

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des Matériaux

Par

BOUAMEUR Hadj Mohammed

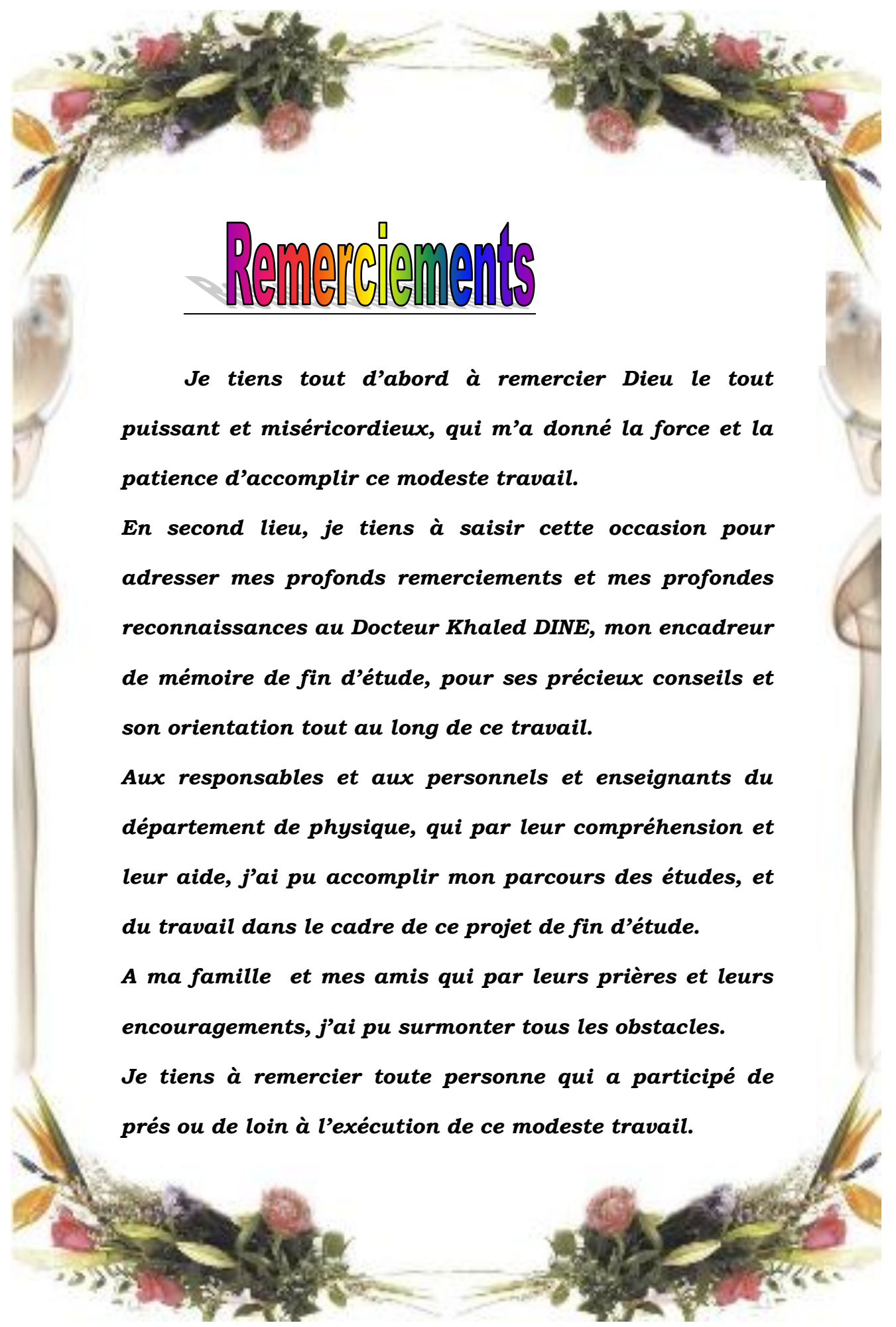
Sur le thème

**Etude ab initio des structures, propriétés électroniques,
magnétiques et thermoélectriques du NiSi**

Soutenu le 25/06/2018 devant le jury composé de :

Dr. EL KEURTI Mohammed	Président	Pr	U . Saida	Président
Dr. DINE Khaled	Rapporteur	M.C.B	U . Saida	Rapporteur
Dr. MESKINE Mohamed	Examineur	M.C.A	U . Saida	Examineur
Dr. DJAAFRI Tayeb	Examineur	M.C.B	U . Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018



Remerciements

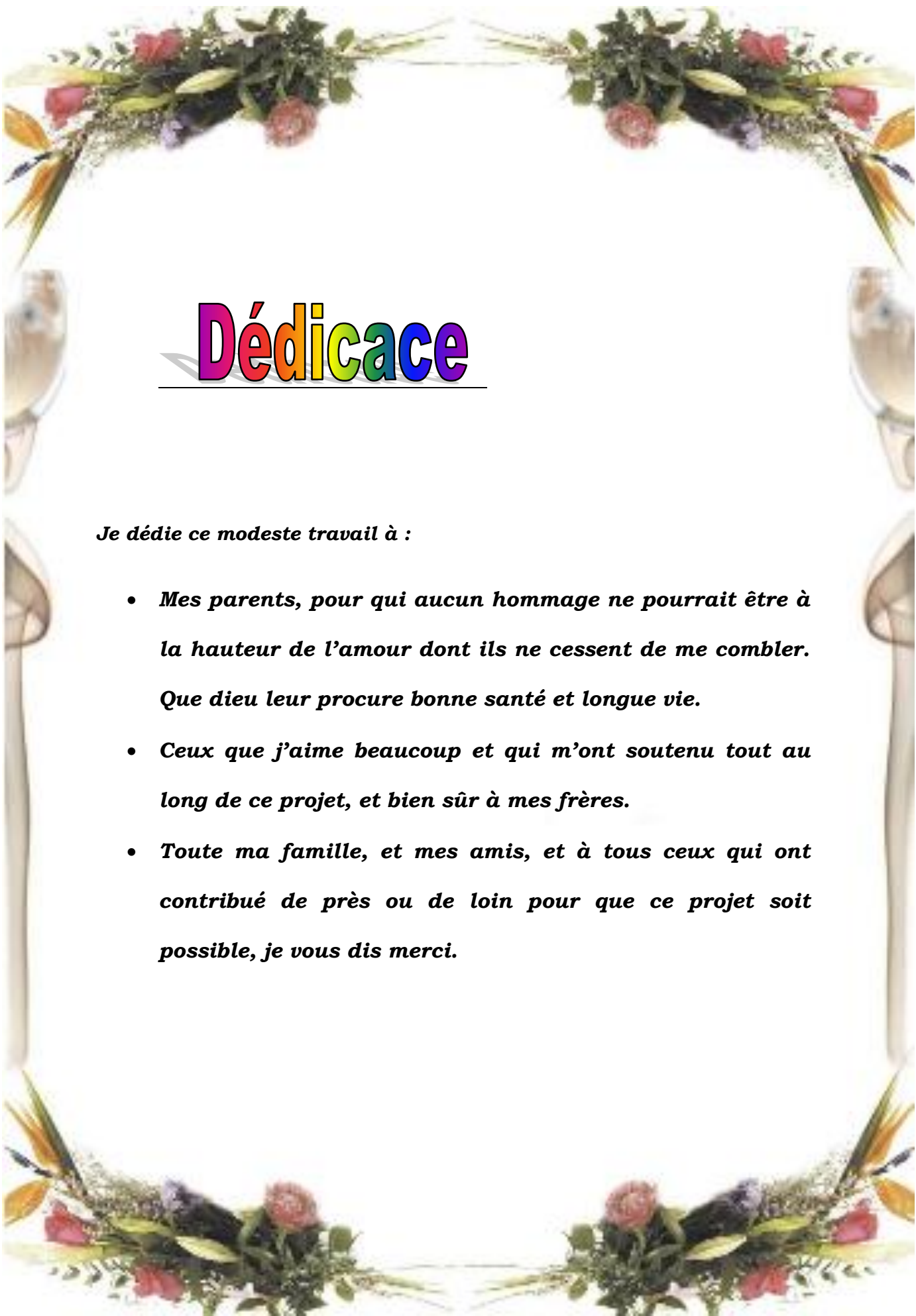
Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je tiens à saisir cette occasion pour adresser mes profonds remerciements et mes profondes reconnaissances au Docteur Khaled DINE, mon encadreur de mémoire de fin d'étude, pour ses précieux conseils et son orientation tout au long de ce travail.

Aux responsables et aux personnels et enseignants du département de physique, qui par leur compréhension et leur aide, j'ai pu accomplir mon parcours des études, et du travail dans le cadre de ce projet de fin d'étude.

A ma famille et mes amis qui par leurs prières et leurs encouragements, j'ai pu surmonter tous les obstacles.

Je tiens à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- ***Mes parents, pour qui aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.***
- ***Ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenu tout au long de ce projet, et bien sûr à mes frères.***
- ***Toute ma famille, et mes amis, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.***

Résumé :

Dans ce travail, une étude *ab initio* est réalisée, dans le cadre de la DFT d'un composé qui combine un métal de transition et un semiconducteur. Ce travail est très intéressant de point de vue théorique et pratique. Une étude complète a été effectuée d'abord des propriétés structurales (en étendant l'étude aux deux structures cristallines du NiSi : orthorhombique et hexagonale), par l'approximation du gradient généralisé, avec et sans polarisation de spin. Le calcul des propriétés électroniques, magnétiques, et des propriétés thermoélectriques a été réalisé aussi dans le cadre de cette étude.

Le travail, dans le cadre de ce mémoire, est très riche par la diversité des propriétés étudiées du composé NiSi, par les méthodes de calcul utilisées et par la quantité et la qualité des résultats obtenus, et constitue donc une valeur ajoutée dans le domaine des sciences des matériaux et des méthodes de calcul *ab initio*.

Mots Clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité; calcul *ab initio*; structure de bandes; propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques.

Abstract :

In this work, we conduct an ab initio study as part of the DFT of one compound that is very rich research topic and interesting theoretical point of view and perspective practical applications, it is based on transition metal. For NiSi, a comprehensive study was conducted: structural properties (by extending the study to two configurations: orthorhombic NiSi and hexagonal NiSi) by GGA with and without spin polarisation, electronic, magnetic, and thermoelectric properties is also performed in this study.

This work, is very rich by the properties of the material studied, by the methods of calculations used and by the quantity and quality of the results, and thus, it constitutes an added value in the field of materials science and ab initio calculations

Keywords : Density functional theory; ab initio calculations; band structure; electronic properties; thermoelectric properties.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة نوع من المركبات التي هي موضوعات بحثية مثيرة للاهتمام و غنية جدا من الجانب النظري و التطبيقي. بالنسبة للمادة موضوع البحث التي تحتوي معدن انتقالي، قمنا بدراسة معمقة وشاملة لترتيبين ممكنين لهذا المركب و دراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية ثم قمنا بحساب الخصائص الكهربائية-الحرارية

العمل المقدم في إطار هذه الأطروحة، غني جدا من حيث الخصائص المختلفة للمادة المدروسة و من حيث الطرق التقريبية المستعملة، إضافة إلى الكم الهائل من النتائج المحصل عليها ونوعية هذه النتائج. كل هذا يجعل من هذا العمل إضافة حقيقية في مجال علوم المواد و طرق الحساب من الأساس.

