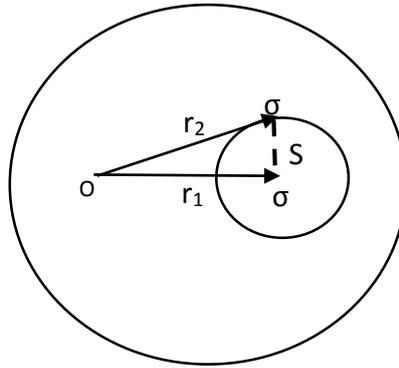


Figure 2.9. Domaine de localisation dans une sphère de rayon  $S$

L'expression de la probabilité conditionnelle de paires peut s'écrire seulement en fonction de la distance  $S$  et la position de référence  $r_1=r$ . La mesure de la répulsion de Pauli est obtenue quand  $S \rightarrow 0$ . Suivant  $S$  ainsi qu'au voisinage de zéros, cette fonction est décomposée en série de Taylor Mac Laurin sous la forme suivante :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r, s) \approx \frac{1}{3}C_{\sigma}(r).s^2 + \dots \quad (2.11)$$

$C_{\sigma}(r)$  est une approximation de  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(r, s)$  qui définit la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  dans un voisinage très proche d'un électron de référence de même spin. Pour  $C_{\sigma}(r) \rightarrow 0$  on a  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(r, s) \rightarrow 0$  qui exprime la répulsion de Pauli.

Suite aux travaux de (Hartree-Fock et Kohn-Sham) dans le cadre de systèmes mono-déterminantal [9], l'approximation  $C_{\sigma}(r)$  peut s'écrire sous la forme suivante :

$$C_{\sigma}(r) = \tau_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r)|^2}{\rho_{\sigma}(r)} \quad (2.12)$$

$\tau_{\sigma} = \sum_i^{\sigma} |\nabla\varphi_i|^2$  est la densité d'énergie cinétique des électrons de même spin  $\sigma$ .

Le formalisme de la densité d'énergie cinétique a été exprimé pour le cas des gaz homogène d'électrons (HEG) comme suit :

$$C_{\sigma}(r)^{HEG} = \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}(\rho_{\sigma}(r))^{5/3} = 2^{3/5} C_F(\rho_{\sigma}(r))^{5/3} \quad (2.13)$$

Avec  $C_F = 2,871$  u. a (constante de Fermi)

Cette expression est considérée comme référence de localisation selon la proposition de Becke et Edgecombe [8,9], alors l'expression finale de la fonction de localisation est relative à  $C_{\sigma}(r)^{HEG}$ , et son expression est:

$$\chi_{\sigma}(r) = \frac{C_{\sigma}(r)}{C_{\sigma}(r)^{HEG}} \quad (2.14)$$

Afin de prendre la fonction ELF dans l'intervalle [0 1], une transformation de cette approximation est nécessaire, et donnée par la relation suivante :

$$ELF_{\sigma} = \frac{1}{1+\chi_{\sigma}^2} \quad (2.15)$$

Suivant la valeur de la fonction ELF, on peut comparer la localisation d'électron du système étudié par rapport au gaz homogène [9]. À titre d'exemple, pour une valeur  $ELF > 0.5$ , les électrons du système sont plus localisés que dans le gaz homogène d'électrons

de même densité. Une valeur de ELF = 0.5, veut dire que l'effet la répulsion de Pauli est le même que dans un gaz homogène d'électrons de même densité.

Pour les systèmes à couches fermées il est possible d'exprimer la fonction ELF à partir de la densité électronique totale sans utiliser les densités de spin à travers l'expression suivante :

$$\chi = \frac{T_s + T_\omega}{C_F \rho^{5/3}} \quad (2.16)$$

$$\text{Avec:} \quad T_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \phi_i|^2 \quad (2.17)$$

$$T_\omega(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

$T_s(\mathbf{r})$ : étant la densité d'énergie cinétique locale

$T_\omega(\mathbf{r})$ : est la densité d'énergie cinétique locale pour un système de bosons (terme de Von Weizsacker).

D'après Von Weizsacker [9], la fonction ELF est fortement liée à l'excès de la densité de l'énergie cinétique locale due à la répulsion de Pauli. Le moyen qui nous permet de déterminer cette localisation est la densité totale [10]. Finalement, l'expression de la fonction ELF en fonction de  $\rho(\mathbf{r})$  totale est donnée par la relation suivante :

$$ELF = \frac{1}{1 + \chi^2} \quad (2.19)$$

Cette relation est valable pour les systèmes à couches fermées mais aussi bien pour ceux à couches ouvertes à condition de supposer une fonction d'onde mono-déterminantale [9].

## 2.1. Domaine de localisation et attracteurs de la fonction ELF

D'après la première partie de ce chapitre, l'intérêt de l'approche AIM est de décomposer la structure en un ensemble d'espace élémentaires appelés Bassins atomiques autour de chaque noyau suivant une topologie décrite dans la théorie de Bader. Cette méthode est très performante pour l'analyse des propriétés locales autour du noyau ; mais

présente une grande limitation dans les autres espaces et surtout autour des liaisons. Pour cette raison, la fonction ELF proposée par Bernard Silvi et Savin [11,12] permet une extension du domaine de localisation dans le système au sein duquel l'excès d'énergie cinétique liée à la répulsion du Pauli est minimum. De plus, la position des attracteurs ELF assure le bon suivi de l'évolution des propriétés électroniques du système au niveau de liaisons atomiques sous l'effet d'une excitation externe (dans notre cas, une contrainte uniaxiale).

En ELF, on peut discerner les bassins du cœur et de valence, les bassins du cœur situés autour de noyaux sont notés  $C(A)$ , celles de valence peuvent être classer selon leur connectivités avec un ou plusieurs cœurs. Cette contribution partagée peut être monosynaptique  $V(x)$ , disynaptique  $V(x,y)$  ou polysynaptique  $V(x,y,.....)$ . Le tableau suivant montre les différents types de bassins de valence [9] [13].

Ordre synaptique	Symbole	Signification
Monosynaptique	$V(x)$	Paire libre (lone paire)
Disynaptique	$V(x,y)$	Liaison covalente
Polysynaptique	$V(x,y,.....)$	Liaison multicentrique

Tableau 3.1. Classification des attracteurs ELF

La visualisation du domaine de localisation électronique est délimitée par une valeur de l'isosurface  $\eta$  de la fonction ELF. Pour  $ELF = \eta$ , le domaine ainsi visualisé présente le sous ensemble de points défini par  $ELF > \eta$ . Donc, en fonction de la valeur de l'isosurface le domaine obtenu forme des régions qui peuvent être réductibles ou irréductibles. Pour passer d'un domaine à un autre, il suffit d'augmenter ou de diminuer la valeur de l'isosurface. Un domaine de localisation supplémentaire qui peut exister et qui possède la particularité d'avoir à la fois les attracteurs du cœur et de valence est appelé domaine parent [9,14].

## 2.2. Domaine de localisation ELF dans le 3C-SiC à l'état fondamental

Sur le plan visuel, on peut utiliser plusieurs couleurs pour faire apparaître les différents types de bassins ELF. Dans la figure 2.10 le domaine électronique situé entre l'atome du carbone et de silicium est d'ordre disynaptique noté  $V(\text{Si-C})$ , ce bassin comporte les attracteurs qui caractérisent la liaison covalente Si-C, il est indiqué en couleur jaune. Le bassin ELF du cœur du Silicium  $C(\text{Si})$  est en gris, et celui du Carbone  $C(\text{C})$  en bleu [7].

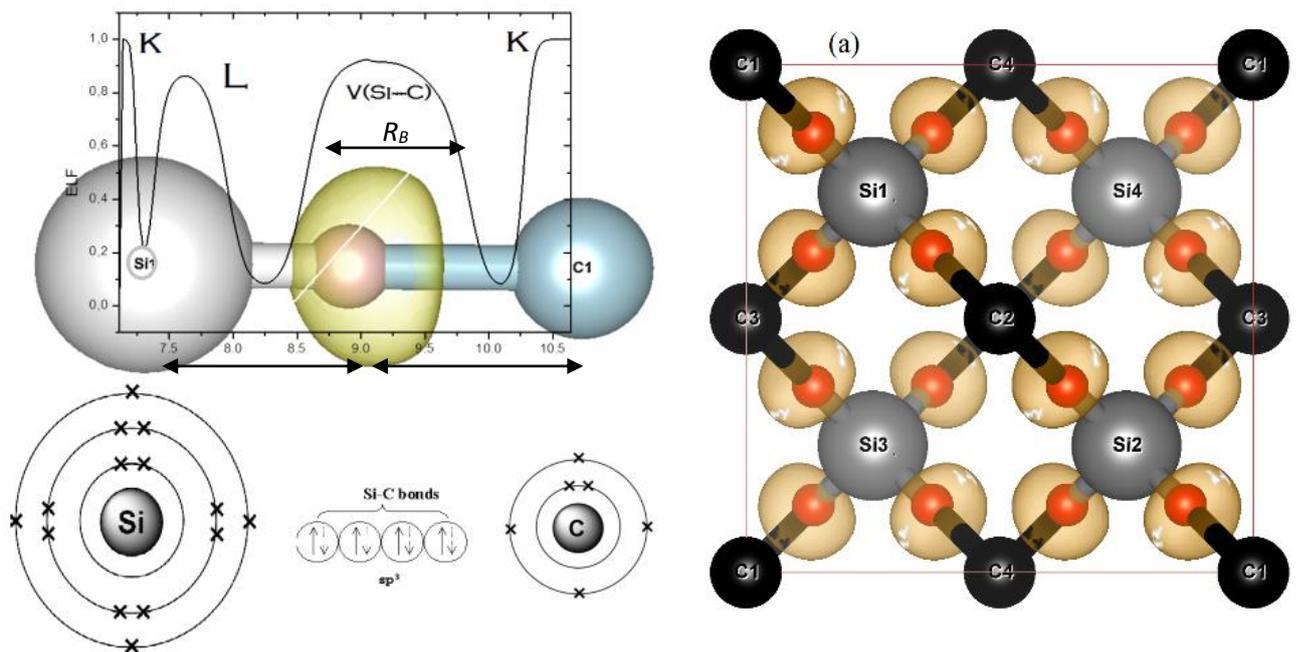


Figure 2.10. Domaine de localisation d'ordre disynaptique autour de la liaison covalente Si-C pour une valeur d'isosurface ( $\eta=0.85$ )

D'après la figure 2.10, le domaine ELF autour de la liaison Si-C est déformé et décentralisé (décalé par rapport au milieu de la distance interatomique), pour le 3C-SiC :  $r_1=1.074\text{Å}$  et  $r_2=0.810\text{Å}$ . Ce décalage est à l'origine de la plus grande électronégativité de l'atome de Carbone ; la polarisation pousse le bassin Si-C vers l'atome Si [7].

Une représentation très détaillée en deux dimensions de la fonction ELF le long du chemin de la liaison Si-C est donnée par la figure 2.11.

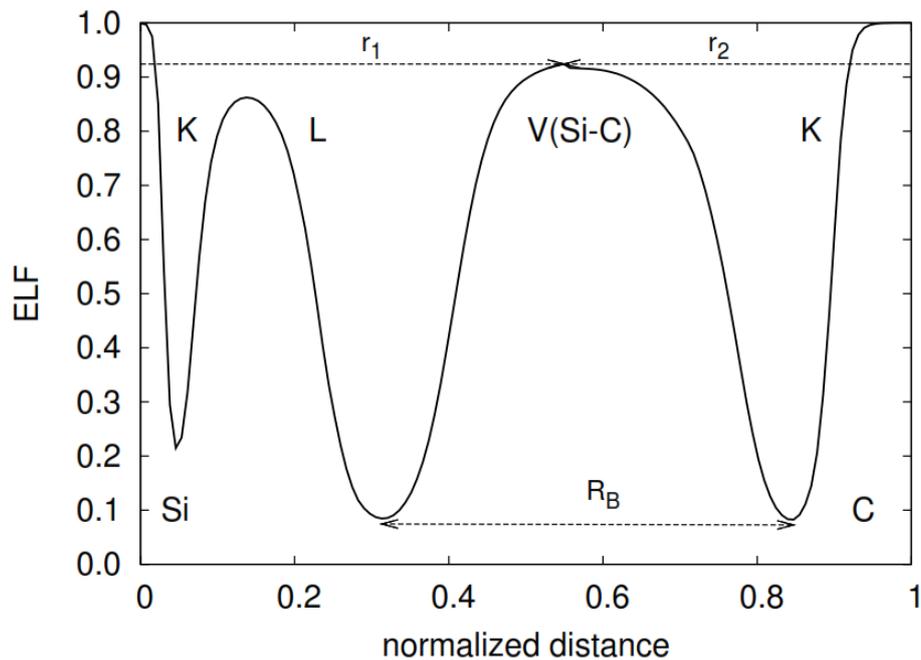


Figure 2.11. Profil unidimensionnel de la fonction ELF le long du chemin de la liaison

Le profil unidimensionnel de la fonction ELF montre l'existence d'un bassin à caractère disynaptique  $V(\text{Si-C})$  de taille  $R_B$  entre le noyau de C (couche K-cœur) et celui du noyau extérieur de l'atome Si (couche L -outer core) .

### 2.3. Fonction ELF du 3C-SiC à l'état contraint

Pour analyser l'influence de la contrainte sur le comportement du bassin disynaptique du cristal semi-conducteur SiC, il suffit d'évaluer les paramètres  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $R_B$ . A titre d'exemple et pour un choix d'une plage de contrainte allant 0 à 80 GPa, appliquée selon une direction uni-axiale, l'évolution quantitative microscopique de ces paramètres est en figure 2.12 [7].

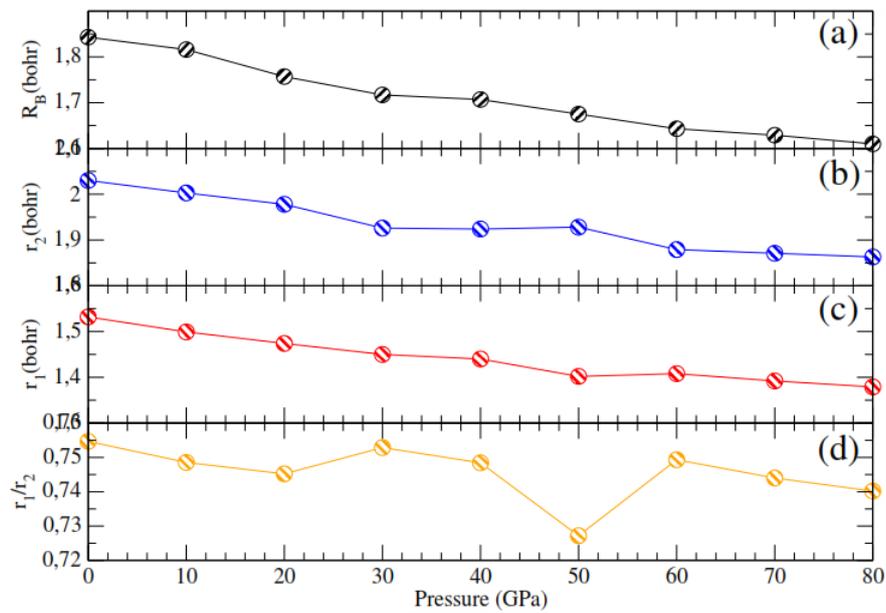


Figure 2.12. Evolution de  $R_B$ ,  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_1/r_2$  le long du chemin de liaison Si-C en fonction d'une contrainte uni-axiale allant de 0 à 80 GPa.

D'après cette caractéristique, on peut constater qu'il y a un rétrécissement progressif des longueurs  $r_1$  et  $r_2$  ainsi que la dimension du bassin disynaptique  $R_B$  suivant un ordre croissant de contrainte. Plus important encore, c'est qu'une très grande plage de variation de la contrainte entraîne une légère fluctuation de  $r_1$ ,  $r_2$  et  $R_B$ . Par conséquent, on peut conclure que le caractère covalent du semi-conducteur de carbure de silicium défini par la fonction ELF n'est pas influencé par la contrainte (figure 2.13), cela est probablement dû à la grande rigidité de la liaison covalente [7].

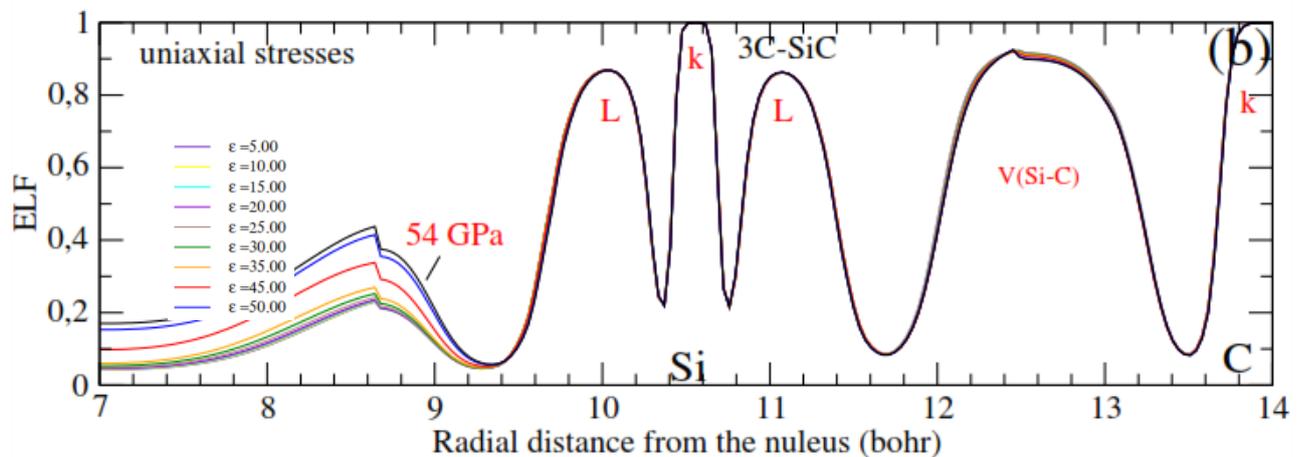


Figure 2.13. ELF unidimensionnelle du 3C-SiC pour plusieurs valeurs de contrainte

### 3. Interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge (RDG)

L'analyse microscopique de toutes les propriétés physiques et électroniques d'un cristal semi-conducteur est basée essentiellement sur le comportement de l'ensemble de liaisons covalentes mais aussi sur les différentes interactions non covalentes.

Par définition, une liaison covalentes est la mise en commun des électrons de valence de deux atomes, cette liaison est très forte et présente une énergie de l'ordre de centaine de kJ/mol [15]. Dans ce contexte, on peut parler aussi de la liaison ionique qui est généralement formée par la différence d'électronégativité entre atomes, c'est une liaison purement polarisée.

Il existe dans la pratique une autre famille de liaisons qui est très différente que celles ioniques ou covalentes, il s'agit d'interactions fortes et faibles à effet liant et anti-liant dans le cristal. La nature de ces interactions est purement électrostatique. L'importance de cet effet dépend de l'aspect quantitatif d'atomes dans la structure.

#### 3.1. Interactions électrostatiques

A l'échelle microscopique, un cristal à semi-conducteurs peut être caractérisé par plusieurs types d'interaction non-covalentes, les plus importants sont de type Van Der Waals [15-17] qui sont classées selon trois catégories : interactions de Debye, London et de Keesom.

##### 3.1.1. Interactions ioniques :

La nature de ce type d'interaction électrostatique est à l'origine de la différence des types de charges positives ou négatives. Elle peut être répulsive pour des charges de même signes ou attractive pour celles de signes opposés. L'énergie d'interaction est en fonction de la distance  $r$  entre deux charges  $z_1e$  et  $z_2e$ , elle est établie par Charles-Augustin Coulomb [17,18].

$$E = \mp \frac{z_1 z_2 e^2}{(4\pi \epsilon_0) \epsilon r} \quad (2.20)$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$\epsilon$  : constante diélectrique du milieu.