كلمات مفتاحية : نظرية الكثافة الوظيفية، مبدأ الحسابات من الأساس، خصائص المادة

Table des matières :

Résumé :.....	III
Abstract :	IV
ملخص.....	V
Table des matières :	VI
Liste des figures :	8
Liste des tableaux :	10
Introduction Générale	11
Références :.....	14
Chapitre 1 : Etat de l'art et Présentation du composé étudié	15
Introduction :	16
I. L'état de l'art du Siliciure de Nickel :.....	16
II. Formation du Siliciure de Nickel :.....	20
III. Structure cristalline du NiSi :	22
1. Réseau direct :.....	22
a) Structure orthorhombique :	23
b) Structure hexagonale :.....	23
2. Réseau réciproque et points de haute symétrie :.....	24
Références :.....	26
Chapitre 2 : Concepts théoriques	27
Introduction	28
I. Les approximations de base :.....	29
1. L'hamiltonien exact du cristal :	29
2. L'approximation de Born-Oppenheimer :.....	30
3. L'approximation de Hartree :.....	31
4. L'approximation de Hartree-Fock :	32
II. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):.....	33
1. Introduction :	33
2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....	34
Théorème1:	34

Théorème 2 :	35
3. L'idée de Kohn et Sham :	36
4. Les équations de Kohn et Sham :	37
5. L'approximation de la densité locale (LDA) :	38
6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	40
7. Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel :	41
III. La méthode (FP-LAPW) :	42
1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :	42
2. Principe de la méthode FP-LAPW :	45
3. Les rôles des énergies de linéarisation:	46
4. Construction des fonctions radiales :	46
Références :	48

Chapitre 3 : Méthode et paramètres de calcul	51
Introduction :	52
I. Description du code WIEN2k :	52
II. Paramètres de calcul :	56
Références :	59

Chapitre 4 : Résultats et discussion	60
Introduction :	61
I. Les propriétés structurales :	62
II. Les propriétés électroniques :	67
1. Les structures de bandes électroniques :	67
2. Les densités d'états électroniques :	68
III. Les propriétés magnétiques :	72
IV. Les propriétés thermoélectriques :	72
1. Le coefficient de Seebeck :	74
2. La conductivité électrique :	76
3. Le facteur de mérite ZT :	80
Références :	82

Conclusion Générale	84
----------------------------------	----

Liste des figures :

<i>Figure I.1</i>	<i>Transistor MOS où les contacts de la source, grille et drain sont en NiSi</i>	Page 17
<i>Figure I.2</i>	<i>Représentation schématique de la séquence de formation des phases Ni-Si</i>	Page 21
<i>Figure I.3</i>	<i>Le diagramme d'équilibre du système Ni-Si</i>	Page 21
<i>Figure I.4</i>	<i>Les structures cristallines des composés formés par le Nickel et le Silicium</i>	Page 22
<i>Figure I.5</i>	<i>Représentation schématique de la cellule unitaire du NiSi orthorhombique, en bleu, les atomes de Nickel, et en rouge, les atomes de Silicium</i>	Page 23
<i>Figure I.6</i>	<i>Représentation schématique de la cellule unitaire du NiSi hexagonale: Nickel et Silicium, respectivement représentés en gris et noir.</i>	Page 23
<i>Figure I.7</i>	<i>Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système orthorhombique.</i>	Page 24
<i>Figure I.8</i>	<i>Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système hexagonal.</i>	Page 24
<i>Figure II.1</i>	<i>Potentiel « Muffin-Tin »</i>	Page 43
<i>Figure III .1</i>	<i>Cycle utilisé par l'organigramme du code WIEN2k.</i>	Page 54
<i>Figure III. 2</i>	<i>Le schéma du cycle SCF de WIEN2k</i>	Page 55
<i>Figure IV.1</i>	<i>L'énergie totale en fonction du volume pour les deux structures du NiSi</i>	Page 63
<i>Figure IV.2</i>	<i>Structure de bandes du NiSi orthorhombique par GGA</i>	Page 68
<i>Figure IV.3</i>	<i>Densités d'états électroniques totales du NiSi orthorhombique, Ni et Si par GGA</i>	Page 69

<i>Figure IV.4</i>	<i>Densités d'états électroniques partielles et totales du Ni et Si par GGA</i>	Page 69
<i>Figure IV.5</i>	<i>Densités d'états électroniques partielles et totales du Ni (à gauche) et Si (à droite) par GGA</i>	Page 70
<i>Figure IV.6</i>	<i>le Seebeck en fonction de $u-E_f$ pour différentes températures</i>	Page 75
<i>Figure IV.7</i>	<i>le Seebeck en fonction de la température pour différentes valeurs</i>	Page 75
<i>Figure IV.8</i>	<i>la conductivité électrique sur le taux de relaxation en fonction de la température pour différentes valeurs de $u-E_f$</i>	Page 77
<i>Figure IV.9</i>	<i>la conductivité électrique sur le taux de relaxation en fonction de $u-E_f$ pour différentes températures</i>	Page 79
<i>Figure IV.10</i>	<i>facteur de Mérite ZT en fonction de $u-E_f$ pour différentes températures</i>	Page 80
<i>Figure IV.11</i>	<i>facteur de Mérite ZT en fonction de la température pour différentes valeurs de $u-E_f$</i>	Page 81

Liste des tableaux :

<i>Tableau I.1</i>	<i>Données spécifiques des différentes technologies</i>	Page 18
<i>Tableau I.2</i>	<i>Caractéristiques clés en relation avec la formation du NiSi suivant différentes technologies microélectroniques.</i>	Page 18
<i>Tableau I.3</i>	<i>Comparaison entre les siliciures pour les applications ULSI.</i>	Page 19
<i>Tableau IV.1</i>	<i>Positions atomiques du NiSi d'orthorhombique calculées suivant les différentes approximations en comparaison avec d'autres travaux</i>	Page 62
<i>Tableau IV.2</i>	<i>Les paramètres de la structure NiSi orthorhombique par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux</i>	Page 65
<i>Tableau IV.3</i>	<i>Paramètres de structure des deux configurations du NiSi hexagonal par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux</i>	Page 66
<i>Tableau IV.4</i>	<i>Les différentes valeurs du moment magnétique du NiSi orthorhombique calculées avec celles des autres travaux</i>	Page 72
<i>Tableau IV.5</i>	<i>La valeur calculée de la résistivité en comparaison avec celles de l'expérience</i>	Page 78

.

Introduction Générale

Les matériaux constituent un paramètre très important pour toute évolution et développement de la vie des sociétés et des individus. La vie moderne est basée sur l'emploi de dispositifs et systèmes très développés autour de composants et éléments à base de matériaux avec des propriétés bien spécifiques. Les alliages représentent une catégorie de matériaux très importante pour plusieurs secteurs. Ils couvrent une gamme assez large de champs d'applications allant de la microélectronique, des nouvelles technologies, des télécommunications modernes et allant jusqu'à l'aéronautique. Ce type de matériaux prend ainsi de l'ampleur avec l'évolution rapide des besoins variés des personnes et sociétés, et parce qu'on est devenu capable de contrôler leurs propriétés électroniques, magnétiques, et mécaniques et ainsi tirer profit de l'ensemble de ces propriétés avantageuses qu'ils offrent et celles qu'on est arrivé à maîtriser et à modifier suivant nos besoins divers. Ces alliages sont mis au point par composition de plusieurs types d'éléments chimiques avec des caractéristiques et propriétés variables et diverses, et on assiste à la production des alliages très prometteurs et très intéressants qui sont à base d'éléments chimiques variés (métaux de transitions, terres rares, etc.).

Les métaux de transition constituent une variété d'éléments chimiques avec des propriétés physico-chimiques et surtout électroniques très intéressantes. Ces composés possèdent des configurations électroniques donnant lieu à de forte corrélation électronique, ce qui donne naissance à des phénomènes très variés [1]. L'étude de leurs propriétés dans le cas d'atomes simples ou sous forme composés et alliages constitue un défi scientifique théorique et un intérêt pour les applications pratiques.

Les métaux de transition présentent des propriétés physiques qui leur confèrent un intérêt majeur tant scientifique que pratique. Ainsi, que leur grande aptitude à former entre eux ou avec certains non-métaux des alliages ou des solutions solides avec des propriétés très attirantes pour la métallurgie, en aéronautique et en physique nucléaire [2].

L'étude des propriétés du NiSi est motivée par le vaste domaine d'application du composé, allant de la microélectronique, à la plasmonique, en passant par les batteries en Lithium, surtout avec la course incessante à la recherche de nouveaux matériaux répondant le mieux à la grande demande dans ce domaine en matière de dimensions et performances. Et à la suite de ces nouvelles exigences, le NiSi, est de loin un matériau qui offre le plus d'avantages en matière de performances et de ce fait, a été le meilleur candidat retenu pour les technologies de fabrication des dispositifs dites nanoélectroniques pour les applications en matière de contacts et d'interconnexions dans les dispositifs fabriqués actuellement et dans l'avenir et ne cèdera pas sa place bientôt surtout si certains problèmes en matière de stabilité thermique et qualité de morphologie des couches réalisées seront résolus rapidement. En plus de ses utilisations en microélectronique, le NiSi est aussi utilisé comme contact pour les batteries en Lithium des téléphones mobiles et PC portables ainsi que candidat pour des applications en plasmonique [3](comme guide d'onde, détecteur et capteur de lumière) et pour les nouveaux types de mémoires vives appelées NVRAM (pour Non volatile Random Access Memory) ou NGRAM (Next Generation RAM).

Et vu cette importance actuelle et future du composé NiSi, son étude théorique et son investigation expérimentale sont alors plus que nécessaires pour connaître mieux ses différentes propriétés pour essayer de tirer profit de ses avantages et essayer de comprendre mieux les problèmes observés expérimentalement (formation, instabilité thermique, etc.).

Ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé binaire à base d'un métal de transition à savoir le siliciure de Nickel (NiSi) sous ses deux possibles structures : orthorhombique et hexagonale.

Notre étude du NiSi, présentée dans ce mémoire se veut détaillée et complète et pour cela, on a effectué une étude des deux structures possibles: la structure orthorhombique, reportée dans la majorité des travaux expérimentaux et par quelques études théoriques, et hexagonale observée par quelques auteurs dans certaines conditions spécifiques d'expérience.

Ce mémoire est organisé comme suit : après cette introduction générale, un chapitre est dédié à l'état de l'art et la présentation des matériaux étudiés suivi d'un chapitre consacré aux concepts de la théorie de la fonctionnelle de la densité et ses différentes approximations, ainsi qu'aux modèles de représentation des fonctions d'ondes. Le troisième chapitre donne un aperçu du code Wien2k ainsi qu'à la méthode et les paramètres pris en compte dans les calculs réalisés. Dans le chapitre quatre, les résultats obtenus ainsi que l'interprétation et la discussion sont détaillés. Les principaux points de conclusion à relever sont rassemblés dans la conclusion générale en fin de ce mémoire.

Références :

- [1] Encyclopédie Universalis : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/metaux-metaux-de-transition/>
- [2] Encyclopédie Wikipedia: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Métal_de_transition](https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal_de_transition)
- [3] M. G. Blaber, M. D. Arnold and M. J. ford, Journal of Physics: condensed Matter, **22**(14), 143201 (2010)

Chapitre 1

Etat de l'art et Présentation du composé étudié

Introduction :

Dans ce chapitre, on présente brièvement le composé étudié dans le cadre de ce mémoire, à savoir le NiSi, qui est un composé binaire à base d'un métal de transition. On essayera de présenter l'état de l'art concernant ce composé très intéressant théoriquement et expérimentalement. Et montrer l'intérêt théorique de l'étude qu'on a menée ainsi que l'intérêt technologique et pratique de ce composé à large éventail d'utilisation, en soulignant les avantages de ce composé par rapport aux autres matériaux en concurrence.

I. L'état de l'art du Siliciure de Nickel :

Les siliciures de métaux de transition tels que TiSi_2 , CoSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 , TaSi_2 ont été utilisés depuis le début des années 80 dans tous les dispositifs microélectroniques comme contacts ohmiques, électrodes de grilles, interconnexions locales, barrières de diffusion, etc. afin de réduire les résistances de contacts dans les transistors. Leur emploi avait été étudié et expérimenté dès le début des années 70 déjà [1], et ils ont remplacé avantageusement les métaux simples dans les interconnexions dans les dispositifs de la microélectronique. Actuellement, les siliciures tels que NiSi ont une place très importante en sub-microélectronique (ou nanoélectronique) où ils sont utilisés principalement comme contacts [2] (figure I.1) et pour les différents types d'interconnexions des différents dispositifs microélectroniques et surtout comme contacts dans les CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) pour réduire ce qu'on appelle les résistances séries (qui sont des résistances parasites) pour les technologies 65 nm et 45nm mais il est surtout l'unique composé candidat pour les applications futures des technologies 32 nm et 22 nm [3,4].

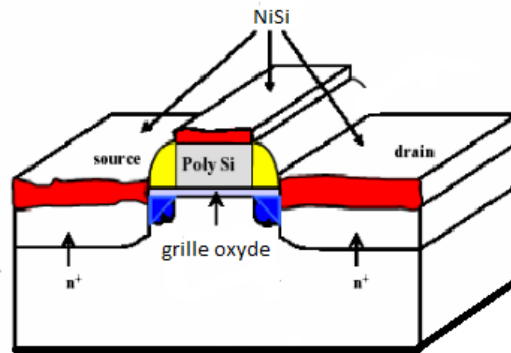


Figure I.1. Transistor MOS où les contacts de la source, grille et drain sont en NiSi

Le composé NiSi s'est imposé comme le plus approprié siliciure comparativement aux deux classiques TiSi_2 et CoSi_2 , pour les applications aux dispositifs nanoélectroniques [5]. En plus de ces utilisations, le NiSi est surtout très intéressant pour les applications unidimensionnelles dans les nanostructures comme nanotubes et nano-fils [1]. Parmi les dernières applications et non les moindres l'utilisation pour les anodes des batteries de Lithium des téléphones mobiles, tablettes, PC portables [6] ainsi que dans les nouveaux types de mémoires appelées NVRAM (les RAM non volatiles) ou NGRAM (pour Next Generation RAM) et dans des applications comme guide d'onde et capteur de lumière dans le domaine très prometteur de plasmonique qui est une branche de la nanophotonique car ils sont parmi d'autres Siliciures qui constituent une bonne alternative aux métaux utilisés dans ce domaine (or et argent) [7].

L'évolution de l'échelle d'intégration ne cesse de continuer vers des composants de taille de plus en plus petite (22 nm très prochainement) (tableau I.1) et qui s'accompagne d'architectures plus complexes, avec l'utilisation de nouveaux matériaux et d'épaisseurs de plus en plus faibles. Et dans cette évolution incessante, on est passé du TiSi_2 au CoSi_2 puis c'est l'ère du NiSi avec des épaisseurs inférieures à 10 nm.

Année de première production	2003	2004	2007	2010	2013	2016
Technologie	100	90	65	45	32	22
DRAM demi-pas (nm)	100	90	65	45	32	22
Longueur de grille des microprocesseurs (nm)	45	37	25	18	13	9
Epaisseur des contacts en siliciure (nm)	25	20	17	13	13	13

Tableau I.1. Données spécifiques des différentes technologies [6]

La réduction des dimensions des composants électroniques avec l'accélération du processus de miniaturisation (Tableau I.2) impose l'intégration de nouveaux composés tels que NiSi, car les siliciures de titane et de cobalt atteignent leurs limites en termes de fiabilité.

Caractéristiques	Technologie		
	130 nm	90 nm	65 nm
Longueur des grilles(nm)	53	37	25
Epaisseur du siliciure (nm)	29.2	20.4	13.8
Max de Si consommé (nm)	19 – 38	13 – 26	9 – 18
Max résistivité du contact ($\mu\Omega.cm^2$)	32	21	11
Profondeur de la jonction (nm)	39 – 78	27 – 45	18 – 37

Tableau I.2. Caractéristiques clés en relation avec la formation du NiSi suivant différentes technologies microélectroniques [8]

En effet, le monosiliciure de nickel présente plusieurs avantages par comparaison avec les autres siliciures, avantages résumés dans le Tableau I.3.

	TiSi ₂	CoSi ₂	NiSi
Température de formation (°C)	600-700	600-700	400-600
Résistivité des couches minces (μΩ.cm)	13-20	14-20	14-20
Taux de Silicium consommé	2.27	3.64	1.83
Epaisseur de siliciure	2.51	3.52	2.34
Point de fusion (°C)	1500	1326	992
Température de stabilité thermique (°C)	< 950	900	700

Tableau I.3. Comparaison entre les siliciures pour les applications ULSI [6]

Plusieurs études expérimentales ont été effectuées depuis les années 70, montrant les avantages du NiSi relativement aux deux composés classiquement utilisés, à savoir le TiSi₂ et le CoSi₂, qui ont poussé à remplacer ces derniers par le NiSi, ces avantages sont [8]:

- Faible budget thermique de formation.
- Faible résistivité surtout à dimension réduite (une résistivité de 10 μΩcm pour des nano-fils de 50 nm a été rapportée [8]).
- Faible fuite des dispositifs.
- Consommation de Si réduite.
- Basse température de formation comparativement au CoSi₂ et TiSi₂.
- Procédé de formation en une seule étape de recuit seulement.
- Formation contrôlée essentiellement par diffusion de Ni.
- Adapté aux dispositifs à base de SiGe.

Cependant, malgré ces avantages, il y a des défis à relever pour une meilleure utilisation et intégration du NiSi en microélectronique, dont les importants sont :

- Comprendre sa phase de formation à basse température
- Contrôler et limiter la diffusion du Ni dans le Si
- Empêcher la formation du NiSi₂
- Accroître la stabilité morphologique et thermique du NiSi

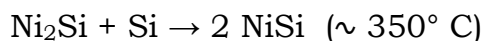
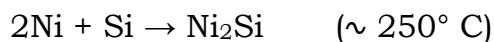
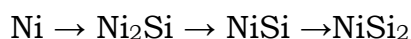
Il est à noter ici que :

- A haute température (environ 700 °C) le NiSi réagit avec le Si pour former le NiSi₂.
- Les couches minces de NiSi produites peuvent rapidement se dégrader à haute température (ce qui produit une mauvaise stabilité morphologique de ces couches).
- Pour résoudre le problème de stabilité thermique du NiSi, certains expérimentateurs ont proposé l'addition du Palladium ou du Platine [9] et ce pour pousser la formation du NiSi₂ vers des températures plus hautes.

II. Formation du Siliciure de Nickel :

On peut faire croître du NiSi sur un substrat en Silicium soit par dépôt du Nickel sur un substrat en Silicium polycristallin sous vide et en réalisant une cuisson thermique, soit utiliser une irradiation laser, soit par implantation ionique [9].

Les principales réactions chimiques qui ont lieu sont comme suit :



Le Nickel et le Silicium forment six composés stables en volume comme le montre le diagramme de phase, cependant ; seulement trois composés sont détectés lors d'une croissance de couches de Ni sur du Si pour former des couches minces de NiSi. Au début de la croissance, Ni réagit pour former des couches de Ni₂Si, à partir de 250 °C, qui croît jusqu'à ce que tout le Ni déposé

réagit totalement, puis environ 350 °C, la phase NiSi commence à se former, et à la température haute (supérieure à 750 °C) seule la phase NiSi₂ est possible.

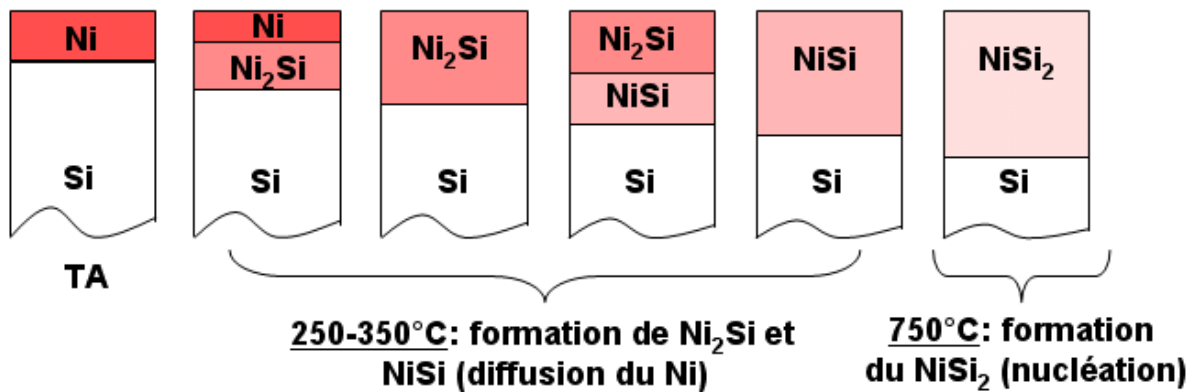


Figure I.2. Représentation schématique de la séquence de formation des phases Ni-Si [10]

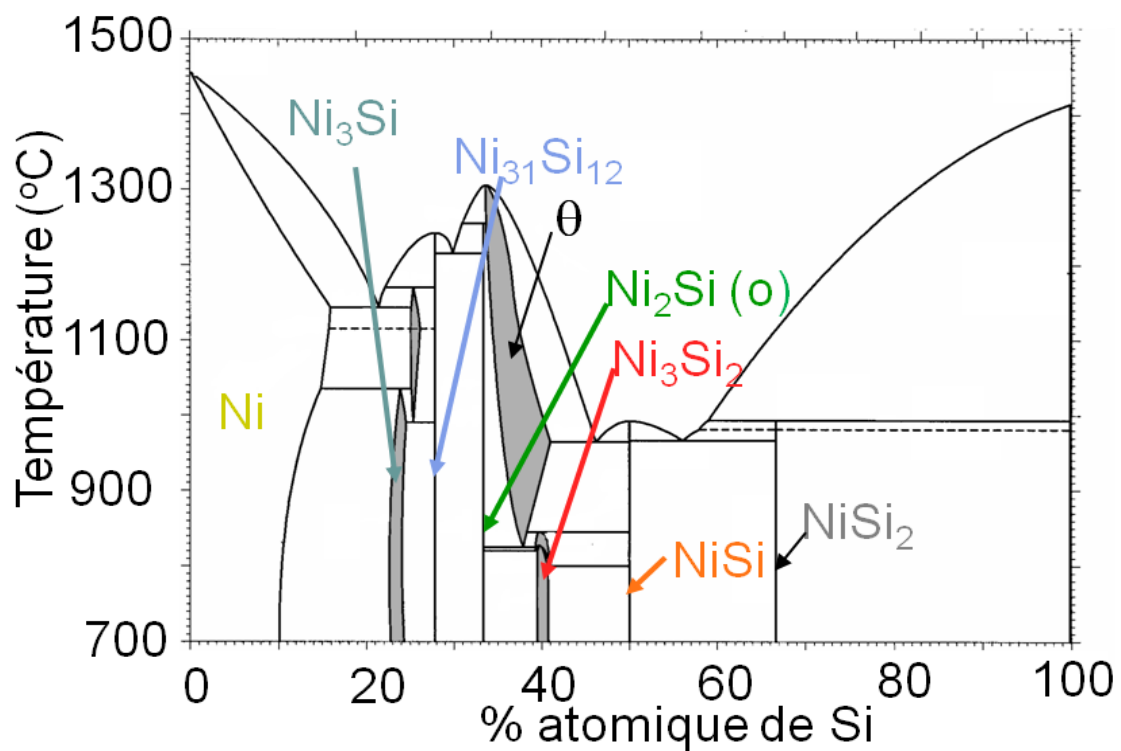


Figure I.3. Le diagramme d'équilibre du système Ni-Si [11]

III. Structure cristalline du NiSi :

Le composé NiSi est le résultat de l'association des atomes de Nickel avec ceux du Silicium. Le Silicium étant de structure cristalline de type Diamant (une forme dérivée du Cubique à Faces Centrées : CFC) et le Nickel aussi est de structure cristalline de type CFC.