### 3.1.2. Interactions ion – dipôle :

Il s'agit d'une interaction électrostatique entre une charge ponctuelle et un dipôle comme le montre la figure 2.14 :

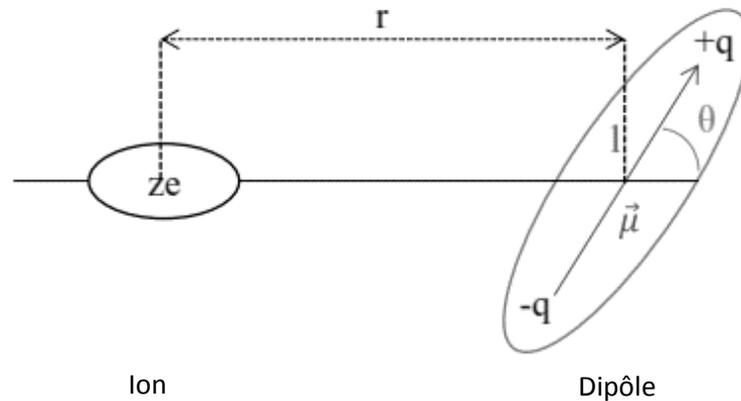


Figure 2.14. Interaction ion -dipôle

Dans ce cas l'énergie est en fonction de la distance  $r$  ainsi que l'angle  $\theta$  [17,18].

$$E = \mp \frac{ze\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (2.21)$$

Le signe ( $\mp$ ) est relatif à l'orientation du dipôle.

$\vec{\mu}$ : le moment dipolaire ( $\vec{\mu} = q\vec{l}$ )

L'énergie coulombienne est en fonction de la probabilité de l'orientation du dipôle par rapport à la charge ponctuelle.

### 3.1.3. Interactions ion – dipôle induit

Un cas particulier de ce type d'interaction est celui d'ion – dipôle induit, dont le principe se base sur l'influence d'un champ électrique  $\vec{E}$  engendré par un ion sur une répartition de charges d'un système apolaire qui va subir une déformation caractérisée généralement par une grandeur appelée polarisabilité  $\alpha$ . Le système ainsi perturbé est assimilé à un dipôle induit caractérisé par un moment  $\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha\vec{E}$  orienté dans la direction

opposée au champ  $\vec{E}$ . Cette interaction sera attractive, fortement proportionnelle à la polarisabilité du système [17,18].

$$E = \mp \frac{(ze)^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^4} \quad (2.22)$$

### 3.1.4. Interactions dipôle – dipôle

Dans ce type d'interaction, l'énergie est en fonction de toutes les influences coulombiennes entre les charges élémentaires ainsi que l'orientation des deux dipôles en jeux définie par  $\theta_1, \theta_2, \varphi$ , (figure 2.15) [17,18].

$$E = \mp \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi] \quad (2.23)$$

Ce type de contribution est appelé interaction de Keeson qui prend en charge la rotation thermique de dipôles.

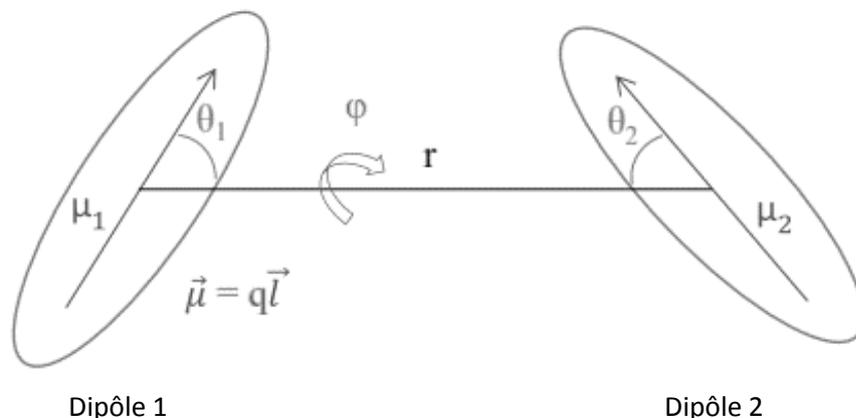


Figure 2.15. Interaction dipôle -dipôle

### 3.1.5. Interactions dipôle – dipôle induit

Par analogie avec l'interaction ion-dipôle induit, il existe un autre type appelé Interactions dipôle – dipôle induit, qui reste moins forte que la première, l'énergie associée à cette contribution a été établie par Debye [15, 17,18], son expression est donnée par :

$$E = \mp \frac{\mu^2 \alpha (1+3 \cos^2 \theta)}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 r^6} \quad (2.24)$$

L'énergie dans ce type d'interaction est fortement liée à la polarisabilité du système ainsi que le moment dipolaire.

### 3.1.6. Interactions dipôle instantanée – dipôle induit

Appelé aussi interaction de London, ou de dispersion. L'origine de cette interaction est l'existence de l'inhomogénéité de la répartition électronique, qui permet d'engendrer un ensemble de moments dipolaires instantanés, et qui provoque un champ électrique polarisant les atomes neutres.

L'interaction de London est forte lorsque la polarisabilité des structures apolaires sera grande [16,18].

## 3.2. Moyen d'analyse et de visualisation des interactions non covalentes (NCI)

Le principe d'analyse des différentes interactions non covalentes est relatif à l'ensemble des forces d'échanges entre ions et dipôles dans le système étudié. Généralement, la répartition de dipôles ainsi que de charges ponctuelles fait partie de la densité de charge volumique  $\rho$  qui présente la grandeur rationnelle de cette analyse [19,20]. Le moyen le plus adapté pour la quantification des forces (énergies) d'interactions non covalentes sera essentiellement basé sur les variations ainsi que la répartition de  $\rho$  dans l'espace cristallin.

À titre d'exemple, pour décrire les forces de Van Der Waals, il suffit d'analyser les zones de faible densité et cela afin de visualiser et de quantifier approximativement les interactions faibles [21].

## 3.3. Principe de la NCI

Le principe de cette méthode est basé sur l'exploitation du Gradient Réduit (RDG) de la densité de charge électronique noté  $s(\rho)$ . Ce terme considère conjointement le gradient  $\nabla\rho$  ainsi que la valeur de la densité de charge  $\rho$  du système [18,19].

$$s(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.25)$$

La visualisation de l'interaction non-covalente peut être établie dans les espaces de faibles ainsi de fortes valeurs de densité, et suivant l'aspect relatif du gradient réduit, on peut envisager deux situations possibles (figure 2.16):

- $s(\rho) \rightarrow \infty$  pour lequel  $\rho$  est prédominante par rapport à  $\nabla\rho$  ( $\rho \rightarrow 0$ ), cette situation correspond à des régions de faible densité.
- $s(\rho) \rightarrow 0$  dont  $\nabla\rho \rightarrow 0$  est prédominant par rapport à  $\rho$ , c'est à dire que même pour des valeurs élevées de  $\rho$ , le gradient réduit reste relativement très faible. Les points de l'espace concernés correspondant à cette situation, sont généralement les points critiques de liaisons (BCP).

Un moyen classique qui permet d'identifier la présence ou l'absence d'interaction ente électrons partagés est le Laplacien  $|\nabla^2\rho|$ , qui caractérise la déplétion ou la concentration de densité de charge dans un espace donné du système, mais l'inconvénient de ce moyen mathématique, est au niveau de la caractérisation du type d'interaction en jeu. Pour cela, la NCI présente l'avantage de définir le type de contribution ou d'interaction non covalente à partir de l'exploitation du signe de la deuxième valeur propre  $\lambda_2$  de la matrice Hessienne [18, 19,21].

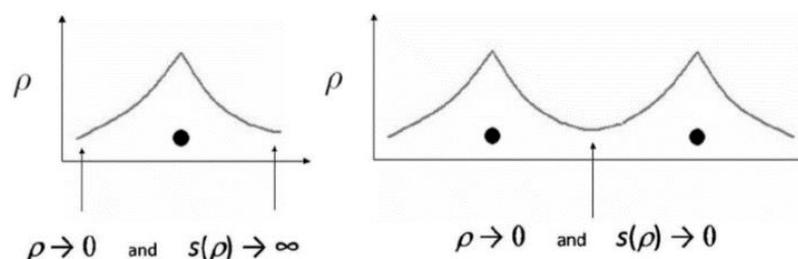


Figure 2.16. Illustration de la prédominance du gradient  $\nabla\rho$  par rapport à  $\rho$

La visualisation des espaces d'interactions NCI est non seulement liée aux limites du gradient réduit  $s(\rho)$ , mais aussi pour des valeurs intermédiaires, et suivant la valeur du RDG, on peut caractériser tous les contributions possibles dans le système, à savoir les interactions non-covalentes faibles et fortes ainsi que des liaisons.

Selon les valeurs du  $s(\rho)$  ainsi que le signe de  $\lambda_2$ , on peut distinguer trois types d'interactions NCI [18] représentés généralement par des isosurfaces de différentes couleurs.

### 3.3.1. Interaction forte stabilisante (type I) :

Cette interaction concerne les régions d'espaces à valeurs élevées de  $\rho$ . La force de contribution dans ce type d'interactions est purement liée au gradient  $\nabla\rho$ . De plus, la nature de ce type de force peut être identifié par le signe négatif de  $\lambda_2$  ( $\rho \text{ signe}(\lambda_2) < 0$ ). Cette interaction à effet attractif est généralement engendrée entre les groupements donneurs et accepteurs à l'intérieur du système, elle est bi-centrique, et hautement localisée. Ce type de contribution est appelée aussi liaison hydrogène.

### 3.3.2. Interaction forte déstabilisante (type II) :

Appelée aussi interaction de répulsion stérique, son effet purement déstabilisant est complètement opposé à celle de type I. L'identification de cette force est définie par ( $\rho \text{ signe}(\lambda_2) > 0$ ). Il s'agit d'une contribution répulsive entre les paires d'atomes ainsi que les contraintes externes, autrement dit, la répulsion stérique est due à une somme de contributions d'atomes proches et multicentriques.

### 3.3.3. Interactions faibles ou de Van Der Waals (type III) :

Une interaction de Van Der Waals est une contribution délocalisée située dans une zone d'espace de faible densité de charge  $\rho$ . De même, le gradient réduit RDG pour ce type de force peut avoir toutes les valeurs possibles dans l'espace réel, et ceci suivant la plage de variation de  $\nabla\rho$ .

Contrairement au principe d'identification d'interactions de type I et II, qui sont purement lié à  $\rho \text{ signe}(\lambda_2)$ , celles de Van Der Waals ne sont identifiées que par la faible valeur de  $\rho$ . De plus, elles sont considérées comme facteur important qui contribue d'une façon significative à l'énergie totale du système.

### 3.4. Visualisation NCI

Le moyen de visualisation de l'ensemble d'interactions de notre composé SiC simulé dans ce travail est effectué par le code Critic [22], qui permet l'exploitation des valeurs propre de la matrice Hessienne ainsi que la densité de charge électronique  $\rho$  munie de son gradient  $\nabla\rho$ . Il permet aussi d'attribuer une couleur à chaque type d'interaction (figure 2.17) :

- Interactions stabilisantes (type I) en bleu
- Interactions déstabilisantes (type II) en rouge
- Interactions faibles (type III) en vert

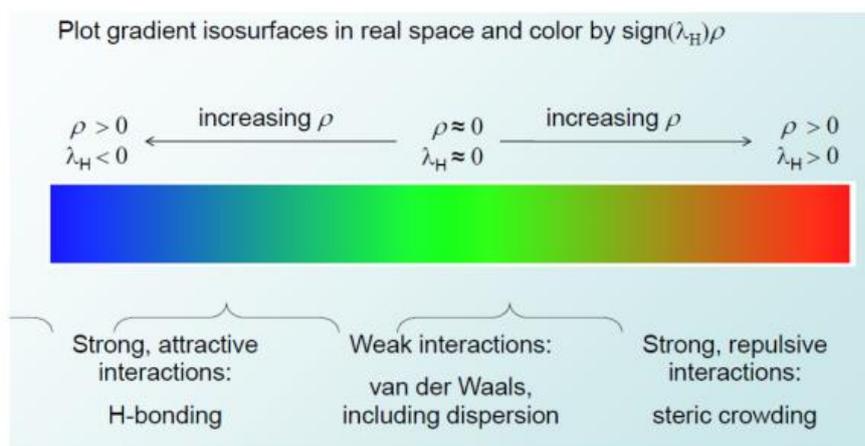


Figure 2.17. Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge [7].

Les iso-surfaces d'une représentation NCI en trois dimensions de l'ensemble des interactions NCI, présentent la signature de l'interaction ou de liaison en jeu dans le système [7]. Cette visualisation permet dans un cadre général d'identifier le type de liaison suivant le signe de  $\lambda_2$ , sans avoir la valeur du RDG. Pour cela une version plus pratique, qui assure une représentation détaillée de toutes les contributions électrostatiques, elle montre les variations du RDG en fonction de  $\rho \text{ signe}(\lambda_2)$ . Son avantage est d'identifier l'interaction dans chaque point de l'espace à travers son indice de courbure de densité de charge totale  $\lambda_2$ .

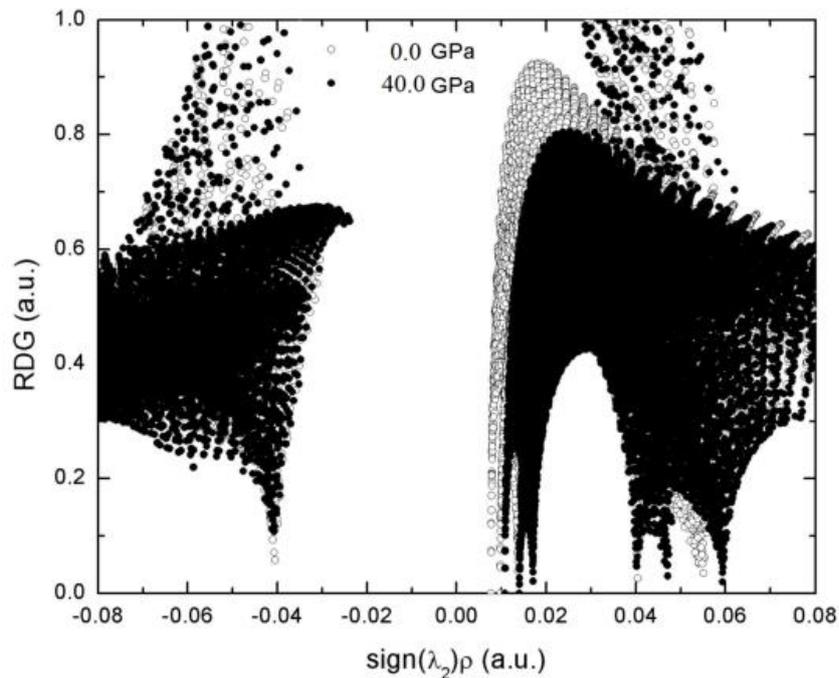


Figure 2.18. Représentation des interactions NCI à travers le RDG dans le semi-conducteur 3C-SiC sous l'effet d'une contrainte uni-axiale à 0 et 40 GPa [7].

Dans la figure 2.18 les pics désignent les points critiques (CP) dans lesquels le  $\nabla\rho = 0$ . Et plus particulièrement le point critique de liaison (BCP) caractérisé par  $\rho \text{ signe}(\lambda_2) = -0.04 \text{ u.a.}$  Cette valeur signifie l'existence d'une contribution covalente unique (Si-C) entre Les atomes de carbone et de silicium. En dépit de la densité de charge dans un BCP qui est localement maximisée, son gradient  $\nabla\rho$  reste prédominant et par conséquent le RDG reste quasi nul. On remarque clairement que cette liaison est maintenue quel que soit l'effet de la contrainte ; contrairement aux interactions non covalentes qui ont subies une certaine variation vers des valeurs plus élevées du RDG, c'est-à-dire que le caractère non covalent du cristal change [7].

A titre d'exemple, une visualisation 2D est effectuée par un script qui exploite le grapheur gnuplot :

```
# Gnuplot script for mapping NCI color code over NCI diagrams
set terminal postscript landscape enhanced color 'Helvetica' 20
set encoding iso_8859_1
set output 'ncicolormap.ps'
```

```

set key
set ylabel 's(a.u)' font "Helvetica, 30"
set xlabel 'sign({/Symbol l}_2){/Symbol r}(a.u.)' font "Helvetica, 30"
set pm3d map
# Define a color gradient palette used by pm3d
set palette defined (-0.04 "blue",0.00 "green", 0.04 "red")
set format y "%.2f"
set format x "%.2f"
set format cb "%.2f"
set border lw 4
set xtic -0.04,0.01,0.04 nomirror rotate font "Helvetica"
set ytic 0.0,0.5,2.0 nomirror font "Helvetica"
# set the color bar tics
set cbtic -0.04,0.01,0.04 nomirror font "Helvetica"
set xrange [-0.04:0.04]
set yrange [0.0:2.0]
# set the range of values which are colored using the current palette
set cbrange [-0.04:0.04]
plot 'PhenolDimer.dat' u 1:2:1 w p lw 6 palette t "

```

A travers cette représentation et suivant une échelle de couleurs utilisée en NCI, on peut visualiser la répartition de tous les types d'interactions sous formes d'isosurfaces à trois dimensions (figure 2.19).

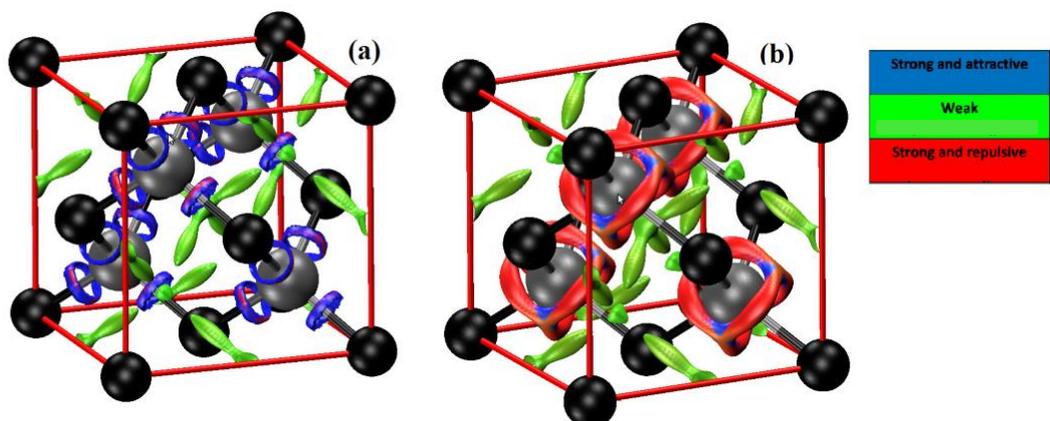


Figure 2.19. Visualisation 3D d'interactions types (I, II, III) dans le 3C-SiC contraint (0 GPa (a), 40 GPa (b)) [7].

La figure 2.19 montre que l'effet de la contrainte provoque une création des interactions déstabilisantes répulsives (en rouge). Cet effet est compensé par une génération d'un ensemble de contributions de Van der Waals (en vert) qui sont délocalisées.

## Conclusion

L'analyse topologique de la densité de charge électronique est un moyen très puissant permettant une description approfondie de toutes les propriétés électroniques, chimiques et structurales au cœur de la matière. Pour le cas qui nous intéresse, et afin de décrire l'évolution du comportement microscopique d'une structure de carbure de silicium SiC sous l'effet d'une contrainte non hydrostatique ; nous avons exploité la théorie de l'atome dans une molécule (AIM), la fonction de localisation d'électron (ELF), ainsi que le gradient réduit de la densité de charge (RDG). La première technique nous a permis de déterminer des bassins de densité de charge autour de chaque noyau, ainsi de fournir une description électronique locale de la structure et plus particulièrement l'ionicté et la population électronique. Le deuxième moyen d'analyse est très adapté à la caractérisation des liaisons interatomiques et permet de fournir les domaines de localisations partagés d'ordre dyshaptique  $V(\text{Si-C})$ . Finalement la technique NCI considère conjointement le gradient et la valeur de la densité de charge dans tous les points de l'espace du système. Ce rapport relatif est très utile pour caractériser toutes les interactions électrostatiques à caractère attractif, répulsif ou faible non covalent.

L'exemple cité dans cette partie présente l'analyse du SiC dans son état de bulk, et plus particulièrement le polytype 3C-SiC sous l'action d'une contrainte uni-axiale. Cette analyse a été considérée comme référence dans notre étude.

## Bibliographie 3.

- [1] R. F. W BADER. A quantum theory of molecular structure and its applications. Chem. Rev, 91 :893-928, 1991.
- [2] R. F. W Bader. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Inter Editions, 1990.
- [3] P. Popelier. Atoms in Molecules: An Introduction. Prentice Hall, Harlow, U.K, 2000.
- [4] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton.
- [5] Merad Boudia Ismet. Analyse topologique de la densité électronique pour le calcul des propriétés locales : une étude ab- initio.
- [6] W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, and B. Segall. Phys. Stat. Sol B B, 202 (1997).
- [7] Guedda Hayat. Étude ab-initio de l'effet de la pression hydrostatique et non hydrostatique sur un composé cristallin : simulation du mécanisme de la transition de phase. Thèse université de Tlemcen.
- [8] A. D. Becke et K. E. Edgecombe. 1990. The Journal of chemical physics. 92. P. 5397-5403.
- [9] Mohamed Amaouch. Applications des approches topologiques ELF et QTAIM dans un contexte quasirelativiste à 2 composantes. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, 2016. Français.
- [10] E. Matito et al. 2006. The Journal of chemical physics. 125. P. 024301.
- [11] A. D. Becke. 1988. The Journal of chemical physics. 88. P. 1053-1062.
- [12] B. Silvi et A. Savin. 1994. Nature. 371. P. 683-686.
- [13] A. Savin, B. Silvi et F. Coionna. 1996. Canadian journal of chemistry. 74. P. 1088-1096.
- [14] J. Pilme et J.-P. Piquemal. 2008. Journal of computational chemistry. 29. P. 1440-1449.
- [15] Israelachvili, J. Intermolecular & Surfaces Forces, San Diego, Academic Press, 1992.
- [16] Granger, P. Panorama des liaisons chimiques, Paris, Elsevier-Masson, 1997.
- [17] Gerschel, A. Liaisons intermoléculaires – Les forces en jeu dans la matière condensée, Paris, InterEditions/CNRS Editions, 1995.
- [18] Vanessa Riffet. Interactions non-covalentes et propriétés physico-chimiques de petits systèmes biologiques : approches théoriques. Chimie. Ecole polytechnique, 2014. Français.
- [19] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang,

W. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6498-6506.

[20] Contreras-García, J.; Yang, W. J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12983-12990.

[21] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W. J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 625-632.

[22] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnan, Journal Applied Physics.46 ,(1975) 2774.

# Chapitre 3

## RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### Introduction

Afin de décrire le mécanisme de réglage du Gap par le biais d'une contrainte uni-axiale sur une structure bidimensionnelle de carbure de silicium (SiC-2D), on a commencé par une analyse basée sur la fonction de localisation d'électron (ELF). Cette technique concerne les régions de l'espace définies à partir d'une probabilité conditionnelle de présence d'une paire d'électrons. Par conséquent elle caractérise uniquement les zones d'espaces autour de liaisons. Suivant le comportement covalent du SiC, cette liaison reste légèrement sensible à la déformation. Pour cette raison et afin d'établir une interprétation très adaptée à l'effet de la contrainte sur les propriétés physiques et électroniques de notre structure et plus particulièrement l'évolution de la largeur de la bande interdite du SiC-2D contraint, on a utilisé une autre approche plus performante, essentiellement basée sur l'analyse des interactions non-covalentes (NCI).

Notre contribution détaillée dans ce chapitre consiste en premier lieu à analyser l'évolution des propriétés structurales d'une monocouche du SiC-2D en nid d'abeilles sous l'action d'une contrainte uni-axiale appliquée en deux différentes directions. En deuxième lieu, avoir une interprétation approfondie de l'évolution de la largeur du Gap du SiC contraint dans son état planaire en fonction de toutes les contributions covalentes et non covalentes générées dans l'espace interatomique. Les moyens d'analyse exploités sont purement quantiques, basés sur la fonction d'onde électronique, et plus particulièrement la

---

fonction de localisation d'électron (ELF), ainsi que le gradient réduit de la densité de charge électronique (RDG).

## 1. Détails et modèles de calcul

Notre étude présente une analyse de l'effet de la contrainte uni-axiale sur :

- Le comportement des propriétés structurelles du système.
- L'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction du taux de déformation.
- L'état de la fonction de localisation ELF aux niveaux des liaisons suivant le comportement disynaptiques des bassins aux points critiques BCP.
- Le comportement de l'ensemble des interactions non-covalentes associées à chaque contrainte.

L'énergie totale de notre configuration SiC-2D est définie sur la base de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1] intégrée dans (SIESTA) (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), où les équations de Kohn-Sham [2] sont résolues tout en développant les fonctions d'onde électronique de valence dans un ensemble d'orbitales atomiques. L'utilisation des pseudopotentiels définis par Trouiller-Martins [3] en DFT, permet de décrire le potentiel effectif associé à chaque électron de valence sans introduire le cœur. Dans les présents calculs, les orbitales 2s et 2p des atomes de carbone et de silicium ont été explicitement incluses dans la bande de valence et leurs fonctions d'onde ont été décrites par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques polarisées à double Zeta. Nos fonctions de base ont une plage finie correspondant à un déplacement d'énergie de 0.01 Ry. Ceci a été établi en appliquant un potentiel de confinement, qui est décrit par Junquera et al. [4], ce qui permet de compenser les instabilités dans le processus de relaxation structurelle. Les potentiels d'échanges et de corrélations ont été traités dans l'approximation de gradient généralisée (GGA) [1], basé sur la fonction de Perdew Burke Ernzerhof (PBE) [5]. Une partie du chevauchement et des intégrales hamiltoniennes ont été évaluées dans l'espace réel sur des grilles dont la finesse correspond à la coupure (mesh cut-off) de 500 Ry. La zone de Brillouin a été échantillonnée en utilisant des grilles Monkhorst-Pack

$1 \times 8 \times 8$  [6]. Les optimisations structurelles sont obtenues en utilisant l'algorithme (GGA), les structures d'équilibre sont établies lorsque les forces et les contraintes sont bien inférieures à  $0.01 \text{ eV/\AA}$  et  $0.05 \text{ GPa}$ , respectivement. La correction de la dispersion est également prise en compte suite à l'approximation de Grimme (D2) [7]. Finalement l'énergie totale de l'état fondamentale est estimée à  $E_0 = -8711.023863 \text{ eV}$  (état de référence).

## 2. Propriétés de la super cellule du SiC-2D à l'état fondamental

### 2.1. Propriétés géométriques et structurelles

La structure bidimensionnelle simulée dans cette contribution est modélisée par une super cellule de 60 atomes arrangés en nid d'abeille sur un plan (yz)[8] (figure 3.1).

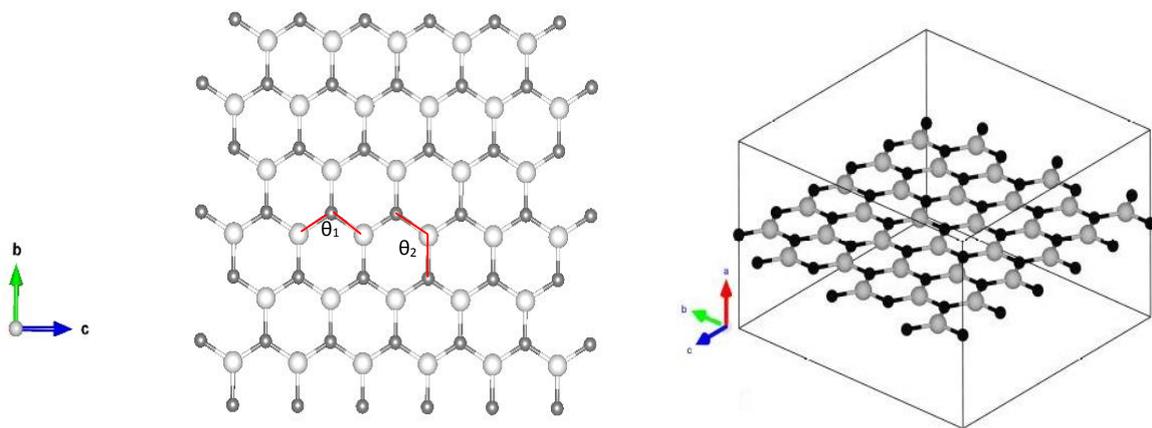


Figure 3.1. Super cellule du SiC-2D simulée en forme de nid d'abeille, (l'atome de Silicium est en gris, celle du carbone est en noir)

Les techniques *ab-initio* sont généralement adaptées aux structures 3D d'un cristal ou d'une molécule, pour cette raison et afin d'exploiter ces codes dans le domaine bidimensionnel, un vide (Vacuum) de  $10 \text{ \AA}$  perpendiculaire au plan d'arrangement atomique est ajouté comme troisième dimension (l'axe x). La configuration ainsi optimisée est de dimensions ( $10 \text{ \AA} \times 16.18 \text{ \AA} \times 15.57 \text{ \AA}$ ). On peut définir aussi deux angles de liaisons  $\theta_1$  et  $\theta_2$  qui sont identiques à l'état fondamental ( $\theta_1 = \theta_2 = 120^\circ$ ), ces deux paramètres sont très

influencés par la contrainte appliquée, et ils sont utiles pour la description ainsi que l'analyse du processus de la modulation du Gap.

Notre structure présente une forme en nid d'abeilles avec des vecteurs de bases  $a_1$  et  $a_2$  [9] :

$$a_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3) \quad (3.1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3) \quad (3.2)$$

Le paramètre de maille est de  $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3} a \approx 3.09 \text{ \AA}$ . On définit les vecteurs qui relient un atome A avec ses trois plus proches voisins (atomes B) par :

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad (3.3)$$

$$\delta_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1) \quad (3.4)$$

$$\delta_3 = a(0, -1) \quad (3.5)$$

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base sont :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 1) \quad (3.6)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1) \quad (3.7)$$

Contrairement au diamant, les liaisons covalentes entre les atomes Si et C sont hybridées  $sp^2$  et orientées dans le même plan. Les liaisons  $2p_x$  restantes sont alors perpendiculaires au plan YZ et sont à demi remplies avec les électrons restants. La faible répartition spatiale des orbitales  $2p_x$  hors du plan permet de rapprocher les plans de ces deux composés à une distance où les forces de Van der Waals sont dominantes par rapport aux liaisons covalentes. Ainsi, les forces qui rendent possible l'empilement des couches permettent leurs exfoliations.

## 2.2. Structure de bande et énergie totale du système

Pour étudier les propriétés électroniques de notre système sous contraintes, il est nécessaire d'exploiter l'aspect énergétique de référence à partir de la structure de bandes électroniques. Pour représenter le spectre énergétique du composé SiC-2D on utilise un

réseau de bravais hexagonal avec un motif de deux atomes, le Si et le C par maille élémentaire. On peut dire aussi que nos deux composés sont constitués de deux sous-réseaux hexagonaux A et B.

Les vecteurs définissant la première zone de Brillouin hexagonale sont représentés sur la figure 3.2. On peut distinguer les points de haute symétrie,  $K$  et  $K'$  et  $M$  aux coins de la première zone de Brillouin [9].

$$|\Gamma K| = |\Gamma K'| = \frac{4\pi}{(3\sqrt{3}a)} \quad (3.8)$$

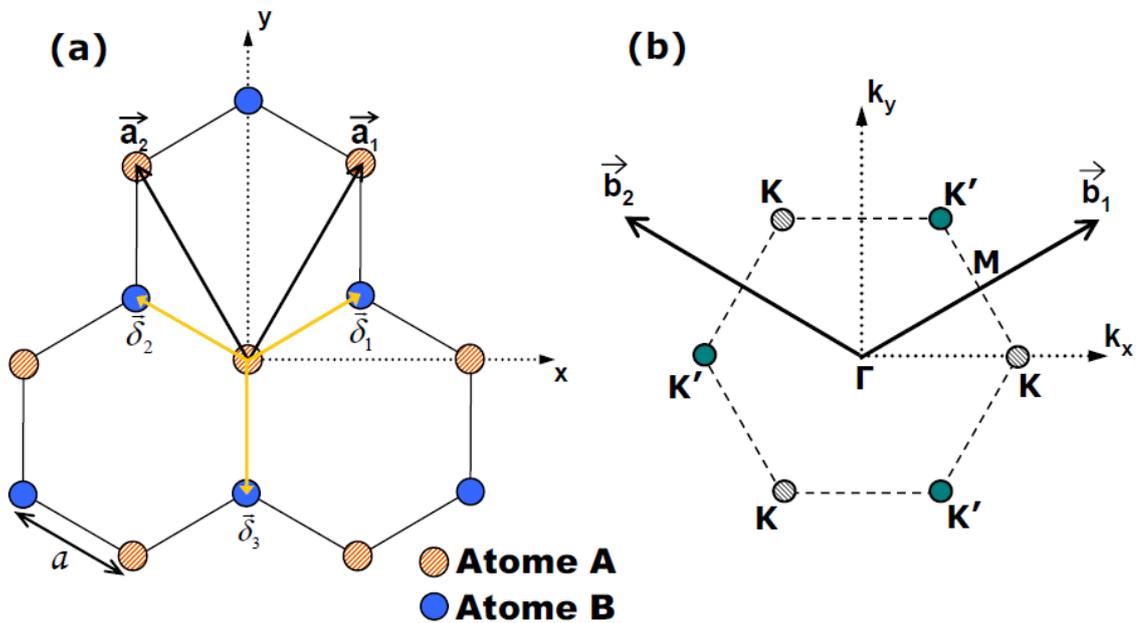


Figure 3.2. Réseau de Bravais (a) et première zone de Brillouin (b) du SiC-2D.

L'hybridation  $sp^2$ , va mixer les orbitales atomiques dans une nouvelle base avec trois orbitales hybrides  $sp^2$  et une orbitale  $2p_x$  orthogonale aux trois premières. Les orbitales  $sp^2$  vont ainsi former trois bandes  $\sigma$  liantes et trois anti-liantes  $\sigma^*$  tandis que les orbitales  $2p_x$  vont donner une bande  $\pi$  liantes et une bande  $\pi^*$  anti-liantes.

Le système 2D étudié se caractérise par une largeur de bande interdite de 2.23 eV (figure 3.3). Cette valeur est à base de l'approximation GGA en théorie de la fonctionnelle de la densité de charge DFT. Le calcul ainsi réalisé est établie par le code (SIESTA) (Spanish

Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [10]. La valeur du Gap obtenue est très proche à celle de l'expérience qui est de 2.50 eV [11].

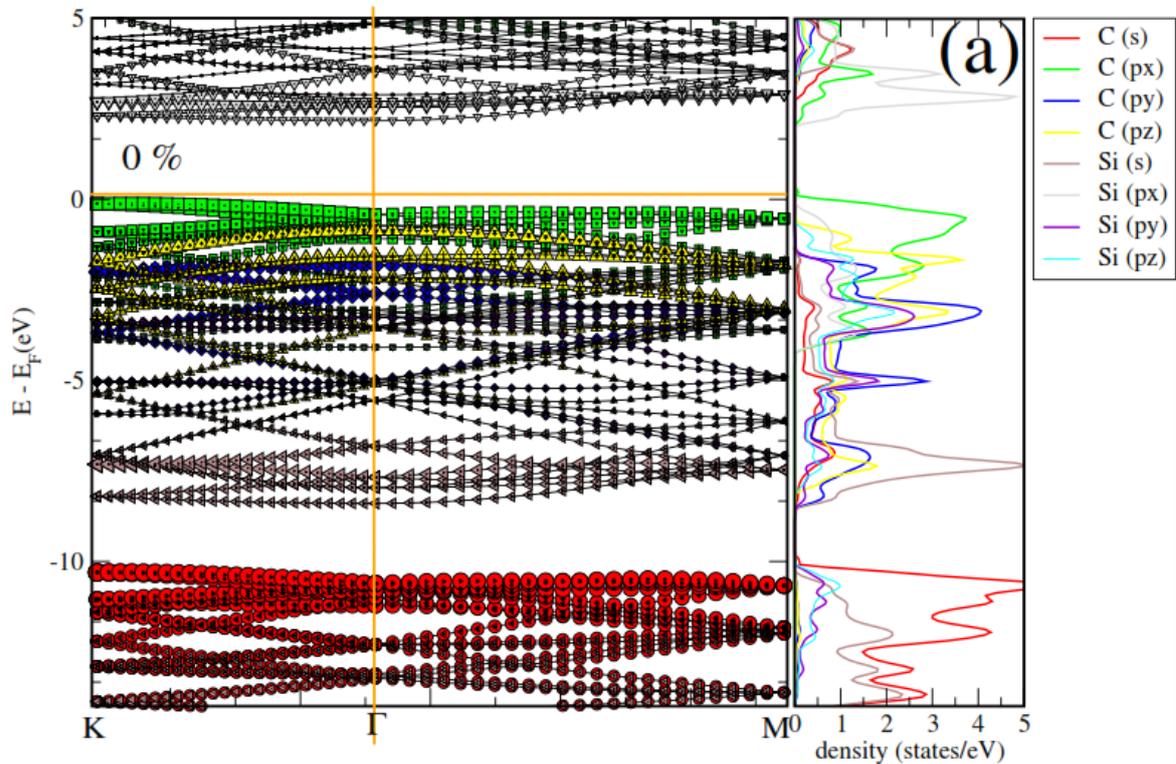


Figure 3.3. Structure de bande d'énergie et de densité d'état (DOS) du SiC-2D

### 3. Analyse de l'effet de la contrainte uni-axiale sur le comportement de la structure SiC-2D

Dans cette partie, nous avons commencé en premier lieu par l'évaluation de l'état élastique ainsi que géométrique du SiC-2D suivant un ordre croissant de la valeur de contrainte uni-axiale  $\sigma$ , et dans une plage allant de 0 :40 GPa. Cette contrainte est appliquée suivant deux directions orthogonales : la première est selon l'axe z (direction  $\vec{c}$ ) appelée déformation en Zigzag, et la deuxième selon l'axe y (direction  $\vec{b}$ ), appelée déformation en Armchair [12,13]. Le signe de la contrainte est soit positif dans le cas d'une traction (extension), soit négatif pour indiquer une compression (figure 3.4).

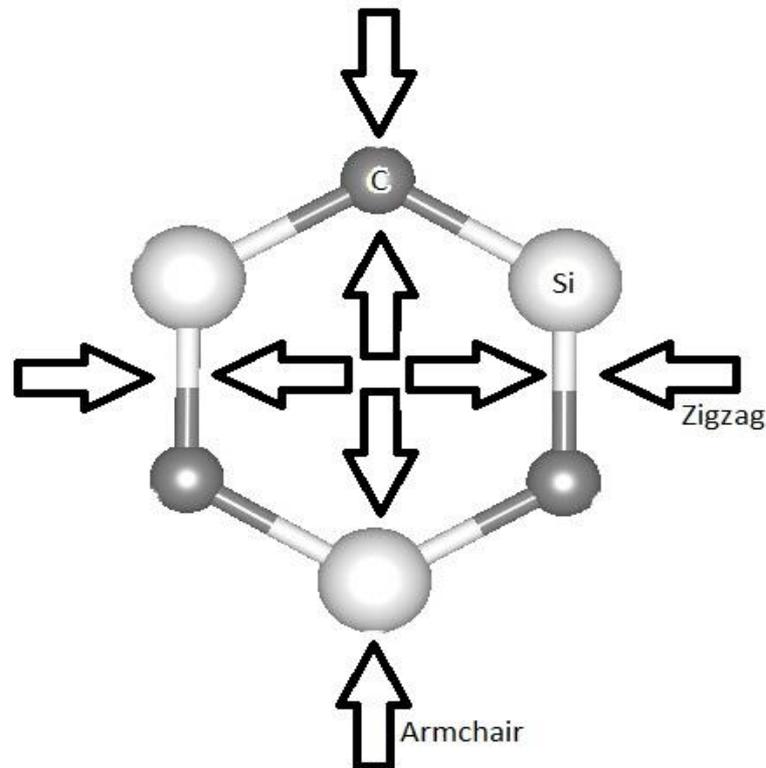


Figure 3.4. Contrainte uni-axiale selon les deux directions Zigzag et Armchair

### 3.1. Propriétés structurales et élastiques à l'état forcé

Suivant un pas d'incrément de  $2 \text{ GPa}$  de  $\sigma$ , en traction et en compression, et pour les deux directions choisies, on a mesuré les taux de déformations  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$ , les angles de liaisons associées  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , ainsi que le coefficient de poisson ( $\nu$ ).