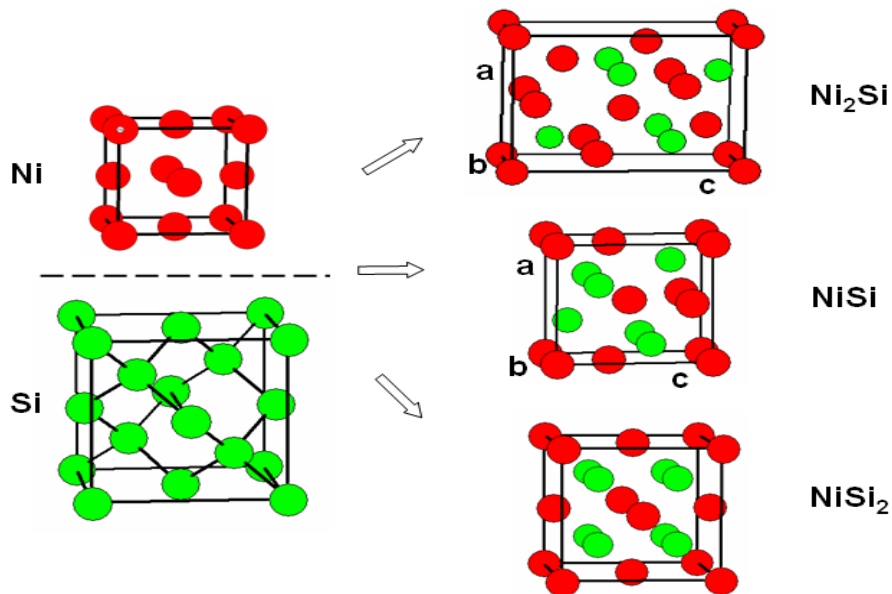


Figure I.4. Les structures cristallines des composés formés par le Nickel et le Silicium

1. Réseau direct :

Le composé NiSi cristallise dans une structure orthorhombique de type MnP, structure vérifiée et validée expérimentalement et théoriquement, cependant, sous certaines conditions spécifiques, Föll [12], d'Heurle [13] et Dai [14] ont identifié une structure hexagonale du NiSi. Cette structure, non présente dans le diagramme de phase bien connu du NiSi [10], a été reportée pendant la croissance de couches minces de NiSi sur un substrat de silicium suivant l'orientation (111). Autrement, la structure principale observée est une structure MnP orthorhombique, notée généralement NiSi d'orthorhombique. Pour expliquer la présence de cette structure certains auteurs [12,13] soutiennent le fait que la structure NiSi d'orthorhombique peut être décrite comme une structure hexagonale déformée. Malheureusement cette phase

hexagonale n'est pas du tout décrite en littérature et non encore bien étudiée et mérite bien de l'être.

a) Structure orthorhombique :

Orthorhombique (structure type MnP)

Groupe d'espace : 62 (Pnma)

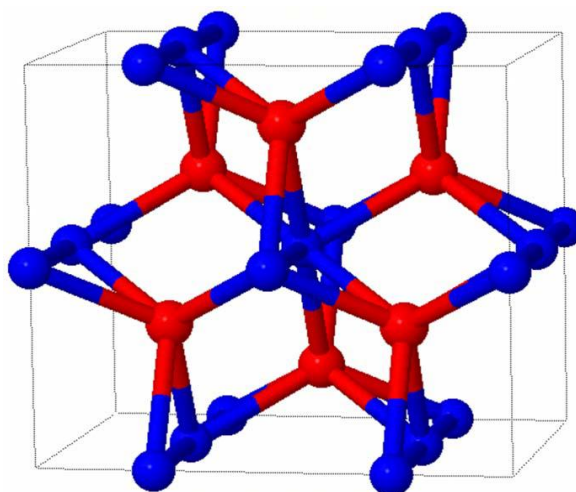


Figure I.5 Représentation schématique de la cellule unitaire orthorhombique du NiSi, en bleu, les atomes de Nickel, et en rouge, les atomes de Silicium [15].

b) Structure hexagonale :

Groupe d'espace 194 (B8₁); P6₃/mmc ;

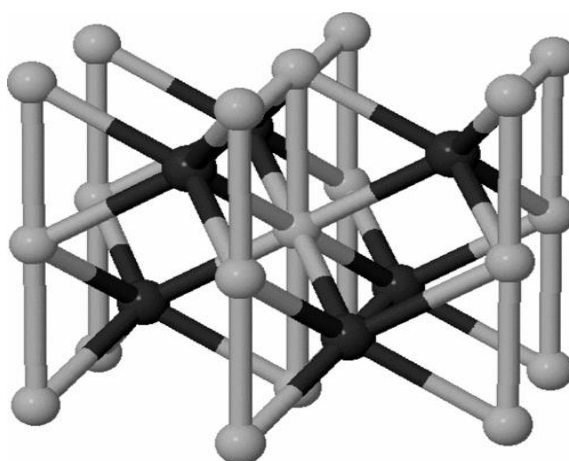


Figure I.6 Représentation schématique de la cellule unitaire hexagonale du NiSi : Nickel et Silicium, respectivement représentés en gris et noir [16].

2. Réseau réciproque et points de haute symétrie :

Dans le réseau réciproque, la structure orthorhombique du NiSi est représentée par la forme de la figure III.6, les points de haute symétrie sont aussi représentés.

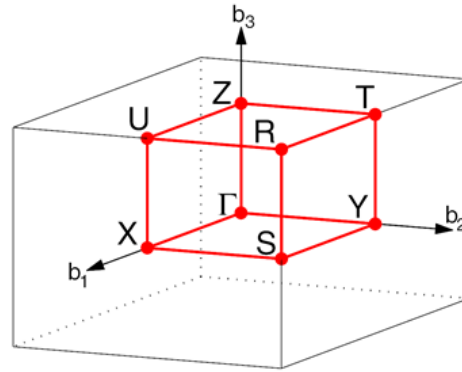


Figure I.7 Représentation schématisée des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système orthorhombique.

Les coordonnées des points de haute symétrie sont: $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $S(1/2,1/2,0)$, $Y(0,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $U(1/2,0,1/2)$, $R(1/2,1/2,1/2)$, $T(0,1/2,1/2)$.

La structure hexagonale du NiSi est représentée dans le plan réciproque par la forme de la figure III.7, les points de haute symétrie sont aussi représentés.

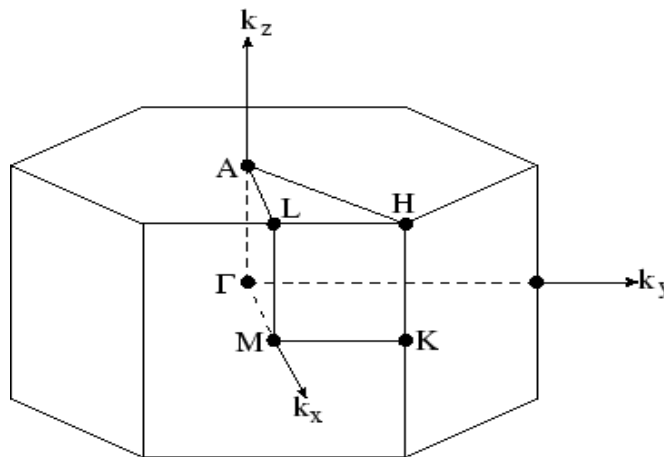


Figure I.8 Représentation schématisée des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système hexagonal [16]

Les coordonnées des points de haute symétrie sont : $\Gamma(0,0,0)$, $M(1/2,0,0)$, $K(2/3,1/3,0)$, $A(0,0,1/2)$, $L(1/2,0,1/2)$, $H(2/3,1/3,1/2)$

Références :

- [1] L. J. Chen, Silicide Technology for Integrated Circuits, edition IEE, (2004).
- [2] C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier. Microelectronic Engineering, 70, 144 (2003)
- [3] W. P. Maszara, J. Electrochem. Soc. 152, G550 (2005)
- [4] J. Liu and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 88, 192111 (2006)
- [5] Yong-Ning Zhou et al., Electrochem. Commun. 13, 546–549 (2011)
- [6] L. J. Chen, « Silicide formation », chapitre 2 de la référence 1
- [7] M. G. Blaber, M. D. Arnold and M. J. Ford, Journal of Physics: condensed Matter, 22(14), 143201 (2010)
- [8] C. Lavoie, C. Detavernier, and P. Besser, « Nickel Silicide Technology » chapitre 5 de la référence 1
- [9] D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. Pan, and S. K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. 75, 1736 (1999).
- [10] Oana COJOCARU MIRE DIN, « précipitation du bore dans le silicium implanté et redistribution du bore et platine lors de l'inter-diffusion réactive dans les films minces nickel/silicium », thèse de doctorat, université de Rouen, France 2009.
- [11] T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, ASM International (1990)
- [12] H. Föll, P. S. Ho, and K. N. Tu, Philos. Mag. A 45, 31 (1982)
- [13] F. d'Heurle et al., J. Appl. Phys. 55, 4208 (1984)
- [14] J. Y. Dai, D. Mangelinck, and S. K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. 75, 2214 (1999)
- [15] D. Connétable and O. Thomas, Phys. Rev. B 79, 094101 (2009)
- [16] D. Connétable, O.J. Thomas, Phys. Rev. B 81, 075213 (2010)

Chapitre 2

Concepts théoriques

Introduction :

Dans ce chapitre, on va essayer de présenter les bases théoriques de notre étude, à savoir les approximations de base qui ont permis d'aboutir à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la DFT et ses théorèmes clés qui ont fait d'elle un outil très puissant ainsi que les différentes approximations et méthodes utilisés dans ce mémoire.

La DFT constitue une théorie très réussie et qui a mérité la considération et l'estime de toute la communauté scientifique de physique et chimie. Cette théorie basée sur la mécanique quantique a prouvé qu'elle est très solide et constitue aujourd'hui un outil très puissant dans plusieurs domaines de sciences fondamentales.

Mais la DFT ne pouvait avoir le succès et la considération qu'elle a aujourd'hui sans les travaux théoriques de *Hohenberg* [1] et Kohn puis formulés par Kohn et Sham [2]. Car ces derniers ont pu rendre la DFT plus pratique et plus rentable de point de vue calcul scientifique des propriétés des matériaux par les méthodes *ab initio*. Ces travaux ont abouti aux célèbres théorèmes qui constituent la base de la DFT pratiquée aujourd'hui dans divers domaines. Et il faut rappeler ici que ces théorèmes de la DFT qui ont permis l'utilisation pratique de la DFT ont été couronnés par un prix Nobel au chimiste Walter Kohn en 1998. Ce qui prouve la reconnaissance tardive du monde scientifique aux pères de la DFT. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn puis les équations de Kohn et Sham ont reformulé la DFT, mais il a fallu ensuite rendre la DFT de plus en plus pratique et exploitable. Ce qui s'est fait par les différentes approximations qui ont vu le jour depuis la naissance de la DFT. On pourrait citer les différentes approximations telles que l'approximation de la densité Locale (ou LDA), et l'approximation du gradient généralisé (ou GGA), et leurs améliorations successives. Toutes ces approximations nécessitent un bon choix de bases pour les fonctions d'ondes. Et c'est là que intervient la deuxième partie qu'il faut mener à bien pour aboutir aux bons

résultats dans les simulations et calculs ab initio, c'est-à-dire , bien choisir le modèle des fonctions d'ondes à adopter. On trouve alors la méthode des ondes planes augmentées (ou APW) et ses versions améliorées : LAPW, FP-LAPW, etc.

Dans ce chapitre, on présentera donc, la DFT, les différentes approximations relatives au choix du potentiel et les différentes méthodes de représentation des fonctions d'ondes.