L'idée de base derrière cet ensemble de mesure, est d'un côté de pouvoir caractériser l'évolution des paramètres géométriques de notre super cellule, ainsi de contrôler son domaine d'élasticité. D'un autre côté d'assurer la préservation de son état bidimensionnel (planaire) contraint sans avoir des ondulations (bukling) possibles. Le tableau 3.1 regroupe toutes les grandeurs obtenues pour deux plages de variations de  $\sigma$ .

ZIGZAG				ARMCHAIR			
$\sigma$ (GPa)	$\varepsilon$	$\theta_1$ (°)	$\theta_2$ (°)	$\sigma$ (GPa)	$\varepsilon$	$\theta_1$ (°)	$\theta_2$ (°)
-37	-0,16871	99,7151	130,1421	-20	-0,1294	137,4416	111,2791
-36	-0,16543	100,1425	129,929	-18	-0,1134	134,8567	112,5728
-34	-0,15855	101,024	129,4878	-16	-0,0991	132,6583	113,6692
-32	-0,15156	101,9195	129,0404	-14	-0,0858	130,7044	114,6465
-30	-0,14402	102,8859	128,5569	-12	-0,0731	128,9047	115,5457
-28	-0,13656	103,8398	128,0802	-10	-0,0607	127,226	116,3845
-26	-0,12869	104,8451	127,5769	-8	-0,0485	125,6454	117,1758
-24	-0,12056	105,8723	127,0654	-6	-0,0364	124,131	117,9335
-22	-0,11218	106,9252	126,5362	-4	-0,0245	122,7074	118,6447
-20	-0,10356	107,9892	126,0055	-2	-0,0124	121,3293	119,3376
-18	-0,09465	109,0872	125,4569	0	0	119,9986	120,0007
-16	-0,08546	110,2121	124,8937	2	0,01215	118,7406	120,6281
-14	-0,07589	111,3753	124,3122	4	0,02498	117,5064	121,2432
-12	-0,06626	112,5272	123,7368	6	0,03833	116,3216	121,8365
-10	-0,05608	113,7248	123,1368	8	0,05213	115,2225	122,3872
-8	-0,04576	114,9296	122,536	10	0,06726	114,133	122,9349
-6	-0,03495	116,1812	121,9088	12	0,08338	113,0825	123,4618
-4	-0,02378	117,4409	121,2781	14	0,10121	112,0955	123,9475
-2	-0,0122	118,708	120,6438	16	0,1226	111,2013	124,3965
0	0	119,9986	120,0007	18	0,15125	110,5027	124,7496
2	0,01242	121,3053	119,3494				
4	0,02564	122,626	118,6867				
6	0,03961	123,9494	118,0247				
8	0,05468	125,3059	117,3467				
10	0,07123	126,6864	116,6568				
12	0,08906	128,0834	115,9583				
14	0,10893	129,5395	115,2303				
16	0,13191	131,1067	114,4466				
18	0,16057	132,8134	113,5933				

Tableau 3.1. Représentation des variations de contraintes( $\sigma$ ), déformations( $\varepsilon$ ) et angles de liaisons ( $\theta_1, \theta_2$ )

Les déformations  $\varepsilon_y, \varepsilon_z$  sont calculées par rapport aux dimensions (largeur ( $b_0$ ), longueur ( $c_0$ )) de l'état fondamental (non contraint) de la super cellule SiC-2D, comme suite :

$$\varepsilon_y = \frac{b-b_0}{b_0} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_z = \frac{c-c_0}{c_0} \quad (3.10)$$

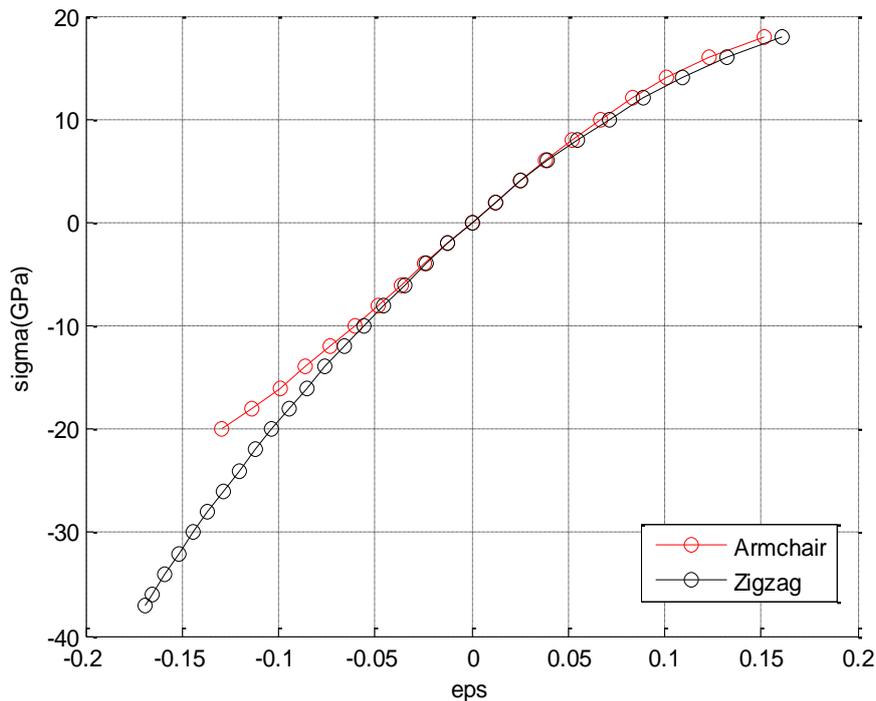


Figure 3.5. Caractéristique contrainte - déformation en Zigzag et en Armchair

La figure 3.5 montre que la caractéristique du domaine linéaire d'élasticité est assuré en traction et en compression suivant les deux directions de  $\sigma$ .

La plage de variation qui assure l'état élastique en traction pour les deux directions est de 0:18 *GPa*. Par contre en compression et particulièrement en direction Zigzag la contrainte peut atteindre 37 *GPa*. Cette valeur est meilleure par rapport à celle obtenue en compression dans la direction Armchair, qui est limité à 20 *GPa*. Ce résultat, montre que la structure SiC-2D est très utile en Zigzag qu'en Armchair.

Les déformations longitudinales ainsi que transversales sont à l'origine des variations des angles de liaisons ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ) selon les deux directions d'analyse (figure 3.6). Les valeurs de ces angles ont été déterminées à partir des positions atomiques du composé contraint.

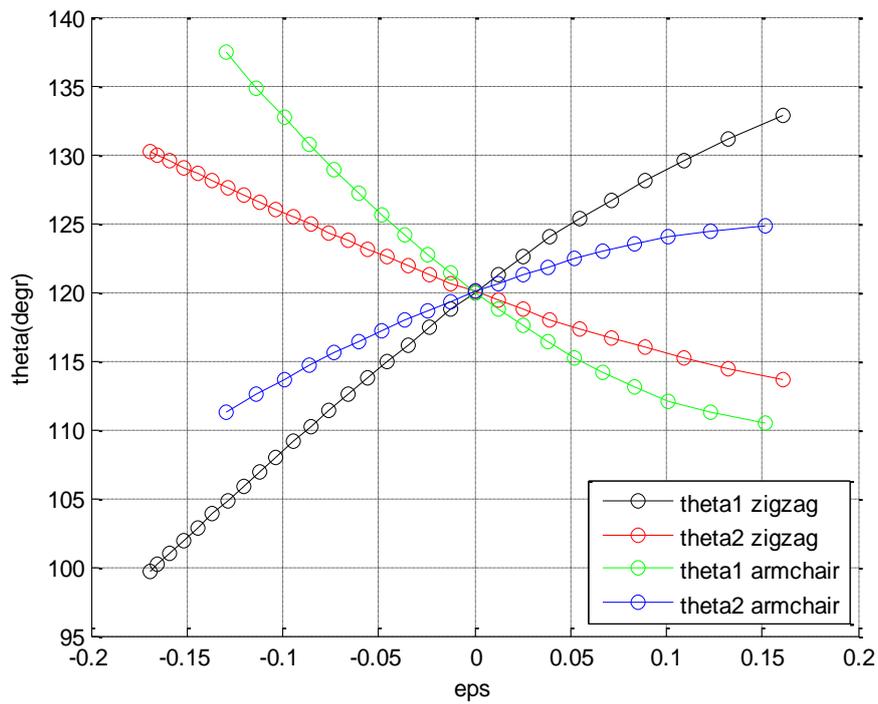


Figure 3.6. Evolutions des angles de liaisons du SiC-2D en fonction de la déformation  $\epsilon$

La figure 3.6 montre que quelle que soit les directions de la contrainte en compression ou en traction, les variations de l'angle de liaison longitudinale (selon c) est toujours en opposition avec celles appliquées en transversale (selon b). Autrement dit, une augmentation de  $\theta_2$  sera toujours compensée par une diminution de  $\theta_1$ , (figure 3.7).



Figure 3.7. Illustration de la variation de  $\theta_1$  et  $\theta_2$  en compression

Afin de compléter la caractérisation de notre structure, il est important de déterminer le rapport entre la variation transversale et longitudinale, en utilisant le coefficient de poisson ( $\nu$ ) [14]. L'intérêt de ce paramètre est de pouvoir évaluer l'aspect bidimensionnel de la structure. Il présente par définition le rapport de rétrécissement transversal et l'allongement longitudinal de la monocouche 2D. Dans le cadre de notre étude, deux situations sont possibles : la première, est le mode Zigzag dont on s'intéresse à décrire le rétrécissement ( $b-b_0$ ) par rapport à l'allongement ( $c-c_0$ ). La deuxième, en direction Armchair, évalué par le rapport entre le rétrécissement ( $c-c_0$ ) et l'allongement ( $b-b_0$ ). Le coefficient de poisson  $\nu$  est alors calculé suivant deux expressions :

$$\nu_y = \frac{c-c_0}{b-b_0} \quad (3.11)$$

$$\nu_z = \frac{b-b_0}{c-c_0} \quad (3.12)$$

Les résultats ainsi obtenus sont représentés par l'allure de la figure 3.8.

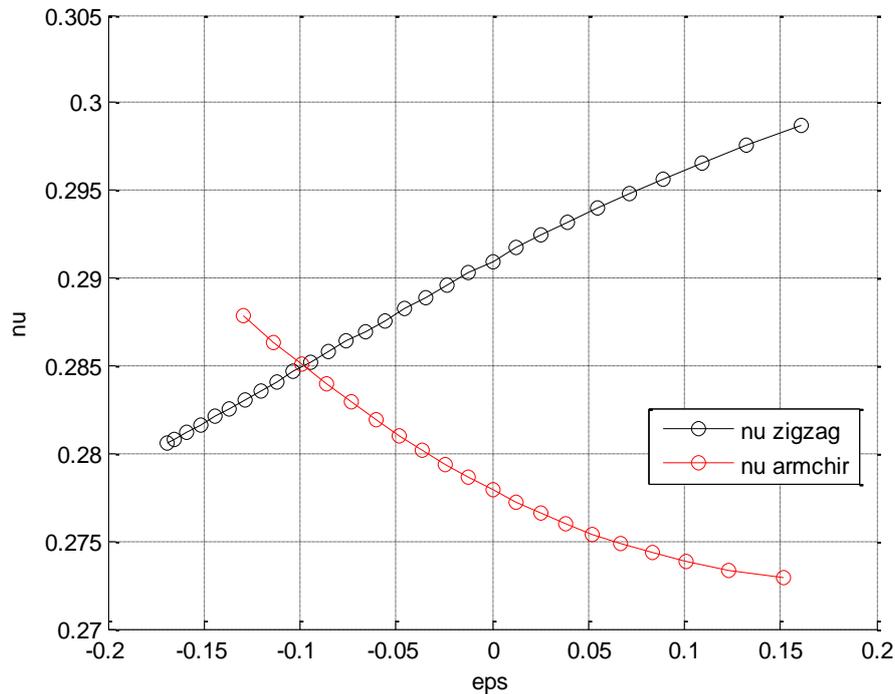


Figure 3.8. Allure du coefficient de poisson en fonction de la déformation  $\epsilon$

Cette allure montre que coefficient de poisson est très peu influencer par la déformation. Cette légère variation est autour d'une valeur moyenne approximative de

0.285 (proche d'une valeur de référence de 0.29 [15]). Par conséquent, cette corrélation permanente en régime forcé entre les variations longitudinales et transversales de la monocouche SiC-2D présente un indice significatif de la préservation de l'état planaire (bidimensionnel) non ondulé (no buckled) du SiC-2D.

### 3.2. Structures de bande et propriétés énergétiques du SiC-2D contraint

La première partie de cette analyse a été consacrée à l'étude comparative entre l'énergie totale du système contraint en direction Zigzag, et celle en direction Armchair. Tous les calculs ainsi effectués sont représentés par rapport à une référence, qui est l'énergie totale de l'état fondamental ( $E_0 = -8711.023863$  eV) de la monocouche SiC-2D (figure 3.9).

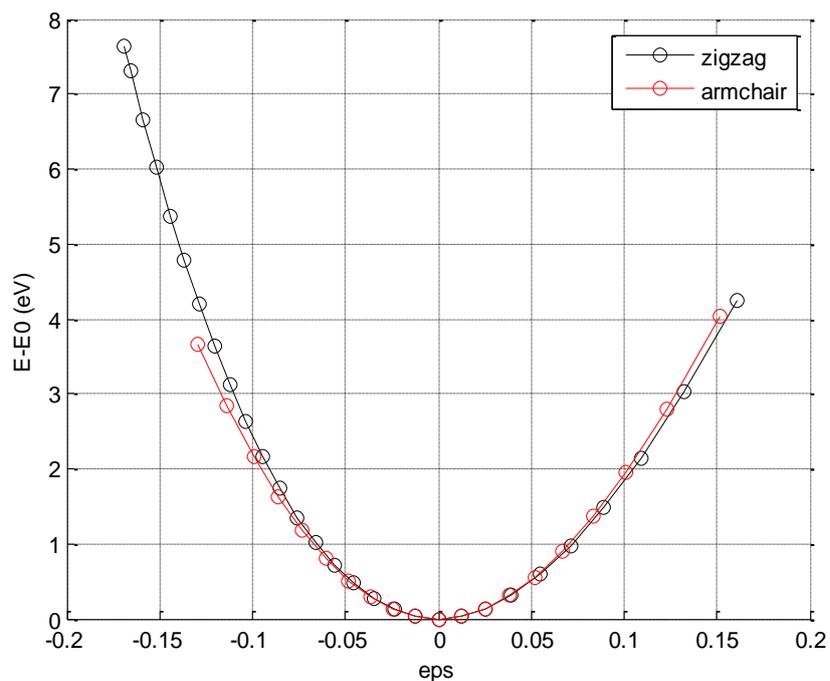


Figure 3.9. Courbe d'énergie totale  $E-E_0$  en fonction de la déformation

Cette caractéristique montre que la structure du SiC bidimensionnelle forcée se comporte de la même façon pour les deux directions, c'est-à-dire, que pour une plage de variation de -37 à 18 GPa en Zigzag ainsi que de -20 à 18 GPa en Armchair, les deux courbes d'énergies se superposent. Par conséquent toutes les phases obtenues correspondent à des états métastables.

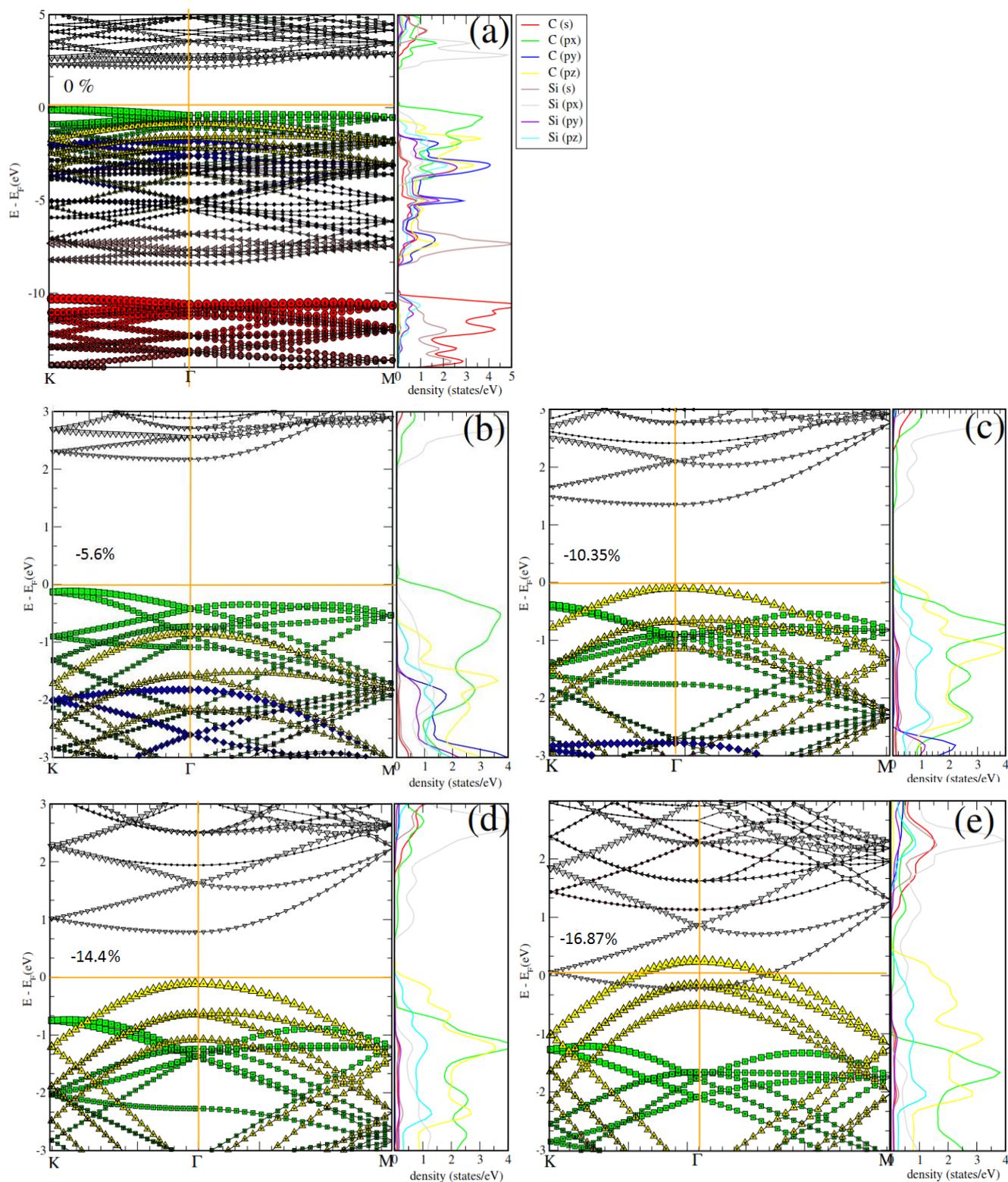


Figure 3.10. Structures de bandes, densités d'états (DOS) du SiC-2D dans son état (a) fondamental, et (b-e) contraint (-5.6%, -10.35%, -14.40% et -16.87%), Les bandes sont colorées pour distinguer les contributions d'orbitales des atomes de silicium et de carbone.

Dans le but d'analyser le mécanisme de modulation de la largeur bande interdite du SiC-2D, on a tracé la structure de bande d'énergie pour chaque phase métastable, voir (Figure 3.10). Le Gap ainsi calculé est affecté par une sous-estimation d'environ 0.27 eV, cela est justifié par l'utilisation de l'algorithme GGA (l'approximation du gradient généralisé) en DFT intégré en code SIESTA. Des sous-estimations en calcul théorique de la bande interdite analogue ont été rapportées dans la littérature par rapport à d'autres composés semi-conducteurs [16].

Il est clair que d'après la Figure 3.11, que seule la compression en Zigzag favorise la métallisation (fermeture du gap), contrairement à la direction Armchair. Pour cette raison le reste de notre analyse sera focalisée sur la première direction.

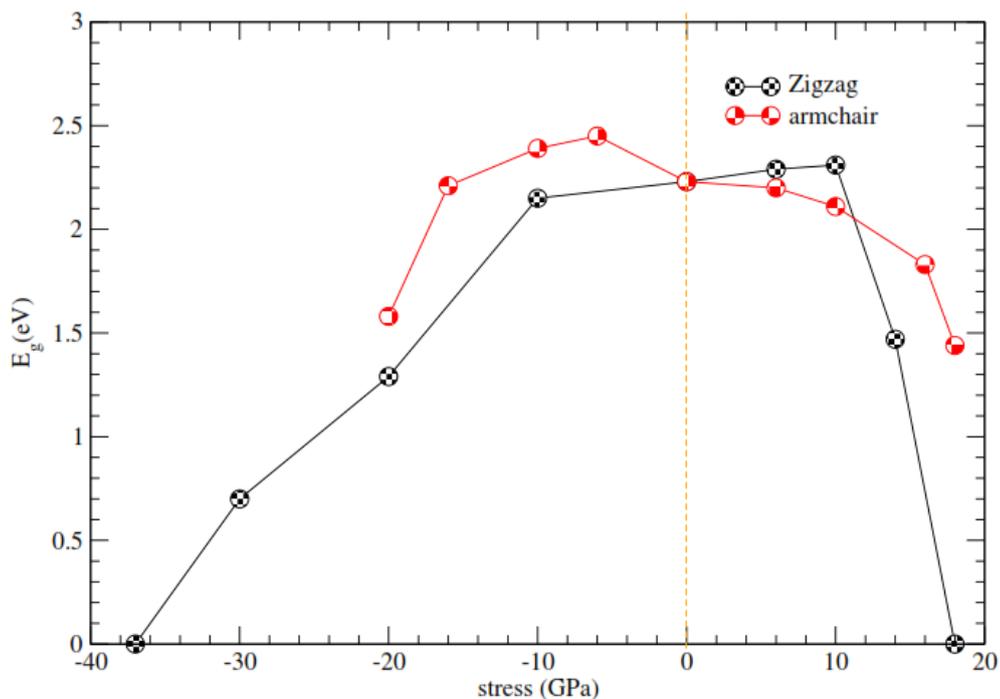


Figure 3.11. Evolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la contrainte

Les taux de déformations sélectionnés pour montrer l'évolution de la bande interdite de la structures forcée sont respectivement : -5.6%, -10.35%, -14.40% et -16.87%, (figures 5.10 b, c, d, e). Le Gap de référence de la structure à l'état fondamental est représenté en figure 3.10 a. Il est initialement indirecte, cependant, il devient direct à partir d'une déformation égale à -10 %, cet état est observé au niveau du point  $\Gamma$  de plus haute symétrie

---

en valence et en conduction. Une seconde transition électronique est observée à des régimes de déformation inférieurs à -16,87% où le composé SiC-2D change son comportement semi-conducteur pour atteindre un état métallique (figure 3.10 e).

On observe que les orbitales énergétiques sont très influencées par la déformation en direction (c), ce qui favorise une dégénérescence des états énergétiques [17]. En l'absence de contrainte, les orbitales C(px) contribuent principalement au niveau de Fermi, et, ils s'éloignent progressivement de ce niveau en raison d'une augmentation progressive de la déformation. Au contraire, les orbitales C(pz) se rapprochent en continu vers le niveau de Fermi. D'autre part, la bande d'énergie la plus basse en conduction est prédominante par les orbitales Si(pz). Par conséquent, le rétrécissement de la bande interdite est principalement lié à la contribution des orbitales C(pz).

Sur la base de cette analyse, et dans un cadre comparatif, on peut dire que le rétrécissement du Gap du SiC bidimensionnelle nécessite une contrainte uni-axiale inférieure à celle demandée par le polymorphe 3C-SiC dans son état du bulk [18].

#### 4. Analyse ELF du SiC-2D contraint

Afin d'approfondir l'étude des propriétés électroniques à l'échelle microscopique ; on a commencé par la fonction de localisation d'électron ELF. Cette fonction qui est très adaptée à la caractérisation des propriétés électroniques locales autour de liaisons nous a permis d'avoir Les bassins disynaptiques Si-C comme le montre la figure 3.12.

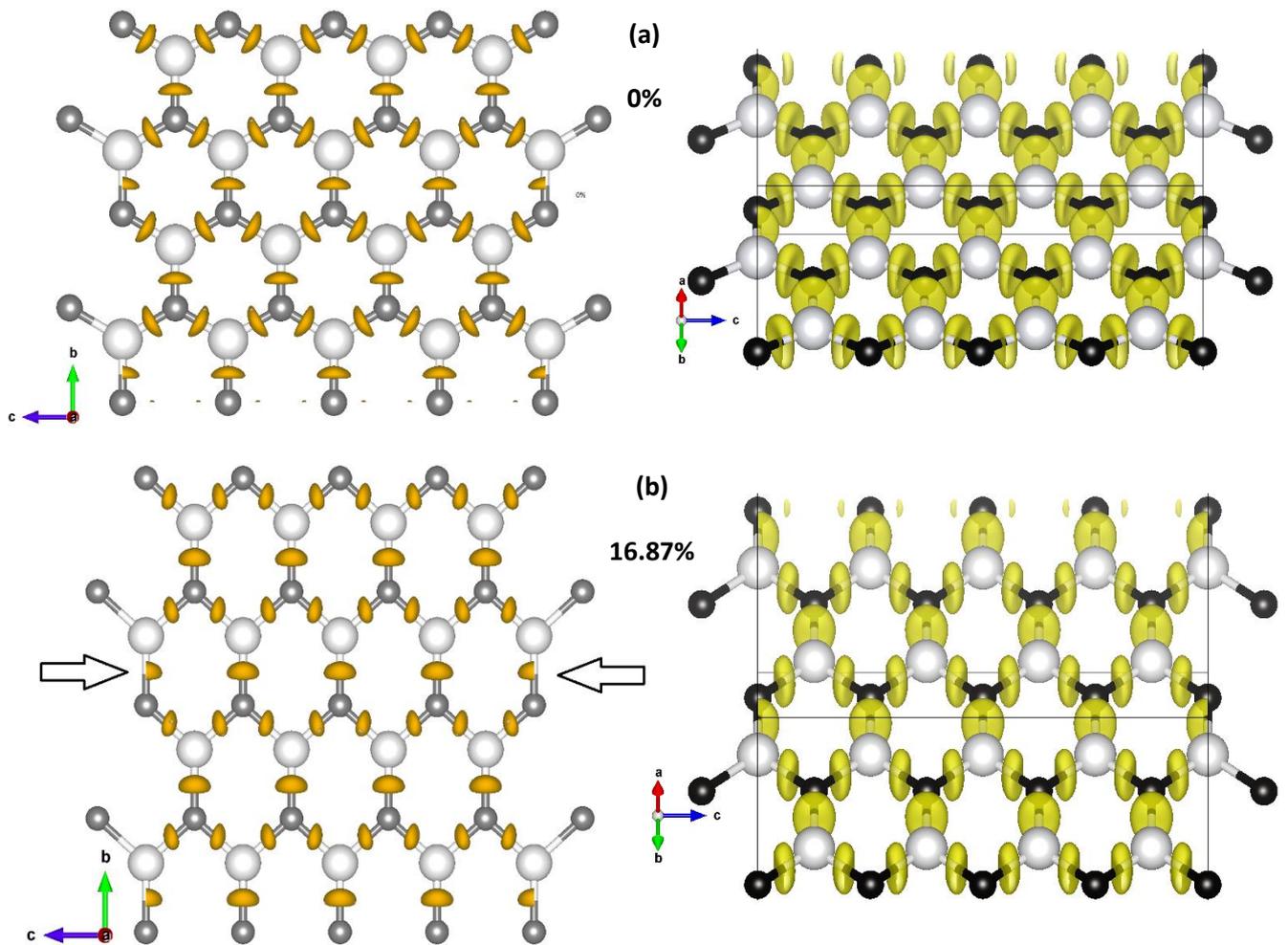


Figure 3.12. Bassins disynaptiques (Si-C) calculés par ELF, (a) SiC-2D à l'état fondamental et (b) contraint à -16,87%. Les sphères blanches et gris foncé correspondent respectivement aux atomes de Si et C.

Le bassin (Si-C) reste insensible à l'effet de la compression bien que sa forme change légèrement. En fait, ce phénomène a été déjà observé pour le cas du 3C-SiC [18]. La variation de la forme du bassin est expliquée en termes de l'indice global de transfert de charge ( $C_t$ ) obtenu à partir d'une analyse AIM [19]. Les cristaux peuvent être classés comme ionique pour un  $C_t \cong 0.9$ , alors que les cristaux covalents présentent des valeurs autour de 0.3. Le composé SiC-2D ainsi étudié possède une valeur de  $C_t = 0.35$ . Cette valeur nous

permet de justifier le caractère covalent de la structure, de plus sa valeur augmente progressivement en fonction de la déformation et cela pour aller jusqu'à  $C_t=0.37$  qui correspond à la phase métallique. Cette légère augmentation d'ionicité induit des changements de forme du bassin autour de la liaison. Un autre descripteur topologique est la délocalisation (flatness) de la densité des électrons de valence ( $f$ ), ce paramètre est nul pour les systèmes non métalliques et proche de 1 pour les métaux [58]. Dans son état fondamental, le SiC-2D a une valeur de  $f = 0.15$  et augmente jusqu'à 0.18 à -16.87% de déformation. Finalement la variation des deux indicateurs ( $C_t$  et  $f$ ) est quantitativement faible, mais leur augmentation suggère la transition vers un comportement métallique.

## 5. Analyse des interactions non-covalentes du SiC-2D contraint par RDG

Une dernière analyse dans notre contribution consiste à décrire l'évolution de l'ensemble des interactions faibles et fortes dans la structure sous l'action d'une contrainte uni-axiale en direction Zigzag. La nature de chaque type d'interaction électrostatique est identifiée principalement par la valeur du gradient réduit de la densité de charge (RDG) dans chaque point de l'espace de la monocouche SiC-2D.

Dans son état de bulk (structure de référence), les isosurfaces NCI du SiC sont fortement influencées par la déformation, cet effet provoque un changement de l'ionicité du système, et par conséquent une transition électronique à différentes phases, allant de l'état semi-conducteur vers l'état métallique [18].

L'interprétation approfondie du mécanisme de réglage du Gap de notre structure, est illustré dans la figure 3.13. L'image de chaque interaction non-covalente est représentée sur le plan qui exprime le RDG en fonction de  $(\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2))$ .

Le moyen de calcul utilisé pour la détermination de ces domaines NCI est à base du code Critic [20]. Ce code exploite conjointement les valeurs propres de la Hessienne ainsi que le gradient  $\nabla\rho$  de la densité de charge électronique totale.

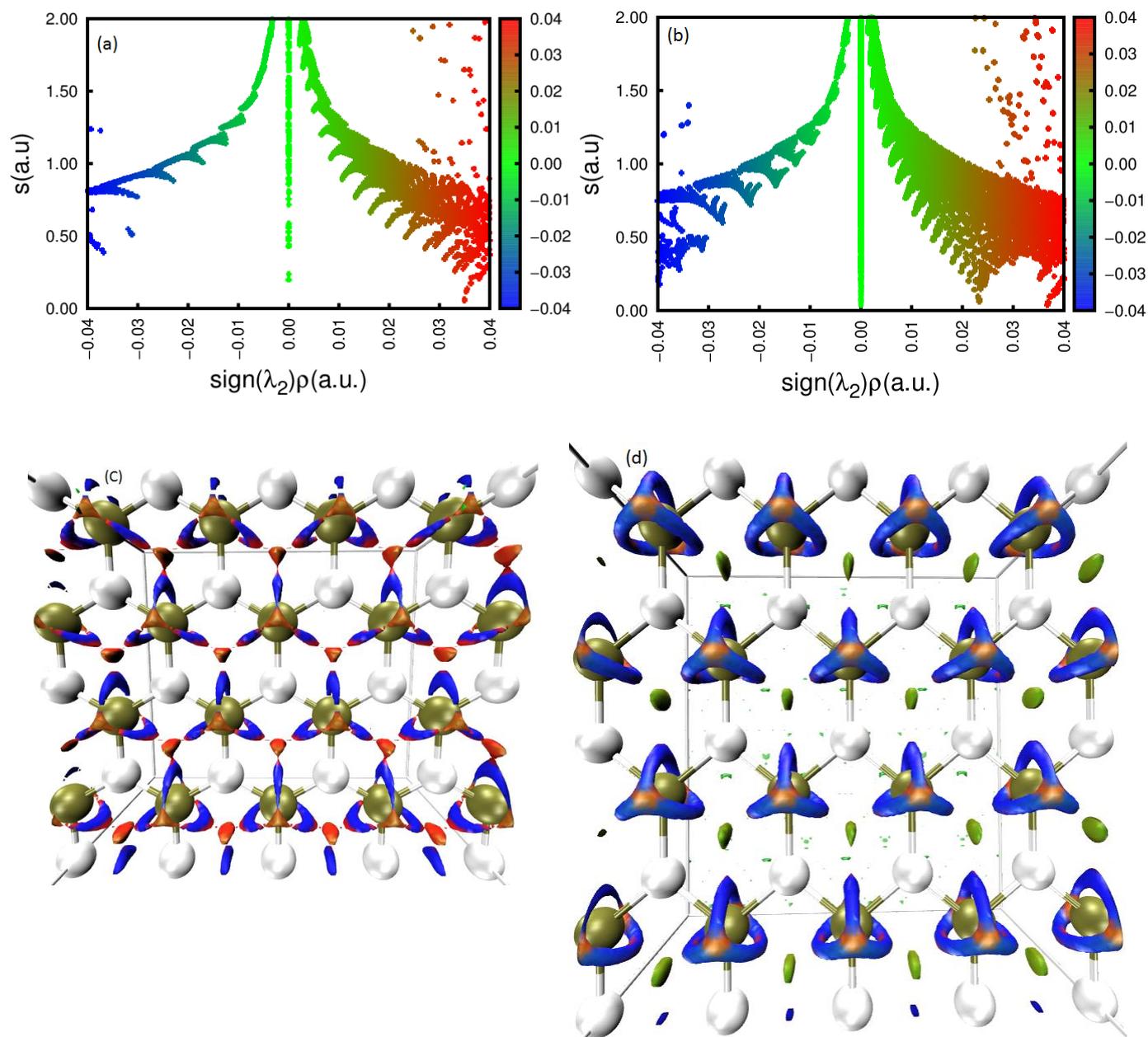


Figure 3.13. Analyse NCI du SiC-2D dans son état fondamental (a, c), contraint (b, d) à -16,87%, le RDG (ou  $S$ ) en fonction de  $(\rho \cdot \text{sign}(\lambda_2))$  est en (a) et (b), (c) et (d) représentent les isosurfaces NCI. Les sphères blanche et verte correspondent aux atomes de Si et C.

A l'état fondamental, la représentation NCI en figure 3.13a montre l'existence de toutes les interactions possibles quelle que soit faibles ou fortes. La zone bleue qui entoure l'atome de carbone représente les interactions stabilisantes (fortes) à caractère attractif, qui sont définies pour  $(\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2)) < 0$ . Tandis que la zone rouge représente les interactions déstabilisantes à caractère répulsif, pour lesquelles  $\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2) > 0$ . La zone verte quant à elle représente toutes les interactions de Van Der Waals à faibles densités.

Les pics infinis ( $RDG \rightarrow \infty$ ) indiquent les zones d'espaces de très faible valeur de  $\rho$ , qui est prédominante par rapport au gradient  $\nabla\rho$ . Par contre les pics à valeurs nulles ( $RDG \rightarrow 0$ ), caractérisent les points critiques RCP, BCP, CCP, situés dans les zones d'espaces dans lesquelles la densité de charge totale est stationnaire.

A l'état contraint en compression et en direction Zigzag, on peut constater que :

- La liaison covalente Si-C (BCP) située au voisinage de  $(\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2)) = -0.06 \text{ u.a}$  reste inchangée Figure 3.13 (a,b), c'est à dire que le caractère covalent de la super cellule n'est pas influencé par la déformation. De plus un taux de déformation de -16.87% provoque une génération de nouveaux points critiques caractérisés approximativement par  $(\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2)) = 0.024 \text{ u.a}$ , ces points nous permettent de conclure sans passer par la théorie AIM, que les bassins atomiques de densité autour de chaque noyau changent leurs topologies, et par conséquent ces changements influent considérablement sur l'ionicité du système qui passe de 35.4% à 36% de l'état libre à l'état contraint (-16.87%). Et suivant un ordre croissant du taux de déformation l'augmentation de l'ionicité du système, provoque une diminution du Gap.
- Les interactions attractives stabilisantes sont favorisées par la contrainte, les zones d'espaces concernées par cet effet sont situées dans l'intervalle  $[-0.04, -0.015] \text{ u.a}$ .
- L'excès des interactions déstabilisantes répulsives (zone rouges en figure 3.13d) engendré par la déformation, et situé au voisinage de 0.03 à 0.04 u.a dans la région positive de  $(\rho \cdot \text{signe}(\lambda_2))$ . Cet excès est compensé par l'apparition des contributions électrostatiques faibles (Van Der Waals), qui sont réparties entre -0.01 à 0.02 u.a. Cette compensation assure la stabilité de la monocouche forcée du SiC-2D en termes d'interactions non-covalentes.