I. Les approximations de base :

1. L'hamiltonien exact du cristal :

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) [3,4], l'Hamiltonien total ($\hat{H}_T$) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, $\hat{T}_T$, et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, $\hat{V}_T$:

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II.1})$$

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes $T_n, T_e, V_{n-e}, V_{e-e}, V_{n-n}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}i}^2}{M_n}$	Énergie cinétique des N noyaux de masse M_n .
$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}i}^2}{m_e}$	Énergie cinétique des M électrons de masse m_e .
$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{ \vec{R}_i - \vec{r}_j }$	Interaction coulombienne attractive noyau-électron.
$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{ \vec{r}_i - \vec{r}_j }$	Interaction coulombienne répulsive électron- électron.

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{Interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.}$$

Soit:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [5], on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n / m_e \approx 1800$, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\Psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_R(\vec{r})$ [6]

$$\Psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Dans le cadre de cette approximation on peut alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [5]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation II.2 et II.3) et le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation I.5 et I.6) [4, 7, 8].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

3. L'approximation de Hartree :

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [9,10], elle consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.7})$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux. L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II.8})$$

Où :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

$V_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $V_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree pour le $i^{ème}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [13]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3(\vec{r}') \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.10})$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation (II.10) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i = \sum_{j=0}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.11})$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés. En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.08), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i V_{ext}(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$ donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions d'onde monoélectroniques $\Psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (II.11). C'est pour trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états monoélectroniques occupés mis en jeu est très grand, la densité monoélectronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\rho_i(\vec{r})$.

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{N_e} |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.13})$$

4. L'approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI [14], car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [15] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «déterminant de Slater» [16].

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin. La fonction Ψ donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [17]

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \int d^3(\vec{r}') \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \Psi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [18].

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

1. Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [19] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons [20].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i représente la position de chaque électron i . La fonction d'onde

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est solution de l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.17})$$

Où l'hamiltonien H du système d'électrons (de masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.18})$$

Dans l'équation (II.18), T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe, $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice α) :

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \quad (\text{II.19})$$

La résolution de l'équation (II.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons, V_{ee} . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [19], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

Théorème 1:

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) d_{r_1} d_{r_2} d_{r_3} \dots d_{r_N} \quad (\text{II.20})$$

détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$. Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans II.20), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [21]. D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [22, 23] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T - V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int d_r V_{ext}(r) \rho(r) \quad (\text{II.22})$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $F[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int d_r \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$ [19,24].

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système. Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état

fondamental dans un potentiel externe donne. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

3. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [25], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.23})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales ψ_i :

$$T_S(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) d_r \quad (\text{II.24})$$

(L'indice s fait référence à une seule particule) A partir de la densité (II.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(\vec{r})}{|r-\vec{r}|} d_r d_{\vec{r}} \quad (\text{II.25})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (\text{II.26})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. II.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \quad (\text{II.27})$$

où la densité électronique est définie par l'expression (II.23).

4. Les équations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.27), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [26]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (\text{II.28})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) dr, \quad (\text{II.29})$$

Où les coefficients, ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq. II.28) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (\text{II.30})$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.31})$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux

réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermitique. Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [27]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{eff}\right)\Psi_i = \varepsilon_{ij}\Psi_i \quad (\text{II.32})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (II.32), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [28]:

$$E_{GS} = \sum_I^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(\vec{r})}{|r-\vec{r}|} d_r d_{\vec{r}} + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} d_r \quad (\text{II.33})$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (II.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.34})$$

$V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange et de corrélation

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

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile. La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ (Eq. II.26 et II.31) [11] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d_r \quad (\text{II.35})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$, désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II.35) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{II.36})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LAD}(r) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.37})$$

La résolution autocohérente des équations (II.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA. La fonction $\epsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II.38})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [24] :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II. 39})$$

Des valeurs précises de $\epsilon_c(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [29]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de $\epsilon_c(\rho)$ [29]. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de $\epsilon_c(\rho)$. L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [30]. Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. II.36) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\epsilon_c(\rho) dr$ électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles $\epsilon_c(\rho)\rho(r) dr$. On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970 [31, 32], quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) et ceux de Moruzzi et al. (1978) [28] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

Il est à noter que bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [33] proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{x\alpha}(r) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.40})$$

Avec le potentiel local X_α

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.41})$$

Dans l'expression (II.36), α désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres [34]. Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (\text{II.42})$$

La dérivée fonctionnelle de (II.42) donne le potentiel de l'équation (II.41).

6. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{xc} qui dépend de la densité en r , et du gradient de la densité en r :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r) \nabla \rho(r)) \quad (\text{II.43})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [23, 11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

7. Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel auto cohérent, ou d'une densité électronique auto cohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente (Self Consistent Field « SCF ») [25].

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence. Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.31), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales ψ_i de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq. II.23). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (n - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (\text{II.44})$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la

convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

Il est à noter que lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

III. La méthode (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [35], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [36,37]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [38] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que qu'on puisse traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW » Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [36]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (M) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à

l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II .01)

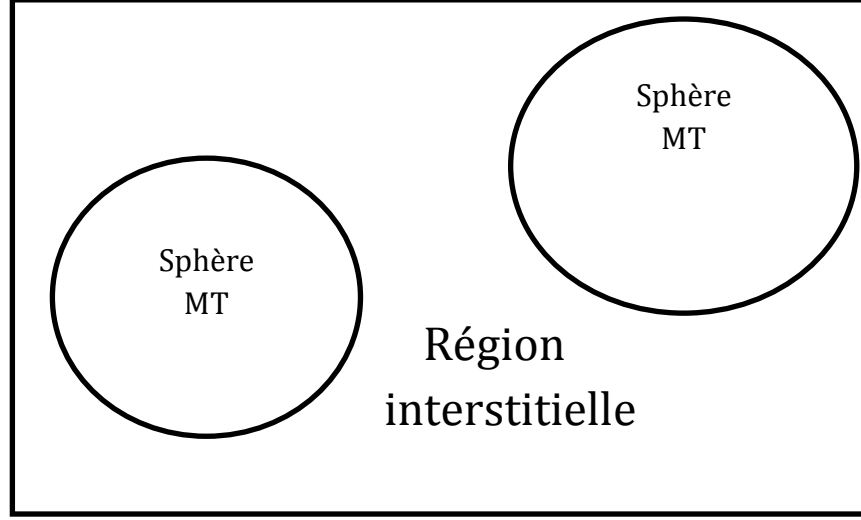


Figure II-1: le modèle « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(R) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère M , Ω le volume de la cellule, C_G

Et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm}

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [35] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{dr^2U_1}{dr^2} + U_1 \frac{dr^2U_2}{dr^2} \quad (\text{II.48})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.48) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.49})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de (II.49). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées,

notamment celles proposées par Koelling [39] et par Andersen [35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2. Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [40, 41, 42], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II .41) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.50})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions

$\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kugler [43] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [44] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

3. Les rôles des énergies de linéarisation:

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [42]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FPLAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

4. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi,

la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9. système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq.II.31), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales ψ_i , de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} , (Eq. II.23). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (\text{II.52})$$

Références :

- [1] P. Hohenberg, « Inhomogeneous Electron Gas », Physical Review, vol. 136, n° 3B, B864–B871 (1964)
- [2] W. Kohn, et L.J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Physical Review, vol. 140, n° 4A, A1133-A1138 (1965)
- [3] Jenő Sólyom, “ Fundamentals of the Physics of Solids”, Volume 1 Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007).
- [4] Ulrich Rössler, Solid State Theory : An Introduction, Springer (2004).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [6] Yves Quéré, physique des matériaux, édition Ellipses, Paris (1988).
- [7] Jens Peder Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [8] Michael Tinkham, “Group Theory and Quantum Mechanics”, Dover Publications (2003).
- [9] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. Edition W. A. Benjamin, New York (1964).
- [10] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure, Volume 1. McGraw Hill, (1960).
- [11] G. Allan et M. Lannoo, J. Phys. France, 44, 1355-1363 (1983).
- [12] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [13] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition Ellipses, Paris (1986).
- [14] V.A. Fock, Z. Phys., 61, 126 (1930).
- [15] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] J. C Slater, Phys. Rev., 34, 1293 (1929); 38, 38 (1931).

- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [20] Levente Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMT0 Method and Applications", Springer, London (2007).
- [21] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. Solid State Physics, 38, 135-221 (1984).
- [22] J. P. Perdew Y.Wang, in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [23] A. D. Bercke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [24] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989).
- [25] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., 140, A1133-A1138 (1965).
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 137, N°6 (1965).
- [27] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston (1994).
- [28] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978).
- [29] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45, 566-569 (1980).
- [30] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4, 2064-2083 (1971).
- [31] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of Lif in the local-density formalism. Phys. Rev. B 16, 2901-2926 (1977).
- [32] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Phys. Rev. B 15, 5049-5065 (1977).

-
- [33] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev., 81, 385-390 (1951).
- [34] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B 5, 2466-2468 (1972).
- [35] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [36] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition Ellipses, Paris (1986).
- [37] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [38] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [39] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F, 5, 2041 (1975).
- [40] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [41] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [42] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [43] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 9, 661 (1979).
- [44] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)

Chapitre 3

Méthode et paramètres de calcul

Introduction :

Les calculs menés dans cette étude sur le matériau NiSi, ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et réalisés par le code wien2k.

Dans ce chapitre on va citer les méthodes et approximations employées pour réaliser les différents calculs ab initio des différentes propriétés et paramètres du NiSi. Ainsi que les paramètres utilisés par le code Wien2k. On donne aussi un aperçu du code Wien2k, qui intègre ces méthodes de calcul ab initio.

I. Description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [1], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes de recherche à travers le monde [3]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [4], les systèmes supraconducteurs à haute température [5], les surfaces des métaux de transition [6], les oxydes non ferromagnétiques [7], et les molécules [8]. Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure III. 1) [9], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [3]:

- Une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.
- L'exécution du cycle self consistant (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [9]:

NN : Un programme qui calcule les distances entre les atomes, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : un programme qui produit les densités atomiques, et détermine comment les différents orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure des bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, produit l'expansion pour les harmoniques du réseau, et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