La visualisation en 3D des interactions non-covalentes présentée précédemment est autour de l'atome de carbone. De la même façon on peut visualiser les interactions autour de l'atome de silicium comme le montre la figure 3.14 :

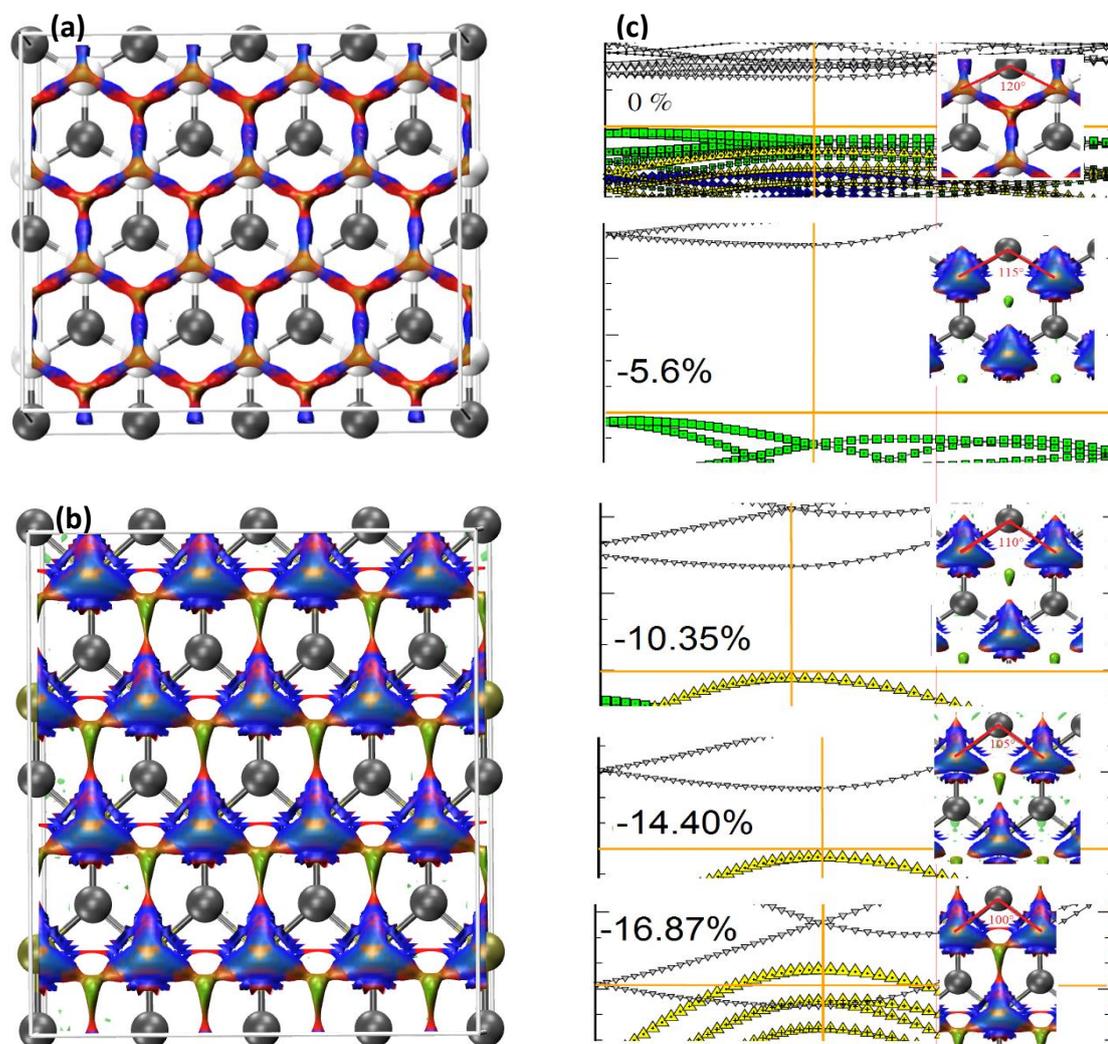


Figure 3.14. Interactions non-covalentes autour de l'atome de silicium, (a) état fondamental, (b) état contraint à -16,87% , (c) illustration de la variation du Gap en fonction de la contrainte.

Le comportement des interactions non covalentes autour de l'atome du silicium est similaire à celui du carbone, qui confirme la génération des interactions stabilisante (bleu), ainsi que la diminution des interactions répulsives (rouge). De plus les contributions de Van Der Waals (vert) sont très dominantes et réparties sur tout l'espace de la structure SiC-2D.

---

## Conclusion

D'après l'analyse de l'effet d'une contrainte non hydrostatique appliquée sur une monocouche de carbure de silicium, nous avons constaté suite à cette simulation que le domaine élastique, ainsi que l'état planaire du SiC-2D est assuré de 0 à 37 GPa en direction Zigzag. Dans cette plage de déformation, le système change son comportement électronique pour passer de l'état semi-conducteur vers l'état métallique. Cette transition de phase est justifiée par un changement de l'ionicité.

Le mécanisme de changement du Gap est fortement lié aux variations des interactions électrostatiques faibles et fortes. Le moyen d'analyse de ces interactions est à base du gradient réduit de la densité de charge totale (RDG), ce dernier permet d'avoir tous les domaines de localisation électroniques nécessaires pour décrire les contributions interatomiques. La nature de chaque type d'interaction peut être identifiée conjointement par la valeur de densité dans tous points de l'espace ainsi que son gradient. Le RDG est en général réparti dans une très grande plage de variation, allant de zéro jusqu'à l'infinie. Une valeur nulle du RDG signifie la présence d'une liaison covalente (Si-C), le reste de la plage est réservé à l'identification des contributions non-covalentes.

Cette interprétation approfondie du mécanisme de la modulation de la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur contraint, ouvre une nouvelle perspective d'amélioration des propriétés électroniques pour avoir une nouvelle génération de matériaux 2D.

---

## Bibliographie 4.

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [2] FM Bickelhaupt, EJ Baerends Kohn-sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Rev Comput Chem* 15, (2000) 1–86.
- [3] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2006.
- [4] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235111.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [7] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [8] H.C. Hsueh, G.Y. Guo, S.G. Louie, Excitonic effects in the optical properties of a SiC sheet and nanotubes, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 085404.
- [9] François Varchon. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. *Physique [physics]*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français.
- [10] J. M Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. SanchezPortal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2745–2779.
- [11] T. Susi, V. Skakalova, A. Mittelberger, P. Kotrusz, M. Hulman, T.J. Pennycook, C. Mangler, J. Kotakoski, J.C. Meyer, Computational insights and the observation of SiC nano grain assembly: towards 2D silicon carbide, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4399.
- [12] D.T. Nguyen, M.Q. Le, Mechanical properties of various two-dimensional silicon carbide sheets: an atomistic study, *Superlattices Microstruct.* 98 (2016) 102–115.
- [13] M.Q. Le, D.T. Nguyen, Atomistic simulations of pristine and defective hexagonal BN and SiC sheets under uniaxial tension, *Mater. Sci. Eng.: A* 615 (2014) 481–488.

- [14] B. Wang, J. Wu, X. Gu, H. Yin, Y. Wei, R. Yang, M. Dresselhaus, Stable planar singlelayer hexagonal silicene under tensile strain and its anomalous Poisson's ratio, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 081902.
- [15] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155453.
- [16] A. Morales-Garcia, R. Valero, F. Illas, An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 18862–18866.
- [17] X.H. Peng, S. Ganti, A. Alizahed, P. Sharma, S.K. Kumar, S.K. Nayak, Strain engineered photo luminescence of silicon nanoclusters, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 035339.
- [18] H.Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, R. Franco, M.A. Salvado, P. Pertierra, J.M. Recio, Computer simulations in 3C SiC under hydrostatic and non-hydrostatic stresses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8132–8139.
- [19] P. Mori-Sanchez, A.M. Pendas, V. A Luana, Classification of covalent, ionic and metallic solids based on the electron density, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721–17423.
- [20] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnar, *Journal Applied Physics*.46, (1975) 2774.

# CONCLUSION GENERALE

Pour avoir une idée approfondie sur le mécanisme de modulation de la largeur de la bande interdite (Gap) d'une structure bidimensionnelle (2D) à base du carbure de silicium sous l'action d'une contrainte non hydrostatique ; nous avons combiné le concept théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et un formalisme de traitement topologique de la densité de charge électronique, fondé sur la fonction de localisation d'électron (ELF) [2], ainsi que le gradient réduit de la densité de charge (RDG). L'objectif principal de cette étude est d'avoir une interprétation à l'échelle microscopique de l'évolution de toutes les entités chimiques, physiques, et électroniques dans une super cellule du SiC-2D en fonction du taux de déformation lié à une contrainte uni-axiale de compression appliquée selon deux directions, la première en Zigzag et la deuxième en Armchair [3,4].

Comme résultat, le Gap du SiC-2D est initialement indirecte, il change sa nature vers un état direct à partir d'un taux de compression d'environ -10.35% en direction Zigzag. La phase métallique de ce dispositif peut être obtenue pour un taux de compression d'environ -16.87%. Pour étudier ce phénomène, nous avons commencé par une analyse (ELF) [4] afin d'examiner l'évolution de la topologie ainsi de l'ionicité du bassin disynaptique autour de la liaison covalentes Si-C. Cette première analyse nous a confirmé que le caractère covalent de la super cellule n'est pas influencé par la déformation. Pour cette raison notre étude s'est orientée vers l'analyse des espaces entre liaisons à travers la technique de visualisation des interactions non covalentes (NCI) [5]. Dans cette seconde partie, on a remarqué que la contrainte favorise l'effet d'interactions attractives stabilisantes. En contrepartie, elle réduit l'effet déstabilisant (interactions répulsives (stériques)) dans la structure SiC-2D. La diminution des interactions répulsives sont compensées par l'apparition des interactions faibles (Van Der Waals) [6]. En fait. Dans la même voie, les structures de bandes d'énergie ainsi calculées montre que le Gap du SiC est très influencé par la déformation, ce phénomène permet de créer une nouvelle génération de dispositifs électroniques à base des semi-conducteurs 2D.

Comme perspective, La présente étude devrait aussi contribuer à comprendre les mécanismes de transformations dans d'autres matériaux sous l'effet de température, d'un champ électrique ou de substitution structurelle. Il sera aussi lucratif d'analyser l'effet des contraintes sur les systèmes en couches, comme les hétéro structures 2D.

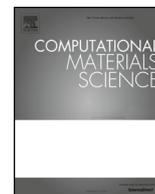
## Bibliographie 5.

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [2] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [3] D.T. Nguyen, M.Q. Le, Mechanical properties of various two-dimensional silicon carbide sheets: an atomistic study, *Superlattices Microstruct.* 98 (2016) 102–115.
- [4] M.Q. Le, D.T. Nguyen, Atomistic simulations of pristine and defective hexagonal BN and SiC sheets under uniaxial tension, *Mater. Sci. Eng.: A* 615 (2014) 481–488.
- [5] Vanessa Riffet. Interactions non-covalentes et propriétés physico-chimiques de petits systèmes biologiques : approches théoriques. *Chimie. Ecole polytechnique*, 2014. Français.
- [6] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013) 419–425.

# Publication

---

---



## Two-dimensional silicon carbide structure under uniaxial strains, electronic and bonding analysis

Salim Belarouci<sup>a,b</sup>, Tarik Ouahrani<sup>a,b,\*</sup>, Nadia Benabdallah<sup>a</sup>, Ángel Morales-García<sup>c</sup>,  
Imad Belabbas<sup>d</sup>

<sup>a</sup> École Supérieure en Sciences Appliquées, B. P. 165, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>c</sup> Departament de Ciència de Materials i Química Física Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>d</sup> Equipe de Cristallographie et de Simulation des Matériaux, Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Applied strain  
Band structure  
Bonding analysis  
Honeycomb 2D SiC nanosheet

### ABSTRACT

Based on Density Functional Theory (DFT) calculations, the narrowed band gap of two-dimensional (2D) SiC planar structure was investigated under uniaxial strains applied along the zigzag and armchair directions. 2D SiC structure exhibits an indirect band gap in its pristine state which undergoes towards direct band gap at  $-10.35\%$  compressive zigzag strain and vanishes below  $-16.87\%$  leading to its metallization. The unidirectional strain, applied along the zigzag direction, induces the closure of Si–C–Si bond angle bending from  $120^\circ$  to  $99^\circ$  promoting the increase of the ionic character of the disynaptic (Si–C) atomic basin while reducing the covalent character observed in the pristine structure as revealed by electron localization function (ELF). Additionally, the strain imposed along the zigzag direction, promotes the appearance of weak interactions in regions where there is no absence of strain by means of non-covalent interactions (NCI) index. These non-covalent interactions promote the stability of 2D SiC planar structure under strain regime as recently observed in its three dimensional counterpart (3C SiC). Our structural-electronic-bonding analysis shows that the band gap engineering can be monitored by unidirectional strain regime optimizing the narrowed band gap opening potential routes on the band gap engineering of 2D semiconductor materials with applications in the new generation of electronic devices.

### 1. Introduction

The great success of graphene has encouraged the fast development of novel two-dimensional (2D) materials, which have received considerable attention owing to their intriguing properties [1–5]. Focusing on the electronic properties, several 2D semiconductor materials have a direct finite band gap in their monolayer structure making them promising candidates for optoelectronic devices [6,7]. This family of 2D materials sustains strain regimes making their electronic properties particularly feasible to modulate by using engineering strain protocol [8]. The concept of engineering strain has been demonstrated mostly in transition-metal dichalcogenides (TMDs) compounds as a powerful technique for tuning physical and chemical properties [9,10]. The engineering strain properties of 2D materials also represent an engaging research area for the next-generation electronics. Nonetheless, such materials and research directions remain elusive for many other

applications of 2D materials [11,12].

For ranking 2D materials, two classes can be distinguished (i) inherently layered materials bounded by van der Waals interactions such as TMDs among others, and (ii) those with non-planar covalent bonding in their bulk form such as the remaining group-IV elements (Si, Ge, Sn and Pb) [13]. It should be noted that unlike graphene, silicene (Si) exhibits a chair-like distortion of the hexagonal rings, resulting in an out-of-plane corrugation. Although it exists a structural analogy between graphene and silicene, the greater covalent bonding leads to the  $sp^3$  hybridization (bulk phases) in silicon carbide (SiC) compounds. Bulk SiC has many exceptional physical properties such as high strength and high thermal conductivity. Thus, it is widely used in micro-electrochemical systems as well as in high-temperature, high-frequency and high-power electronic devices [14,15]. In contrast, less attention has been put on SiC based systems such as: monolayer of few-layers SiC [16] or on few carbon-rich SiC monolayers with particular

\* Corresponding author at: Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria.  
E-mail address: [tarik\\_ouahrani@yahoo.fr](mailto:tarik_ouahrani@yahoo.fr) (T. Ouahrani).

stoichiometry (see for example: SiC<sub>3</sub> [17], g-SiC<sub>2</sub> [18], pt-SiC<sub>3</sub> [19] and buckled tetragonal *t*-SiC [20]). Computational based studies have shown that monolayer SiC is a semiconductor material with a band gap around 4.86 eV (using ab initio many body calculations by using GW quasiparticle corrections [21]) and 2.5 eV (using generalized gradient approximation (GGA) [22]). Monolayer or few-layer 2D SiC can be depicted simply as silicene/graphene in which half the atoms are replaced by the chemically similar carbon/silicon atoms. Recently a comprehensive structural search on the 2D Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> sheet with  $0 < x < 1$  by using cluster expansion method together with density functional theory (DFT) calculations have revealed that the ground state structures of 2D Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> have high thermodynamic stability [23]. This study, described as a band gap engineering by composition analysis, reported Si<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> sheets with a rich variety of electronic properties depending on composition. On the other hand, atomic resolution scanning transmission electron microscopy observations have provided the first direct experimental finding over the existence of 2D SiC [24,16]. The ground state of 2D SiC was indeed completely planar with sp<sup>2</sup> hybridization of the Si–C bonds but, the large charge transfer from Si to C and the preference of Si for sp<sup>3</sup> hybridization renders the layer chemically reactive and unstable in bilayers. Additionally, structural predictions of 2D SiC recently reported have shown that the structure with composition Si:C = 1:1 with an alternately occupied hexagonal lattice is the only 2D structure found so far in the Si/C system that is thermodynamically stable with respect to decomposition into graphene and silicene [25].

Most experimental works conducted by moissanite anvil cell experiments [10] and first principles calculations showed that applying strain on mono-layer or bi-layer compounds yields in the most of cases: to an electronic transition to semi-metal of metallic phase. For example in [26] 1L-MoS<sub>2</sub> mono-layer has been investigated under different strain regimes and demonstrates that directional pressure clearly induces direct to indirect band-gap transition at 23 GPa, and a semiconductor-to-semi-metal one at 68 GPa. Additionally, Wang et al. [27] studied the WS<sub>2</sub> under uniaxial in-plane strain, and related the change of light emission and lattice vibration of the CVD-grown mono-layer WS<sub>2</sub> to the effect of the applied strain. This wide knowledge of band gap engineering by strain on 2D TMDs contrasts with the lack on the strain effect on other families of 2D materials such as the 2D SiC planar structure reported herein. In this context only the mechanical stability a set of 2D SiC sheets has been investigated under uniaxial tension in the armchair and zigzag directions [28,29].

Therefore, it exists a demand in the literature of studies to understand the band gap modulation under uniaxial compression regimes. Motivated by recent experimental developments and theoretical investigations explained earlier on 2D SiC monolayer structure, we carried out here a systematic study based on density functional theory (DFT) calculations with the challenge of shedding light on the band gap engineering by using zigzag and armchair in-plane strain regime. This study compiles an accurate analysis of structural, electronic, bonding properties on 2D SiC which could be relevant for experimentalists in the design of electronic devices. On another side, Morales Garcia et al. [10] making an ab initio investigation of the 2D dichalcogenide compounds, have demonstrated that it is possible to modulate the gap of 2D structures by applying an out-of-plane compression by bringing two parallel planes closer together so that a weak van der Waals interaction can occur between these two planes. The authors have shown that this interaction is responsible to the metallization of the compound. Also, they have emphasized that the application of compression in the plane does not affect the monolayer but the out-of-plane does. However, the case of planar system was not discussed; due to the role of sp<sup>2</sup> geometry and the important role of neighboring atoms, this latter could involves different mechanism under in plane strains.

## 2. Computational details and models

Our computer atomistic simulations are based on Density Functional Theory (DFT) [30] as implemented in the (SIESTA) (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) code [31]. Where the Kohn-Sham equations are solved self-consistently while expanding the valence electronic wave functions in a basis set of numerical atomic orbitals and adopting norm conserving pseudopotentials to describe the interaction of valence electrons with core electrons and nuclei. In the present calculations, 2s and 2p orbitals of both carbon and silicon atoms were explicitly included in the valence band and their wave functions were described by a linear combinations of double zeta polarized atomic orbitals. Soft Trouiller-Martins pseudopotentials [32] were used to account for core electrons. Our basis functions have a finite range corresponding to an energy shift of 0.01 Ry. This was set by applying a soft confining potential, as described by Junquera et al. [33], which allows to get rid of instabilities during structural relaxations. Exchange and correlations were treated within the Generalized Gradient Approximation (GGA), where the Perdew Burke Ernzerhof (PBE) functional was adopted [34]. Part of overlap and hamiltonian integrals were evaluated in the real space over grids whose the fineness corresponds to mesh cut-off of 500Ry. The Brillouin zone was sampled by using  $1 \times 8 \times 8$  Monkhorst-Pack grids [35]. Structural optimizations were achieved by using the conjugate gradients algorithm and equilibrium structures were obtained when the forces and stresses were well below 0.01 eV/Å and 0.05 GPa, respectively. It must be mentioned that dispersion correction was also considered including the Grimme's correction (D2) [36]. Note that the dispersion contribution is negligible attending to the isolated 2D SiC model employed in this study, but its consideration is relevant when weak interactions are studied. Hence, when performing NCI topological analysis, it is recommended to include this correction to give an accurate description of the weak interactions in solid systems [37].

In order to predict the chemical bonding of the titled material, electronic density ( $\rho$ ) has been calculated and then its scalar function analyzed by means of quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [38]. Here, QTAIM divides direct space into discrete atomic basins, which predicts self-consistent local properties such as charges and volumes, as a topological interatomic bond path motif, which is attributed to the molecular structure [38]. In this approach, the electron density is exhaustively partitioned to a set of electronic domains called basins ( $\Omega$ ). These basins are disjoint with a space filling regions [38]. Each of these basins contains a maximum or attractors formed by four types of critical points (CP) which emerge from the condition of zero flux of the gradient of the electron density:  $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$  [38]. The integration of atomic properties inside the basins ( $\Omega$ ) can provides a detailed information about the chemical bonding of our structure. To analyze ionicity of our 2D material, we have compared each  $\mathcal{Q}(\Omega)$  to its corresponding oxidation number ( $OS(\Omega)$ ) by means of the *degree of ionicity* index, defined as  $c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{\mathcal{Q}(\Omega)}{OS(\Omega)}$  [39].

Additional bonding analysis were also did with the electron localization function (ELF). This index was originally designed [38] to identify the localized electronic groups in atomic and molecular systems [38] in a Hartree-Fock framework. From this original definition, different interpretations were given, for example in the context of Markovian processes [40,41]. However, the most intuitive ones is that proposed by Savin et al. [42] in the DFT framework for which ELF can be understood as a local measure of the excess of local kinetic energy of electrons due to the Pauli principle [43],  $t_p(\vec{r})$ . This quantity is computed by subtracting the bosonic contribution,  $|V\rho(\vec{r})|^2/8$ , from the kinetic energy density of the system,  $t(\vec{r})$ . Re-scaling it with respect to the homogeneous electrons gas like in the original definition provides the core of ELF,  $\chi(\vec{r})$ :

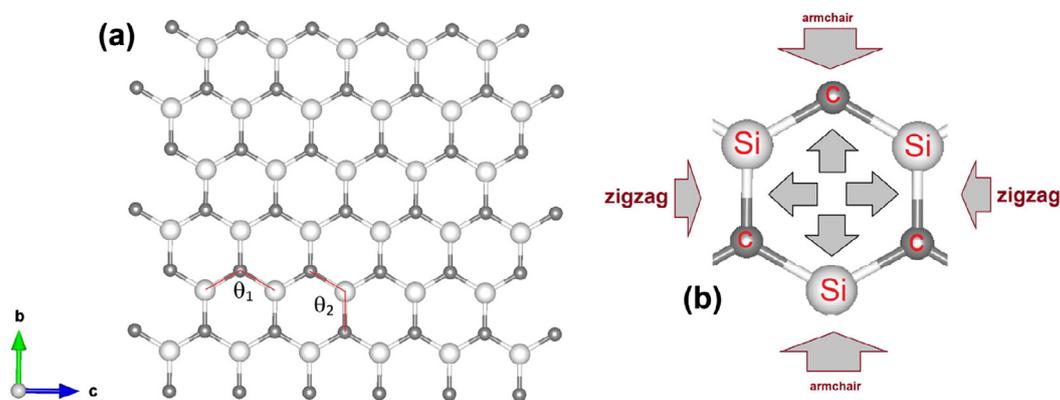


Fig. 1. Overview of the computational cell of 2D SiC used in the DFT simulations. There are two bond angles ( $\theta_1$  and  $\theta_2$ ). (b) Gives the illustration of the pressure and the loading stress in armchair and zigzag directions.

$$\chi(\vec{r}) = \frac{t_p(\vec{r})}{t_w(\vec{r})} = \frac{t(\vec{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho}}{c_F \rho^{5/3}(\vec{r})} \quad (1)$$

where  $c_F$  is the Fermi constant. According to this definition, the regions of electron pairing would have a small  $\chi$  value. In order to inverse this relationship and map it in a closed interval, the final function was defined as follows:

$$ELF(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \chi^2(\vec{r})} \quad (2)$$

It can be conveniently seen that ELF runs from 0 to 1, and equals to 0.5 in the uniform electron gas. The ELF topology provides a non-atomic partition into localized electron pair regions, so-called atomic basins. The basins are then used for rationalizing the bonding schemes in molecules and solids. On the other hand, the analysis of non-covalent bonding is carried out by using the non-covalent interaction (NCI) index [44], which is based on the study of reduced density gradient (RDG labeled as  $s$ ). The origin of RDG can be traced to the GGA exchange energy contribution from DFT formalism [45]. The key of NCI isosurface is based on the sign of the second eigenvalue of the Hessian ( $\lambda_2$ ). If  $\lambda_2 < 0$  is negative, the attractions are judged attractive and colored in blue. However, if  $\lambda_2 > 0$ , the attractions are rather repulsive and depicted in red color. In the case of the term of ( $\lambda_2 \times \rho$ ) is close to zero, weak interaction like van der Waals are invoked and depicted in green<sup>1</sup> color. The 2D SiC planar model is formed by a  $1 \times 8 \times 8$  super cell along the  $yz$  plane analogous to a graphene honeycomb-like structure [46]. A vacuum of 10 Å is set along the normal direction ( $x$ ) to avoid the interaction between layers. In order to avoid any buckling effect and simulate only the planar strain, we applied an uni-axial stress to equilibrium 2D SiC structure for two regimes: the first one along  $z$  lattice vector in the zigzag direction (see Fig. 1) and the second along the  $y$  one in the armchair direction. Thus, all the atoms are allowed full freedom of motion in order to calculate strains as  $\varepsilon_z = \frac{c - c_0}{c_0}$  and  $\varepsilon_y = \frac{b - b_0}{b_0}$ , where  $c_0/b_0$  and  $c/b$  correspond to equilibrium and strained lattice values, respectively. This uniaxial strain regime induces a narrowed band gap which has been recently proved as one of the most effectiveness regimes to modulate the band gap property in TMD compounds [10,47]. The temperature of the calculation is set to 0 K, which means that the influence of thermal vibration is neglected. Along the zigzag direction, stresses were considered up to 18 GPa, in the extension regime, and up to 37 GPa in the compression regime. Along the armchair direction, stresses were considered up to 20 GPa, in both extension and compression regimes. In all cases, the stress was incremented by 2 GPa.

<sup>1</sup> For interpretation of color in Fig. 1, the reader is referred to the web version of this article.

### 3. Results and discussion

First of all, we discuss the structural parameters of the 2D SiC structure with planar geometry. Our initial configuration is generated by placing 3 silicon atoms and 3 carbon ones alternatively on the same plane, forming the 6-atom-unit cell. The relaxed structure shows that the six atoms are still coplanar. Optimized lattice parameter and Si–C distance are found 3.09 and 1.79 Å, respectively. Our structural parameters at PBE level are consistent with previous reported calculations (3.07 and 1.77 Å) [48] and experimental evidences (3.10 and 1.79 Å) [16]. The optimized structure is then taken to build the supercell ( $1 \times 8 \times 8$  with a dimensions of 10 Å  $\times$  16.18 Å  $\times$  15.57 Å). The stability of the planar structure is investigated under a compressive regime up to  $-16\%$  of strain in the zigzag direction and  $-13\%$  along the armchair one, and tensile regime up to 15 and 12.95% along zigzag and armchair directions, respectively. This analysis is carried out fixing the lattice parameters and allowing to relax the internal atomic coordinates. After optimization, the planar structure is always observed in the ranges described earlier. Fig. 2 displays the evolution of the energy of our 2D-SiC supercell over strain, when deformed along the zigzag or the armchair direction. Note that the minimum corresponds to the unstrained 2D-SiC structure. Our results are in agreement with those reported by Le et al. [16] who investigated the uniaxial tension of SiC sheet by means of molecular dynamics and finite elements method. The  $1 \times 8 \times 8$  super cell employed in this study keeps its planarity showing  $sp^2$  hybridization up these strain regimes in which the Si–C are broken under  $\varepsilon_z$  or changed under  $\varepsilon_y$ , (see below). However, the 2D SiC structure recovers its stability once the strain vanishes, which is an indicator of the stability of 2D SiC in planar form as experimentally reported [24]. Our analysis is supported by a previous computational studied performed by Yu et al. where the geometric and electronic structures of graphitic-like silicon carbides were investigated [49]. No buckled structures are produced for planar strain and in the absence of temperature effect. Thus, we assume that the planar 2D SiC structure is energetically stable at the uniaxial strain selected ( $\varepsilon_z$  and  $\varepsilon_y$ ) and we hence performed the present study on the planar 2D SiC structure. It must be mentioned that some buckled 2D SiC structures [50] could be formed and be stable requiring larger in plane uniaxial strain. However, this issue is out of scope in the present study.

To investigate the mechanical stability of the strained of 2D-SiC structures, we have gathered in Fig. 3(a) the stress versus engineering strain curves in the armchair and zigzag directions. The latter figure shows a substantially difference of the mechanical response of the titled material as it is stretched or compressed in the armchair or the zigzag direction. Thus, to elucidate this behavior, we investigate the degree of deformation in both directions, by calculating the Poisson's ratio ( $\nu$ ) [51]. This describes how the system deforms in the transversal directions with respect to the direction along which the stress is applied.  $\nu$  is

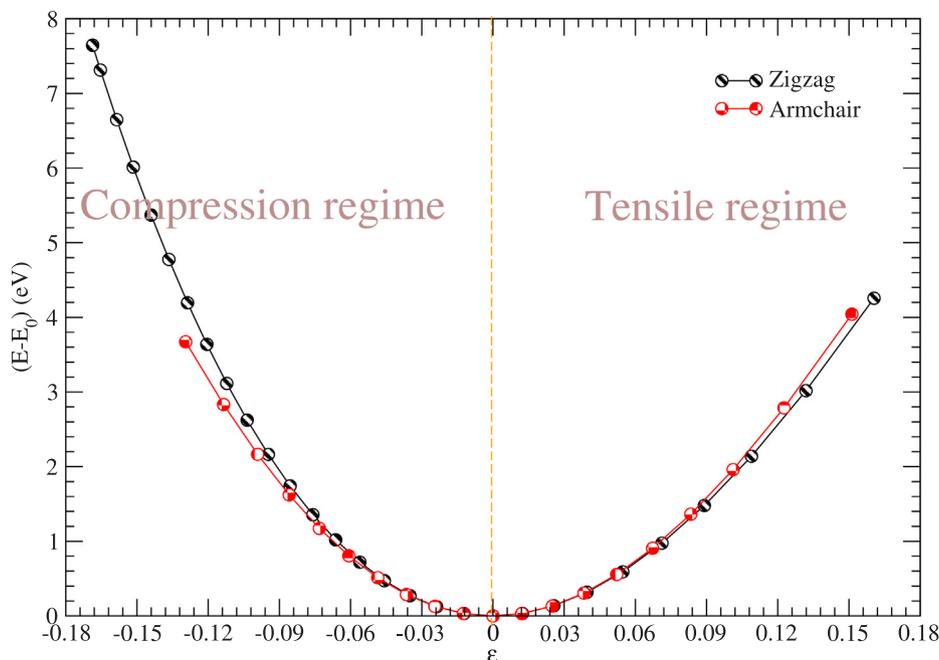


Fig. 2. Energy vs engineering strain evolution of the 2D-SiC supercell along the zigzag and armchair directions.

found equal respectively to 0.295 and 0.27 in zigzag and armchair directions, which is in good agreement with the value of  $\nu = 0.29$  reported in [48]. The inequality in the value of  $\nu$  is essentially due to the fact that each studied direction has a different response to the applied stress. This has been also observed in planar hexagonal silicene under tension [29]. In fact, the response of the 2D-SiC to applied stress in the armchair direction is less ceramic-like than in the zigzag one. This explains why the compound is able to withstand a stress up to stress 20 GPa in the armchair direction and 37 GPa in the zigzag one. Consequently, single-layer SiC exhibits different values of the Young’s modulus along different directions reflecting its anisotropic nature. According to our calculations and what is gathered in Fig. 3(b), the Young’s modulus ( $E$ ) of monolayer SiC along the zigzag (or armchair) direction is found

equal to 169.69 GPa (or 167.85 GPa). These results agree well with those of other reported by Le et al. [16] (174 GPa in zigzag and 171 in armchair direction). During the tensile deformation, the variations of Young’s modulus in the zigzag direction increase linearly. In the other hand, the increase has rather a parabolic shape (see Fig. 3(b)) in the armchair direction. Under applied planar stress, the bond angles are the most affected parameters in the 2D SiC. Due to the non-symmetric mechanical responses of the material to stress, two bond angles are studied ( $\theta_1$  and  $\theta_2$ ), as shown in Fig. 1. As the material is stretched, the bond angle monotonically increases with increasing zigzag strain and decreases with increasing armchair strain. While the  $\theta_2$  angle shows a completely opposite behavior (see Fig. 3c). As the tensile regime is imposed, bonds angles show a nonlinear response to the applied stress.

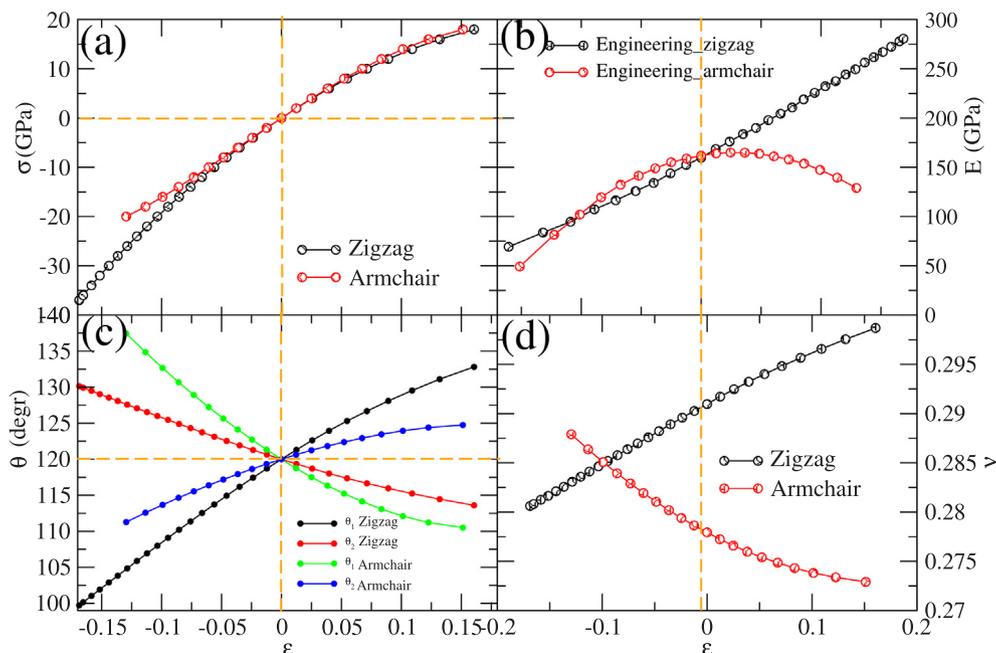


Fig. 3. As shown the in armchair and zigzag directions: (a) the stress vs strain curve, (b) the Young modulus evolution as a function of engineering strain, (c) the evolution of the bond angles as a function of engineering strain and (d) the poisson ration as a function of engineering strain.

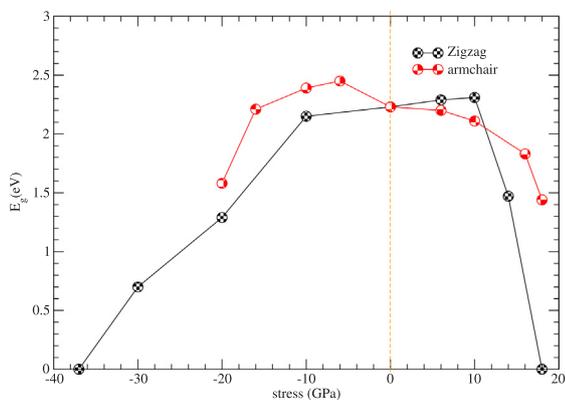


Fig. 4. The evolution of band gap as a function of tensile and compressive applied stress in both armchair and zigzag directions.

Whereas, in the compression regime, a rather linear one is shown. Here,  $\theta_2$  monotonically increases with increasing zigzag strain and decreases with increasing armchair strain. While the  $\theta_1$  angle shows a completely opposite behavior. As the compression is applied in zigzag direction up to  $\varepsilon_z = -16.8\%$ , the bond angle  $\theta_1$  changes from  $120^\circ$  to  $99.71^\circ$ . In the

loading regime,  $\varepsilon_z = 16\%$ , opens  $\theta_1$  until  $132.8^\circ$ . The armchair strain on the other hand, changes  $\theta_1$  to  $137.44^\circ$  at  $\varepsilon_y = -12.9\%$  and to  $110.50^\circ$  at  $\varepsilon_y = -15.12\%$ . However, the application of zigzag strain leads to  $\theta_2 = 130.14^\circ$  for  $\varepsilon_z = -16.8\%$  and  $\theta_2 = 113.59^\circ$  for  $\varepsilon_z = 16\%$ . In the armchair direction  $\theta_2 = 111.28^\circ$  for  $\varepsilon_y = -12.5\%$  and  $\theta_2 = 124.75^\circ$  for  $\varepsilon_y = 15.12\%$ .

As a subsequent step we have analyzed the effect of an imposed strain on the electronic properties of 2D SiC planar structure. For that purpose, electronic band structures were calculated along K- $\Gamma$ -M path within first Brillouin zone. The band structure of pristine 2D SiC (Fig. 5) shows an indirect band gap of 2.23 eV, which is associated with high symmetry K and  $\Gamma$  points in valence and conductive bands, respectively. Our predictions are consistent with experimental evidences previously reported, of 2.50 eV in [24] and 2.60 eV in [52–54]. Our calculations led to an underestimation of the band gap by about 0.27 eV. This is reasonable, given the employed level of theory, i.e. DFT with GGA-PBE. Analogous band gap underestimations have been reported in the literature over other semiconductor compounds [55]. We have calculated energy band gap under both zigzag and armchair applied stress in the tensile and compressive regime. Fig. 4 shows that only the zigzag pressure promotes the metallization whereas armchair does not. Therefore the analysis of electronic and bonding properties is focused on the former direction.

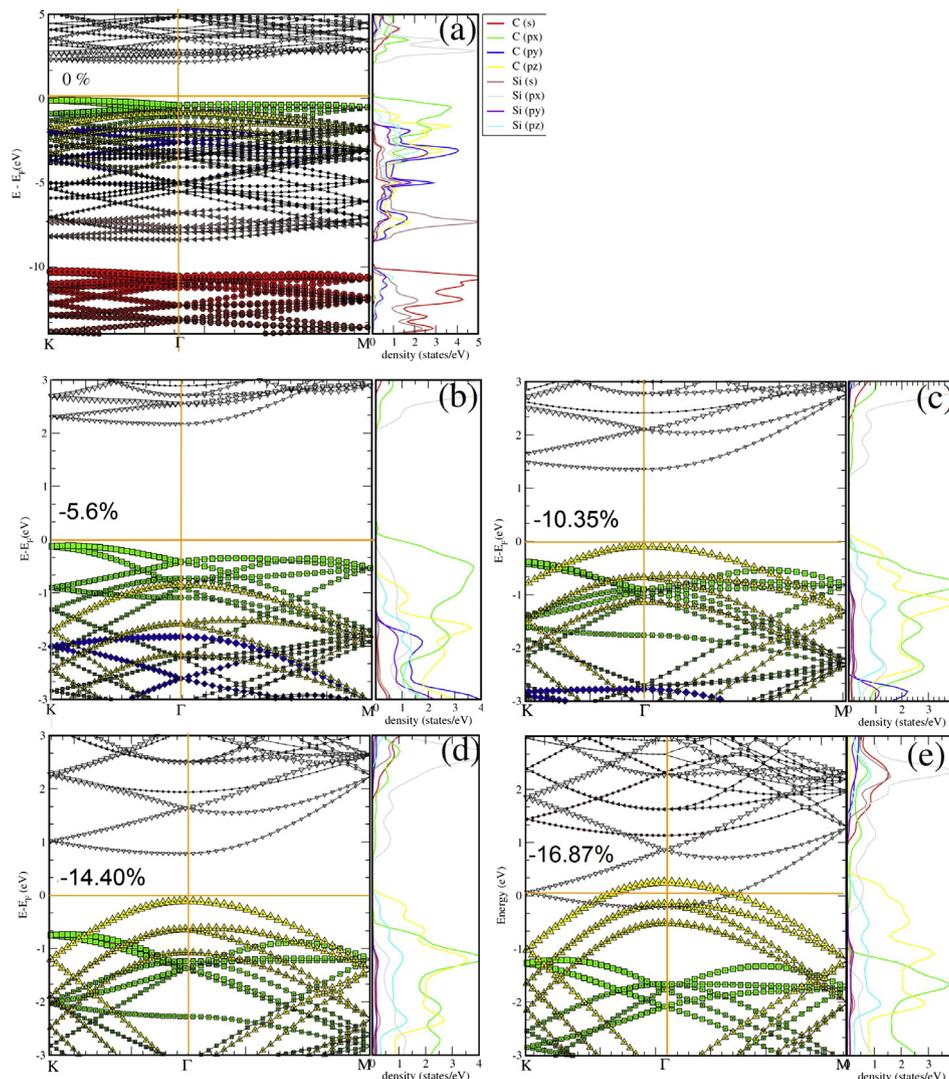


Fig. 5. Band structure and partial DOS of 2D SiC planar structure in its (a) pristine strain and (b-e) strained states ( $-5.6\%$ ,  $-10.35\%$ ,  $-14.40\%$  and  $-16.87\%$ ). The bands are colored to distinguish the orbital contributions of silicon and carbon atoms. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Strains along the zigzag direction of  $-5.6\%$ ,  $-10.35\%$ ,  $-14.40\%$  and  $-16.87\%$  are chosen to analyze the evolution of the band gap on the strained structures (Fig. 5b, c, d and e respectively). A progressive narrowing of the band gap is clearly observed by applying a strain along the zigzag direction. The pristine structure shows an indirect band gap (Fig. 5a), which transforms to direct one when the strain reaches  $10.0\%$ . This direct band gap is located at high the symmetry  $\Gamma$  point at both valence and conduction bands (Fig. 5c). A second electronic transition is observed at strain regimes below  $-16.87\%$  where the 2D SiC compound changes its semiconductor behavior for a metallic state. This metallic behavior is supported by the absence of band gap as shown clearly in Fig. 5e. A more detailed analysis in terms of orbitals contributions is also presented in Fig. 5: It is observed that those orbitals preferentially located along  $z$  direction are mainly affected by the zigzag strain along  $c$  direction, promoting a degeneration of band edges [56]. In absence of strain (pristine state, Fig. 5a) C( $p_x$ ) orbitals mainly contribute to the Fermi level. Those bands associated with C( $p_x$ ) orbitals move away from the Fermi level due to the strain effect whereas, C( $p_z$ ) bands move towards the Fermi level at  $\Gamma$  point. On the other hand, the Si( $p_x$ ) band contribution shows the lowest energy in the band conduction. Therefore, the narrowed band gap is mainly attributed to the higher-energy-lying C( $p_z$ ) which raise the valence band maximum. It should be noted that semiconductor-metal transitions have been also observed in other families of materials [10]. It is worth noting the case of MoS<sub>2</sub> monolayer, where such a transition has been recently observed under hydrostatic and uniaxial stress conditions [47]. The uniaxial compression requires ten times less to achieve the metal state which was also proved on 3C-SiC polymorph [57].