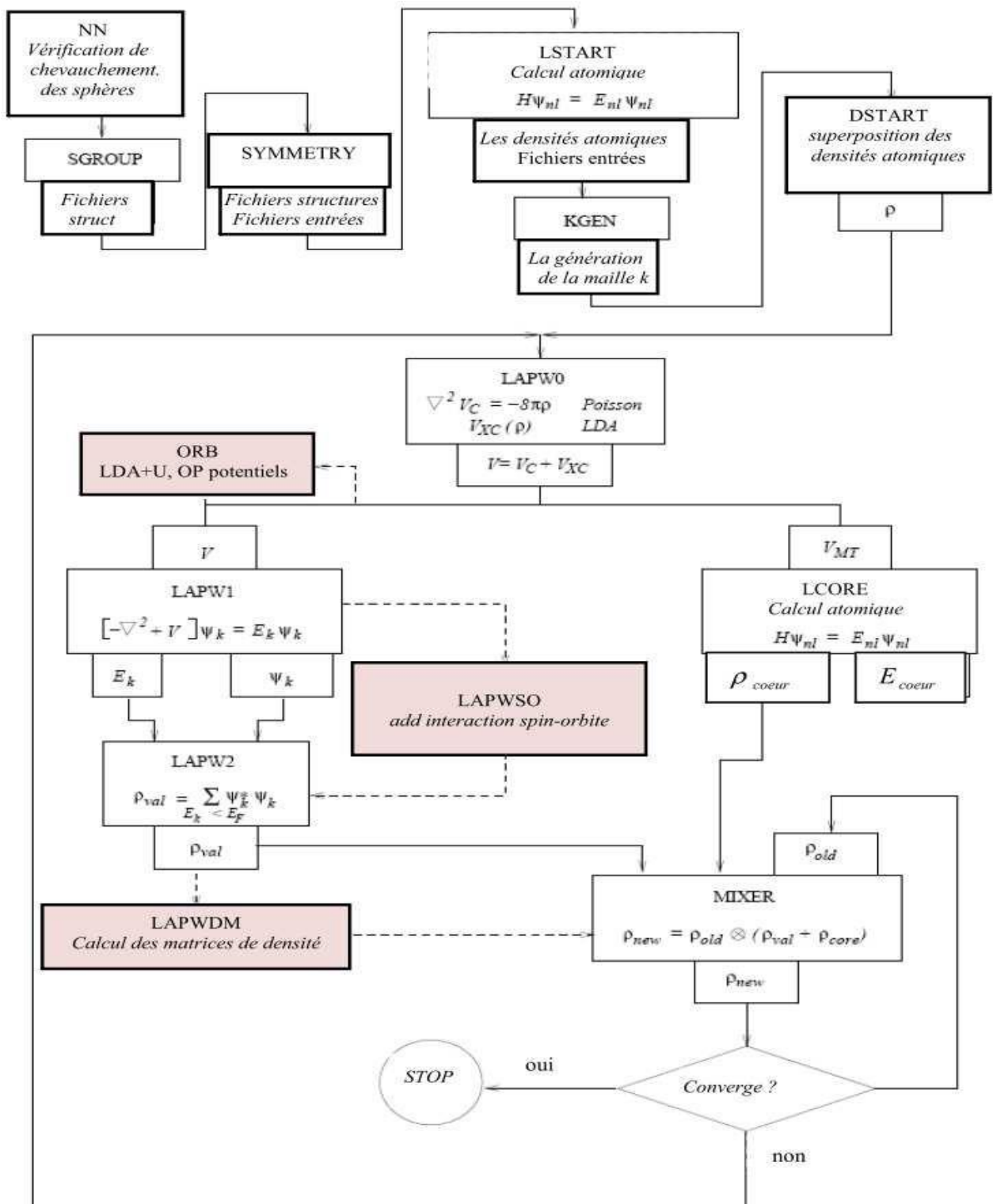


Figure III.1 : Cycle utilisé par l'organigramme du code WIEN2k [9].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la (figure III.2) [10], qui est composé de cinq programmes indépendants [11]:

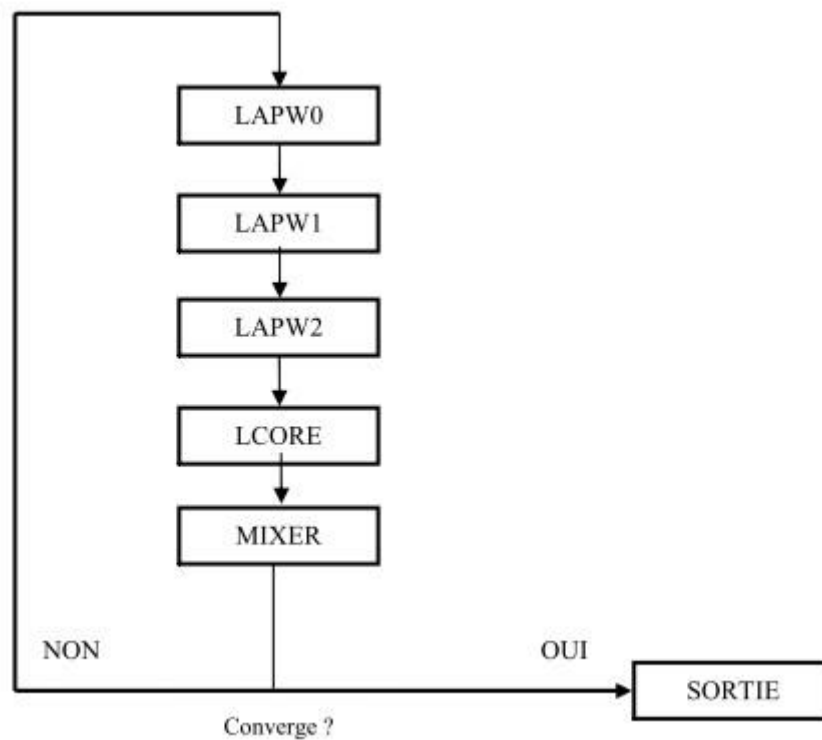


Figure III. 2 Le schéma du cycle SCF de WIEN2k [10]

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). La commande LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de

Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Grâce à d'autres programmes présents dans le code WIEN2k, d'autres propriétés peuvent être calculées telles que la densité de charge, structure des bandes, densité d'états, ...etc.

II. Paramètres de calcul :

Les calculs réalisés dans cette étude sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [9]. Les atomes du Nickel et Silicium sont traités par la méthode FP-LAPW. Dans cette méthode les fonctions d'ondes, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin (MT) non chevauchées, et en ondes planes dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire.

Il faut noter que dans le code Wien2k, les états de cœur et de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par une approche relativiste de Dirac-Fock, tandis que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire.

Les fonctions électroniques d'échange et de corrélation ont été traitées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) [12]. Parallèlement, nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale. Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW à une énergie de coupure de $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin dans la cellule unitaire et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy. On a

commencé par la relaxation des positions atomiques ; une fois la structure relaxée obtenue, nous avons utilisé ces positions atomiques pour calculer les paramètres d'équilibre de la structure (paramètres de maille, volume et les modules de compressibilité), et ce en ajustant l'équation de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [13].

Dans cette étude, les états Ni $[3d^8 4s^2]$ et Si $[3s^2 3p^2]$ sont traités comme des états de valence, et le reste sont considérés comme des états de cœur.

Les données du NiSi de structure hexagonale:

Structure cristalline : hexagonale, $a=b \neq c$ et $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

Groupe d'espace : 194 (P63/mmc)

Cellule unitaire= 4 atomes (2 Ni et 2 Si)

Les atomes Si occupent les sites Wyckoff (2a) (0, 0, 1/2) (0, 0, 0)

Les atomes Ni occupent les sites Wyckoff (2d) (1/3, 2/3, 3/4) ((2/3, 1/3, 1/4)

R_{MT} (Si) =2.00 Bohr, et R_{MT} (Ni)=2.15 Bohr

$R_{MT.K_{max}} = 7$ Ry

Nombre de points k : 1500

Les données du NiSi de structure orthorhombique :

Structure cristalline : orthorhombique, $a \neq b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Groupe d'espace : 62 (Pnma)

Cellule unitaire =8 atomes (4 Ni et 4 Si), chaque atome Ni est entouré par 6 atomes Si et vice versa.

Les atomes Si occupent les sites Wyckoff (4c) (x, 1/4, z), (-x, 3/4, -z)

Les atomes Ni occupent les sites (4c) (1/2-x, 3/4, 1/2+z), (1/2+x, 1/4, 1/2-z)

R_{MT} (Si)=1.90 Bohr et R_{MT} (Ni)=2.00 Bohr

$R_{MT}.K_{max} = 7 \text{ Ry}$

Nombre de points k : 1500

Références :

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comp. Phys. Commun. 147, 71 (2002).
- [3] C. Hébert, Micron 38, 12–28 (2007).
- [4] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [5] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B42, 2051 (1990).
- [6] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [7] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [8] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun. 94, 31 (1996).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties”, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [10] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190–198 (2003)
- [11] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications 126, 294– 309 (2000).
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)

Chapitre 4

Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats des calculs effectués des principales propriétés du composé binaire NiSi dans sa structure orthorhombique et hexagonale. Comme nous avons signalé auparavant de ce mémoire, la structure orthorhombique étant la plus connue, a été très étudiée expérimentalement dans le but des recherches visant l'utilisation du NiSi en microélectronique [1-8], mais la structure hexagonale observée dans certaines conditions d'expérience particulière n'a pas suscitée autant d'intérêt, donc il y a peu de données concernant cette structure. De ce fait, ni les positions atomiques, ni les paramètres de mailles ne sont donc vérifiés ou validés expérimentalement sauf peut-être le très peu de tentatives théoriques [9,10]. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline de notre composé, en déterminant les positions atomiques optimales par relaxation de la structure cristalline, puis effectuer une optimisation du volume pour trouver la structure la plus stable entre les deux structures étudiées et calculer les paramètres de maille ainsi que le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale du système pour chaque structure. Puis, nous sommes passés à l'étude de la structure électronique à travers l'analyse de la structure de bandes et la densité des états électroniques (DOS). Par la suite, nous passerons aux résultats des calculs des propriétés magnétiques et des propriétés de transport.

I. Les propriétés structurales :

La première étape de l'étude des structures du composé NiSi est obligatoirement la minimisation des paramètres internes. Pour ce faire, on a procédé à la relaxation des positions atomiques avec l'approximation GGA avec sans polarisation de spin. Les positions atomiques ainsi trouvées sont présentées et comparées avec celles des autres travaux expérimentaux et théoriques dans le tableau IV.1.

Les paramètres de mailles expérimentaux pris en compte pour les calculs pour la structure orthorhombique sont : $a=5.177 \text{ \AA}$; $b=3.325 \text{ \AA}$; $c=5.616 \text{ \AA}$ [3], et pour la structure hexagonale sont : $a= 3.28 \text{ \AA}$; $c= 5.23 \text{ \AA}$ [11]

	X_{Ni}	Z_{Ni}	X_{Si}	X_{Si}	Z_{Si}	Z_{Si}	
nos calculs	0.009	0.187	0.321	0.179	0.084	0.584	GGA, GGA sp
PAW	0.008	0.189	0.320	0.179	0.084	0.584	GGA sp [8]
US	0.008	0.188	0.321	0.179	0.084	0.584	GGA sp [8]
	0.0083	0.188	0.582	0.1789			GGA [10]
US	0.0068	0.188	0.318		0.0786		GGA [7]
Exp.	0.006	0.184	0.330	0.170	0.080	0.580	[2]
Exp.	0.0078	0.187	0.321		0.0816		[12]
Exp.	0.0069	0.187	0.312		0.1041		[7]
Exp.	0.0090	0.1854	0.5874	0.1790			[10]

Tableau IV.1 Positions atomiques du NiSi d'orthorhombique calculées suivant les différentes approximations en comparaison avec d'autres travaux

Il est à constater les points suivants :

- que ce soit un calcul avec spin polarisé ou sans spin polarisé, on a pratiquement les mêmes valeurs, ce qui est dû au fait que le NiSi est non magnétique (ce qui sera discuté dans la section du calcul des propriétés magnétiques)
- globalement, on remarque un très bon accord entre les valeurs des positions atomiques trouvées par calcul GGA avec l'expérience et avec les autres travaux théoriques dont les références sont mentionnées sur le tableau.
- les quelques différences minimales dans les valeurs trouvées par rapport à quelques travaux expérimentaux sont justifiées par le fait que ces expériences sont réalisées sur des couches minces ou/et à températures ambiantes et/ou avec des polycristaux, or nos calculs sont faits à $T = 0$ K (calcul à l'état fondamental) et pour des structures monocristallines, que le calcul est supposé fait sur des volumes [4, 7, 10].