Further insights on the bonding involved in the 2D SiC compound are gained by performing topological analysis of electron density described earlier. We firstly start with the ELF analysis shown in Fig. 6. The ELF analysis reveals a covalent bond associated with the Si–C bond (small ring is the signature of covalent bond). Note that this basin is classified as disynaptic because the two atomic basins, Si and C, are connected to it. This basin remains untouchable under compression although its shape slightly changes (Fig. 6b). Similar changes were observed on its counterpart 3C SiC bulk phase. The variation of the basin's shape is explained in terms of global charge transfer index ( $c$ )

obtained from atom-in-molecules analysis [58]. The crystals can be classified as ionic  $c \sim 0.9$  whereas covalent crystals show values below 0.3. 2D SiC compound shows a value of  $c = 0.35$  showing a noted covalent character, which reduced progressively by strain effect up to  $c = 0.37$  when 2D SiC is metallic. This slight increase of the ionic character induces shape changes on the disynaptic basin. Another topological descriptor is the valence electron density flatness ( $f$ ). This parameter is zero for non-metallic systems and close to 1 for metals [58]. 2D SiC in its pristine state has  $f = 0.15$  and increases up to 0.18 at  $-16.87\%$  of strain. Note that the variation of both indicators ( $c$  and  $f$ ) is quantitatively low but, the trend toward increasing suggests the transition towards metallic behavior.

As shown previously in 3C SiC system, the non-covalent interactions changed due to the hydrostatic and non-hydrostatic compression being associated with a semiconductor-metal electronic transition [57]. Hence, we also analyze these weak interactions on 2D SiC structure by using the NCI index. The emergence of non-covalent bonding displaying dispersion interactions as the strain increases can be detected in the plots of the RDG versus density multiplied by the sign of  $\lambda_2$  (Fig. 7). The peaks with negative values identify the Si–C covalent bonding and remain constant under strain, indicating that this bond does not change by the effect of strain (blue region). This observation is supported by the ELF index (Fig. 6) and it is consistent with the analysis on 3C SiC system [57]. The pristine 2D SiC shows red isosurfaces in the center of the hexagon (Fig. 7c) which is associated with steric clashes. However, the zigzag strain promotes changes on these isosurfaces towards green disks (Fig. 7d), which corresponds to attractive weak interactions and are in the positive region of  $sign(\lambda_2) \times \rho$  at 0.02–0.025 a.u. promoting the stability of the 2D SiC strained structure.

As mentioned earlier the effect of zigzag strain promotes the closure of Si–C–Si angle up to  $99^\circ$  increasing the ionic character (strong attractive interaction in blue isosurface) from 35.4 to 36.6% up for pristine and strained structure ( $-16.87\%$ ) which is reflected by the shape of ELF basin (Fig. 6) and the appearance of attractive weak interactions (Fig. 7). This increase of the ionicity percentage is accompanied by the decrease of the band gap inducing the metal state under strain deformation. In summary, our structural electronic-bonding analysis concludes that the narrowed band gap is induced by low regime band gap engineering opening new suitable ways to modulate the electronic properties of 2D materials.

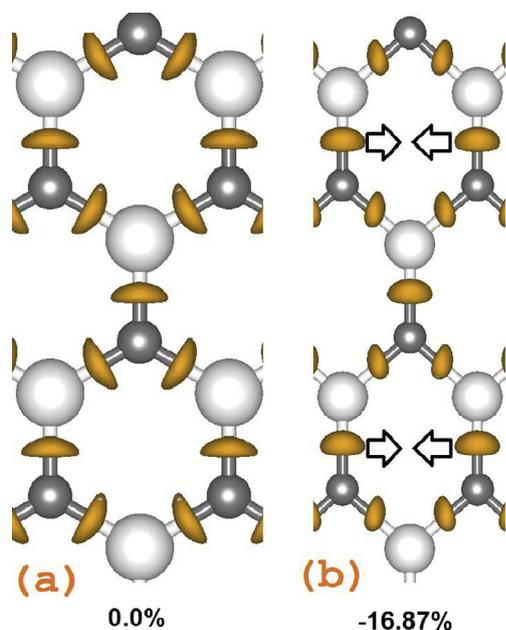


Fig. 6. ELF disynaptic (Si–C) basin on (a) 2D SiC pristine state and (b) 2D SiC strained state at  $-16.87\%$ . White and dark gray spheres correspond to Si and C atoms.

#### 4. Conclusions

2D SiC planar structure has been systematically investigated under unidirectional strain regimes, in the framework of state of art first-principles calculations. It is found that the deformation of the material is anisotropic exhibiting a nonlinear elastic deformation in the loading regime. 2D SiC compound shows an indirect band gap which transforms to a direct band gap under compressive  $-10.35\%$  strain and becomes a metal at  $-16.87\%$ . The bonding character is polarized covalent as ELF index indicates but the compressive strain increases the ionic character, which is an indicator that 2D SiC goes towards a metal state (In fact, as the ionicity gets larger enough, the wave function of the system becomes flat which favors its delocalization). This ionic character is induced by the closure of Si–C–Si bond angle from  $120^\circ$  to  $99^\circ$  by zigzag compressive strain effect. On the other hand, the compressive strain promotes the emergence of weak interactions in regions where they were absent when no strain exists, as previously reported on its 3D counterpart (3C SiC).

Our present structural-electronic-bonding analysis concludes that the engineering band gap can be monitored by unidirectional strain regime optimizing the narrowed band gap. This study gives feasible information for the experimentalists opening suitable routes on the band gap engineering of 2D semiconductor materials with applications in the new generation of electronic devices.

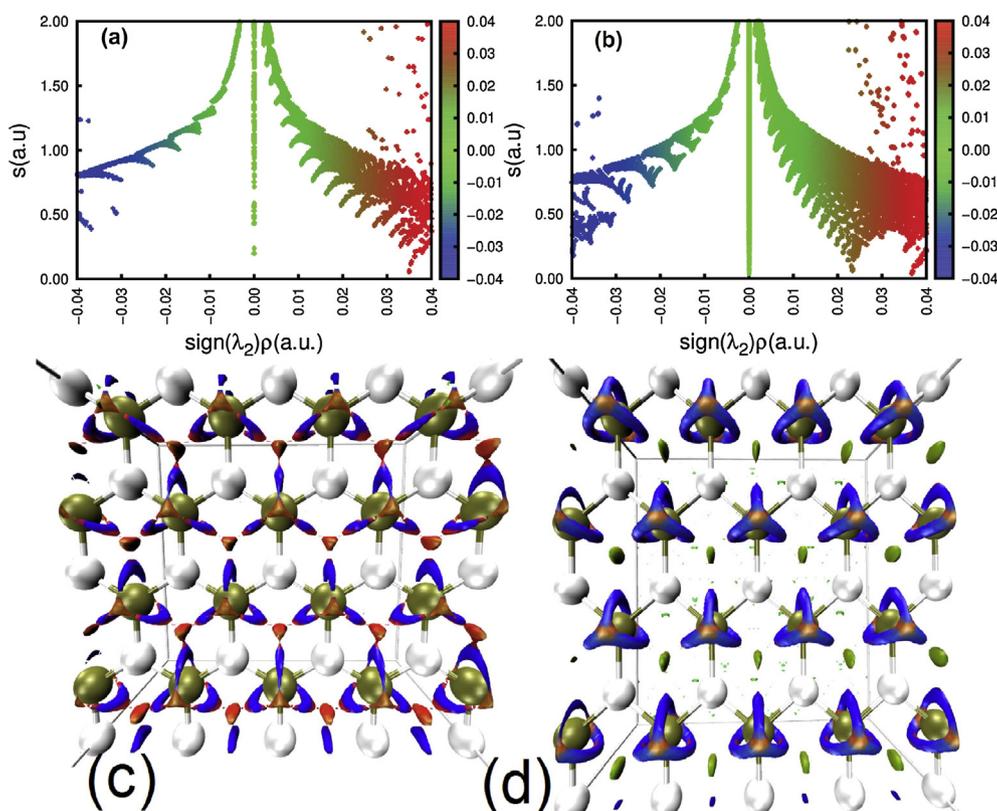


Fig. 7. NCI analysis of 2D SiC in its (a, c) pristine state and (b, d) strained state at  $-16.87\%$ . Figures (a) and (b) correspond to RDG (or  $s$ ) versus  $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$  whereas, (c) and (d) represent the NCI isosurfaces. White and green spheres correspond to Si and C atoms. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

## Acknowledgements

We would like to thank MALTA Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo (Spain), especially, Professor J.M. Recio for giving us access to the computational facilities. A.M.G. thanks to Spanish Ministerio de Economía y Competitividad for the Juan de la Cierva postdoctoral grant (FJCI-2015-23760).

## References

- [1] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013) 419–425, <http://dx.doi.org/10.1038/nature12385>.
- [2] Q. Zeng, H. Wang, W. Fu, Y. Gong, W. Zhou, P.M. Ajayan, J. Lou, Z. Liu, Band engineering for novel two-dimensional atomic layers, *Small* 11 (2015) 1868–1884, <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201402380>.
- [3] G.B. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, W. Yao, Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2643–2663, <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00301B>.
- [4] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263–275, <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>.
- [5] H. Terrones, F. Lopez-Urias, M. Terrones, Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal sulfides and diselenides, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1549, <http://dx.doi.org/10.1038/srep01549>.
- [6] M. Bernardi, M. Palummo, J.C. Grossman, Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials, *Nano Lett.* 13 (2013) 3664–3670, <http://dx.doi.org/10.1021/nl401544y>.
- [7] M. Bernardi, M. Palummo, J.C. Grossman, Semiconducting monolayer materials as a tunable platform for excitonic solar cells, *ACS Nano* 6 (2012) 10082–10089, <http://dx.doi.org/10.1021/nn303815z>.
- [8] E. del Corro, M. Pena-Alvarez, A. Morales-García, M. Bousa, J. Rahova, L. Kavan, M. Kalbac, O. Frank, Strain engineering of the electronic structure of 2D materials, *Nanocon Proc.* 23 (2015) 4212 <<http://www.nanocon.eu/files/proceedings/23/papers/4212.pdf>> .
- [9] R. Roldan, A. Castellanos-Gomez, E. Cappelluti, F. Guinea, Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals, *J. Phys.: Condens. Matter* 27 (2015) 313201, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/31/313201>.
- [10] A. Morales-García, E. del Corro, M. Kalbac, O. Frank, Tuning the electronic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenide under direct out-of-plane compression, *Phys. Chem. Phys. Chem.* 19 (2017) 13333–13340, <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP00012J>.
- [11] Z. Zhang, X. Liu, J. Yu, Y. Hang, Y. Li, Y. Guo, Y. Xu, X. Sun, J. Zhou, W. Guo, Tunable electronic and magnetic properties of two-dimensional materials and their one-dimensional derivatives, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 6 (2016) 324–350, <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1251>.
- [12] M. Naguib, Y. Gogotsi, Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 128–135, <http://dx.doi.org/10.1021/ar500346b>.
- [13] X. Kong, Q. Liu, C. Zhang, Z. Peng, Q. Chen, Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 2127–2157, <http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00937A>.
- [14] J.B. Casady, R.W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review, *Solid-State Electron.* 39 (1996) 1409–1422, [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101\(96\)00045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(96)00045-7).
- [15] M. Luo, H.H. Yin, Y.H. Shen, Magnetic properties of nonmetal doped SiC monolayer: density functional calculations, *Optik* 154 (2018) 763–768, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.10.123>.
- [16] S.S. Lin, Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3951–3955, <http://dx.doi.org/10.1021/jp210536m>.
- [17] Y. Ding, Y. Wang, Geometric and electronic structures of two-dimensional SiC<sub>3</sub> compound, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4509–4515, <http://dx.doi.org/10.1021/jp412633y>.
- [18] L.J. Zhou, Y.F. Zhang, L.M. Wu, SiC<sub>2</sub> siligraphene and nanotubes: novel donor materials in excitonic solar cells, *Nano Lett.* 13 (2013) 431–436, <http://dx.doi.org/10.1021/nl403010s>.
- [19] Y. Li, F. Li, Z. Zhou, Z. Chen, SiC<sub>2</sub> siligraphene and its one-dimensional derivatives: where planar tetracoordinate silicon happens, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 900–908, <http://dx.doi.org/10.1021/ja107711m>.
- [20] D. Fan, S. Lu, Y. Guob, X. Hu, Novel bonding patterns and optoelectronic properties of the two-dimensional Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub> monolayers, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 3561–3567, <http://dx.doi.org/10.1039/C6TC05415C>.
- [21] H.C. Hsueh, G.Y. Guo, S.G. Louie, Excitonic effects in the optical properties of a SiC sheet and nanotubes, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 085404, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085404> Available from: <arXiv:1105.5531 > .
- [22] X. Lin, S. Lin, Y. Xu, A.A. Hakro, T. Hasan, B.L. Zhang, B. Yu, J. Luo, E. Li, H. Chen, Ab initio study of electronic and optical behavior of two-dimensional silicon carbide, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 2131–2135, <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC00629H>.

- [23] Z. Shi, Z. Zhang, A. Kutana, B.I. Yakobson, Predicting two-dimensional silicon carbide monolayers, *ACS Nano* 9 (2015) 9802–9809, <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b02753>.
- [24] T. Susi, V. Skakalova, A. Mittelberger, P. Kotrusz, M. Hulman, T.J. Pennycook, C. Mangler, J. Kotakoski, J.C. Meyer, Computational insights and the observation of SiC nanograin assembly: towards 2D silicon carbide, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4399, <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-04683-9>.
- [25] R. Gutzler, J.C. Schon, Two-dimensional silicon-carbide compounds: structure prediction and band structures, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 643 (2017) 1368–1373, <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700258>.
- [26] A.P. Nayak, T. Pandey, D. Voiry, J. Liu, S.T. Moran, A. Sharma, C. Tan, C.H. Chen, L.J. Li, M. Chhowalla, J.F. Lin, A.K. Singh, D. Akinwande, Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide, *Nano Lett.* 15 (2015) 346–353, <http://dx.doi.org/10.1021/nl5036397>.
- [27] Y.L. Wang, C.X. Cong, W.H. Yang, J.Z. Shang, N. Peimyoo, Y. Chen, J.Y. Kang, J.P. Wang, W. Huang, T. Yu, Strain-induced direct-indirect bandgap transition and phonon modulation in monolayer WS<sub>2</sub>, *Nano Res.* 8 (2015) 2562–2572, <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-015-0762-6>.
- [28] D.T. Nguyen, M.Q. Le, Mechanical properties of various two-dimensional silicon carbide sheets: an atomistic study, *Superlattices Microstruct.* 98 (2016) 102–115, <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.003>.
- [29] M.Q. Le, D.T. Nguyen, Atomistic simulations of pristine and defective hexagonal BN and SiC sheets under uniaxial tension, *Mater. Sci. Eng.: A* 615 (2014) 481–488, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.109>.
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [31] J. M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys.-Condens. Matter* 14 (2002) 2745–2779, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>.
- [32] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2006, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- [33] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235111, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235111>.
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [35] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [36] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [37] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, J. Contreras-Garcia, Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plot revisited, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12165–12172, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP41395G>.
- [38] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397, <http://dx.doi.org/10.1063/1.458517>.
- [39] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, V. Luña, A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721, <http://dx.doi.org/10.1021/ja027708t>.
- [40] M. V. Putz, Markovian approach of the electron localization functions, *Int. J. Quant. Chem.* 105 (2005) 1, <http://dx.doi.org/10.1002/qua.20645>.
- [41] M.V. Putz, Density functionals of chemical bonding, *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 1050, <http://dx.doi.org/10.3390/ijms9061050>.
- [42] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L.K. Anderson, H. Preuss, H.G. von Schnering, Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 187–188, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199201871>.
- [43] S.R. Gadre, S.A. Kulkarni, R.K. Pathak, Density-based electron localization function via nonlocal density approximation, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3574, <http://dx.doi.org/10.1063/1.464082>.
- [44] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506, <http://dx.doi.org/10.1021/ja100936w>.
- [45] J. Contreras-Garcia, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang, NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 625–632, <http://dx.doi.org/10.1021/ct100641a>.
- [46] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [47] M. Pena-Alvarez, E. del Corro, A. Morales-Garcia, L. Kavan, M. Kalbac, O. Frank, Single layer molybdenum disulfide under direct out-of-plane compression: low-stress band-gap engineering, *Nano Lett.* 15 (2015) 3139–3146, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00229>.
- [48] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155453, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155453>.
- [49] M. Yu, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, Geometric and electronic structures of graphitic-like and tubular silicon carbide: ab-initio studies, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 075407, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.075407>.
- [50] D. Singh, S.K. Gupta, I. Lukacevic, Y. Sonvane, Indiene 2D monolayer: a new nano-electronic material, *RSC Adv.* 6 (2016) 8006–8014, <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA25773E>.
- [51] B. Wang, J. Wu, X. Gu, H. Yin, Y. Wei, R. Yang, M. Dresselhaus, Stable planar single-layer hexagonal silicene under tensile strain and its anomalous Poisson's ratio, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 081902, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866415>.
- [52] I.J. Wu, G.Y. Guo, Optical properties of SiC nanotubes: an ab initio study, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 035343, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.035343>.
- [53] Z.G. Wang, X.T. Zu, H.Y. Xiao, F. Gao, W.J. Weber, Tuning the band structures of single walled silicon carbide nanotubes with uniaxial strain: a first principles study, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 183116, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2924307>.
- [54] A. Gali, Ab initio study of nitrogen and boron substitutional impurities in single-wall SiC nanotubes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 245415, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245415>.
- [55] A. Morales-Garcia, R. Valero, F. Illas, An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 18862–18866, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07421>.
- [56] X.H. Peng, S. Ganti, A. Alizahed, P. Sharma, S.K. Kumar, S.K. Nayak, Strain engineered photo luminescence of silicon nanoclusters, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 035339, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035339>.
- [57] H.Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, R. Franco, M.A. Salvado, P. Pertierra, J.M. Recio, Computer simulations in 3C SiC under hydrostatic and non-hydrostatic stresses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8132–8139, <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP00081A>.
- [58] P. Mori-Sánchez, A.M. Pendas, V. A Luana, Classification of covalent, ionic and metallic solids based on the electron density, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721–14723, <http://dx.doi.org/10.1021/ja027708t>.