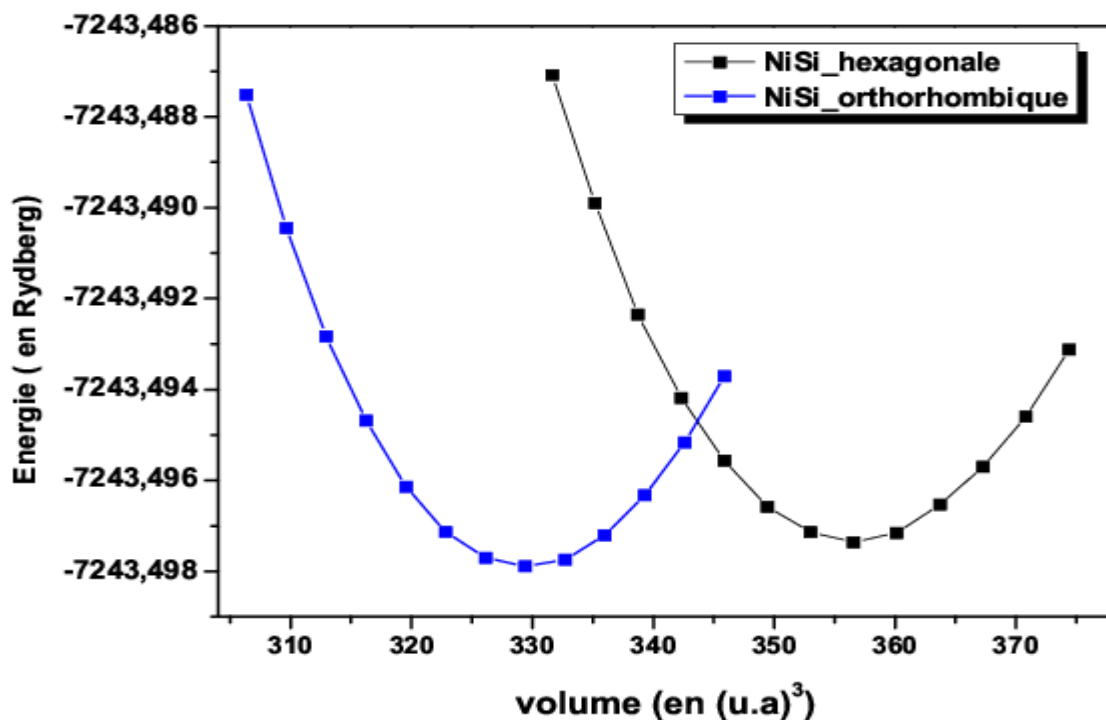


Figure IV.1 L'énergie totale en fonction du volume pour les deux structures du NiSi

Il est à noter ici qu'on a obtenu :

- l'énergie totale du NiSi orthorhombique est $E = -7243.59379966$ (Rydberg),
- L'énergie totale du NiSi hexagonal est $E = -7243.49735277$,

Après la relaxation des positions atomiques et optimisation du volume des deux structures : NiSi orthorhombique et NiSi hexagonal, on a tracé les deux courbes de l'énergie totale en fonction du volume dans la même figure pour faire une comparaison des deux minima des courbes. Il en découle que la structure orthorhombique est énergiquement la plus stable des deux structures [4,5], ce qui concorde parfaitement avec l'expérience et les précédents travaux théoriques [7,8].

L'optimisation de la structure NiSi consiste à étudier la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Pour déterminer les paramètres d'équilibre, à savoir les paramètres de maille, le volume, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . On a effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs des paramètres de maille. Les paramètres de maille à l'équilibre sont calculés en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [13].

Les valeurs obtenues des différents paramètres de la structure orthorhombique du NiSi ainsi optimisée sont regroupées dans le tableau IV.2. D'après ces valeurs, on peut relever les points suivants :

- Les valeurs obtenues par calcul sans spin polarisé sont identiques à celles avec spin polarisé, ce qui confirme un caractère non magnétique de notre système;
- Les valeurs obtenues concordent parfaitement avec l'expérience, notamment des références [3, 4, 12].

Les valeurs obtenues par GGA sont très proches des valeurs expérimentales, estimées obtenues dans des conditions d'expérience (température, système monocristallin et volume de la structure) très proches de nos considérations de calcul;

Les valeurs de l'expérience avec des couches minces et des structures en polycristal sont loin de nos valeurs et de celles des autres expériences, car il faut noter que dans le cas de couches minces, des variations significatives de ces paramètres dues à la présence non négligeable de défauts, d'impuretés et des contraintes locales importantes sont caractérisables [5]. Rabadanov et al. présentent les paramètres cristallins pour la phase NiSi à partir d'études sur un monocristal ($a=5,1752 \text{ \AA}$; $b=3,321 \text{ \AA}$; $c=5,6094 \text{ \AA}$) et donc exempt des contraintes locales [4].

Méthode	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V_0 (\text{\AA}^3)$	B_0 (GPa)	B'_0	Observation
Nos calculs	5.164	3.378	5.597	97.635	177.1718	4.4965	GGA sp ¹
	5.161	3.381	5.596	97.638	177.0344	4.5614	GGA
Théorique	5.154	3.343	5.590	96.314			LMTO [2]
US	5.165	3.378	5.621	98.071			GGA sp [8]
PAW	5.179	3.365	5.613	97.819	168		GGA sp [8]
Exp.	5.177	3.325	5.616	96.671			[3]
Exp.	5.182	3.334	5.619	97.074			[7]
Exp.	5.175	3.332	5.609	96.73			[4] à 295 K
Exp.	5.18	3.34	5.62				[1]
PAW	5.191	3.234	5.483				LSDA [14]

Tableau IV.2 Les paramètres de la structure NiSi de orthorhombique par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux

¹ sp: calcul avec spin polarisé

Il a été établi qu'avec une augmentation de température de 295 à 418 K ; le paramètre de maille b diminue considérablement alors que a et c augmentent sensiblement; tout ça est accompagné d'une augmentation du volume de la cellule unitaire [4].

Il a été démontré que le GGA donnait une bonne description des métaux de transition et de leurs siliciures comparativement à la LSDA [15,16].

Pour la structure hexagonale, on a obtenu les résultats des optimisations comme présenté sur le tableau IV.3

Méthode	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Observation
Nos calculs	3.519	4.82	51.72	165.8991	4.4108	GGA sp
	3.545	4.854	52.83	150.6265	4.8248	GGA
US	3.51	4.83				GGA sp [9]
PAW	3.50	4.82				GGA sp [9]
FP-LAPW	3.50	4.83				GGA sp [9]
Exp.	3.28	5.23				[11]

Tableau IV.3 Paramètres de structure du NiSi hexagonal par GGA en comparaison avec les autres travaux

D'après les valeurs obtenues du tableau IV.3, plusieurs remarques sont à noter concernant les paramètres de structure pour la structure hexagonale du NiSi:

- Peu ou pas assez de travaux théoriques et expérimentaux sont disponibles pour la structure hexagonale, ce qui donne à notre travail un plus de point de vue originalité;
- Il y a une concordance entre nos résultats obtenus par GGA et ceux de Connétable pour les paramètres de maille de NiSi hexagonal [9].

- D'après les seules valeurs de l'expérience disponibles (il s'agit de celles de Dai et al. [11] et d'Heurle et al. [17]), on remarque des différences avec celles qu'on a obtenues, ceci s'explique par les conditions particulières de l'expérience (couches minces déposées sur le plan (111)), en plus, il est à rappeler que ces résultats ne sont ni validés ni confirmés par d'autres travaux.

II. Les propriétés électroniques :

1. Les structures de bandes électroniques :

Le gap ainsi que les bandes électroniques au niveau de la région du niveau de Fermi (E_F) déterminent la densité électronique et donc les propriétés électroniques et optiques du matériau.

Les structures de bandes de la phase orthorhombique du NiSi (ou o_NiSi) calculées, par GGA, dans la zone de Brillouin entre -14 eV et 8 eV selon les points de haute symétrie : $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $S(1/2,1/2,0)$, $Y(0,1/2,0)$, $Z(0,0,1/2)$, $U(1/2,0,1/2)$, $R(1/2,1/2,1/2)$, $T(0,1/2,1/2)$, sont présentées dans la figure III.2, le niveau de Fermi est y représenté aussi. Il y a quatre bandes qui croisent le niveau de Fermi, ce qui engendre une continuité des états électroniques, ayant pour conséquence directe le caractère métallique du NiSi. On observe une faible dégénérescence de deux bandes au niveau de Fermi.

Il y a quatre bandes qui croisent E_F , mais seules deux bandes faiblement dégénérées traversent E_F dans la plupart des directions de symétrie. En conséquence, la densité d'états au niveau de Fermi est très faible, ce qui est en accord avec les autres calculs de Boulet [2] et de Connétable [8]. Au niveau de E_F , les états d du nickel et états sp du silicium sont hybridés. Ceci peut être expliqué par l'environnement local de silicium (six premiers voisins sont des atomes de nickel)

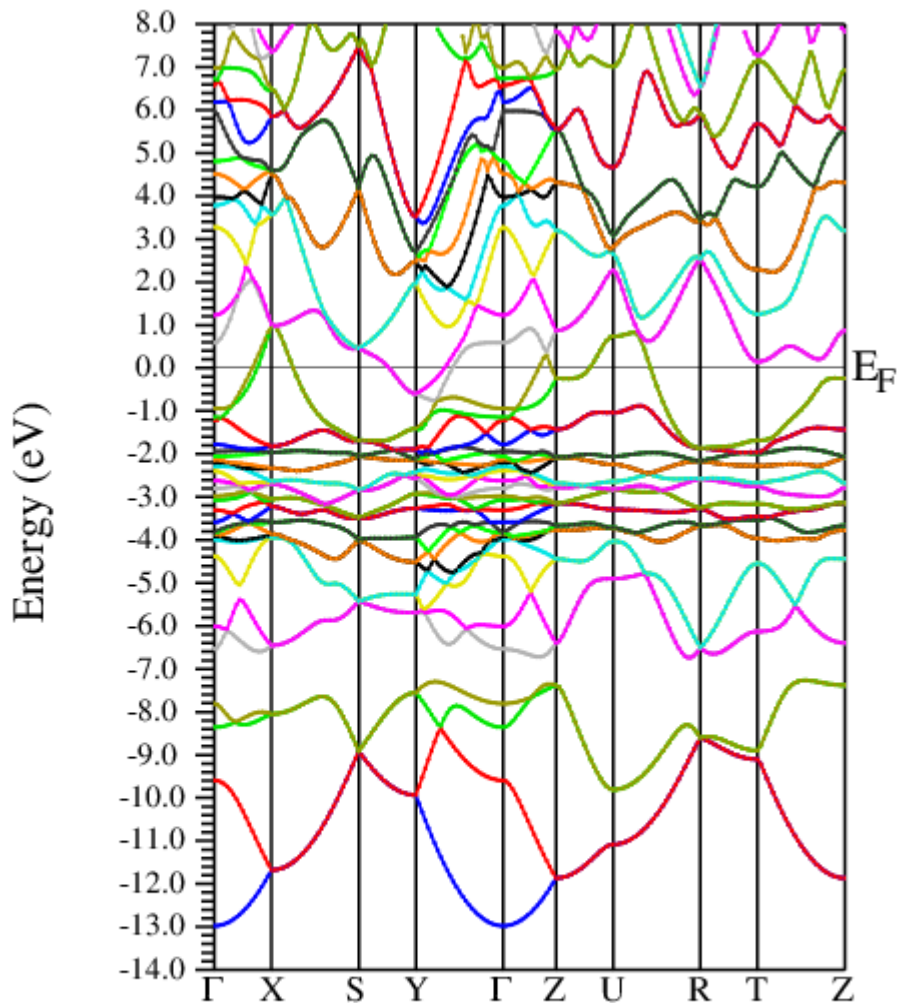


Figure IV.2 Structure de bandes du NiSi_orthorhombique par GGA

2. Les densités d'états électroniques :

Les densités d'états du composé NiSi d'orthorhombique ont été calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés lors des calculs des propriétés structurales à l'aide de l'approximation GGA. Elles sont illustrées sur les figures IV.3, IV.4 et IV.5. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. On peut résumer les principales remarques et constats concernant ces densités comme suit :

- Une nette dominance de la contribution du Ni par rapport au Si (figure IV.3), et au sein du Ni, ce sont les états d qui ont une contribution dominante par rapport aux autres états (figure IV.5 de gauche).
- Une profonde région dominée par la contribution des états d-Ni entre -1 et -4.5 eV, ayant son maximum aux alentours des -1.96 eV.

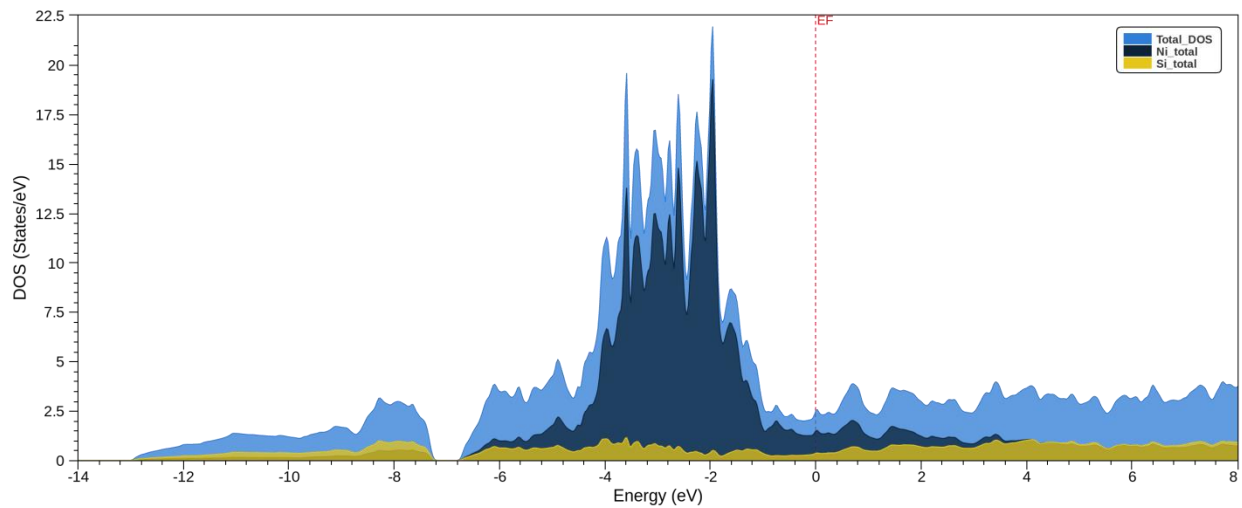


Figure IV.3 Densités d'états électroniques totales du NiSi orthorhombique, Ni et Si par GGA

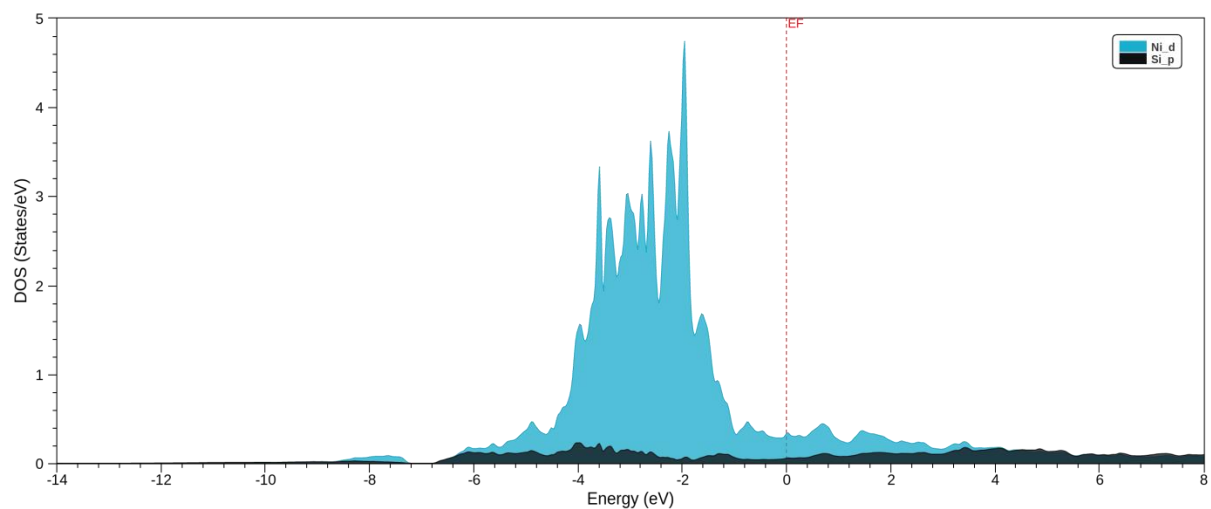


Figure IV.4 Densités d'états électroniques partielles des états d_Ni et p_Si par GGA

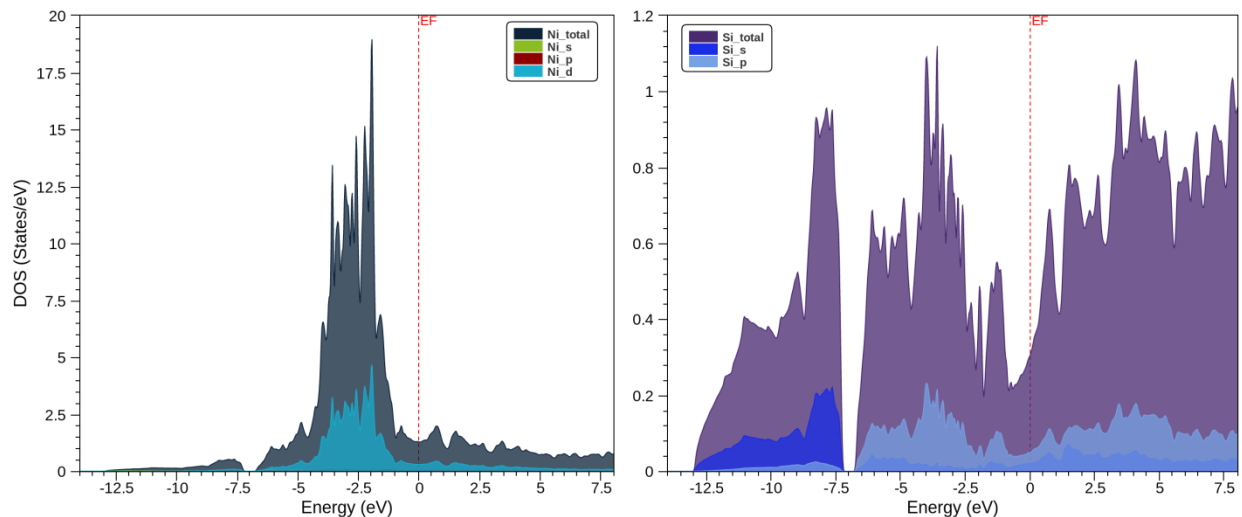


Figure IV.5 Densités d'états électroniques partielles et totales du Ni (à gauche) et Si (à droite) par GGA

- Un gap est observé entre -6.8 et -7.2 eV
- Pour le Silicium, on remarque une dominante contribution des états p par rapport aux états s globalement, avec un pic (maximum) aux alentours de -4 eV. Cependant, une dominante contribution des états s par rapport aux états p est observée dans la région entre -7 à -13 eV, avec un maximum de l'ordre de 0.217 aux environs de -7.96 eV.
- Pour le nickel, on assiste à une domination totale de la contribution des états d. cette contribution est maximale, de l'ordre de 18.96, à -1.96 eV. Au niveau de Fermi, la densité électronique totale du Nickel est de 1.27 seulement, et est de l'ordre de 0.29 pour les états d, et de 0.021 pour les états p et de 0.006 pour les états s.
- Dans des études antérieures [18,19], il a été rapporté que la densité d'états électronique totale du NiSi a trois points caractéristiques suivants:
 - ✓ le couplage des états d-Ni et p-Si (environ 5 eV au-dessous de E_F);
 - ✓ la structure majeure dans un état 3d-Ni non liante se trouvant plus près de E_F (centré entre 2 et 3 eV en dessous de E_F); et
 - ✓ les états antiliants d-Ni et p-Si au-dessus de E_F .

D'après les figures IV.3, IV.4 et IV.5, on remarque que les densités des états 3d-Ni dans les bandes de valence ont de grandes intensités par rapport aux

densités de Si. Les parties traversant E_F sont constituées des densités des états 3d-Ni. Cette bande étroite d est caractéristique des métaux de transition, de sorte que NiSi aurait un caractère de métal de transition.

Une hybridation entre les états 3d-Ni et sp-Si au niveau E_F , peut être due au fait qu'un atome de Silicium est entouré par six atomes de Nickel (figure I.IV).

Les faibles densités 3d-Ni qui croisent E_F (caractère commun aux métaux de transition), impose un caractère de métal de transition au composé NiSi.

En effet, la valeur calculée de la densité d'état partielle d-Ni montre que les densités totales des bandes de valence jusqu'au niveau de Fermi sont presque les mêmes pour NiSi et l'atome simple de Ni, ce qui suggère qu'il n'y a pas de transfert de charge significatif entre les sites Ni et Si. Par conséquent, l'interaction entre les atomes Ni et Si dans NiSi devrait être faible, et la bande non liante 3d-Ni serait dominante dans la bande de valence [20].

Il a été établi, par tous les travaux précédents sur le NiSi, le fort caractère métallique de la liaison dans NiSi, qui est caractérisée par la mise en commun de plusieurs électrons dotés d'un fort degré de liberté; ces électrons libres sont à l'origine de la conduction du courant électrique dans le métal. On constate que NiSi a une bande 3d métallique et la liaison est de caractère covalent entre les atomes Ni et Si [20]. Cette liaison covalente entre le Ni et le Si est le résultat de l'hybridation entre les orbitales 3d-Ni et 3p-Si malgré que la liaison dans les métaux de transition est connue pour être totalement due aux orbitales d-Ni. Ceci est en accord total avec les conclusions d'autres travaux [8, 10, 20].

En fin, il est à noter aussi que les états 3s-Si sont complètement occupés par contre les états 3p sont partiellement occupés et forment avec les états 3d du métal de transition Nickel une liaison métallique.

III. Les propriétés magnétiques :

Etant donné que dans le composé NiSi il y a un atome connu par son magnétisme (le métal de transition Ni), on a tout pour penser à étudier le magnétisme dans le composé NiSi. En partant de ces considérations, on a effectué le calcul du moment magnétique par toutes les approximations utilisées, dans la cellule unitaire du NiSi. Ce calcul donne une valeur nulle du moment magnétique total (MMT) dans la cellule unitaire du NiSi, malgré que pour un atome simple Ni le moment magnétique qu'on a calculé est de $0.62 \mu_B$. Cette valeur nulle a été obtenue expérimentalement par Wilson [3] et théoriquement par Connétable [8]. Cette absence de moment magnétique est expliquée par la faible densité d'états au niveau de Fermi [20], comme déjà mentionné lorsqu'on a parlé des densités d'états du NiSi plus haut.

Méthode	MMT (μ_B)	Observation
Nos calculs	0.0011	GGA sp
Exp.	0.00	[3,21]
PAW	0.00	[8]

Tableau IV.4 Les différentes valeurs du moment magnétique du NiSi d'orthorhombique calculées avec celles des autres travaux

IV. Les propriétés thermoélectriques :

Un matériau thermoélectrique est capable de transformer la chaleur en électricité, ou déplacer des calories par l'application d'un courant électrique, donc il fait une transformation d'énergie électrique en énergie thermique et vice versa. Après les nombreuses études des années 60 sur la thermoélectricité (matériaux, propriétés et applications), et qui ont eu un succès extraordinaire, ce n'est qu'à partir de 1996 que de nouvelles études soient relancées sur ce

genre de matériaux. Mais ce n'est qu'à partir de 2005 que ce domaine d'application des matériaux thermoélectriques connaisse un succès très spectaculaire. Et on est devant une évolution exponentielle du nombre des études pour subvenir à une demande très forte d'une catégorie de matériaux avec des propriétés très spécifiques pour les nouveaux champs d'application qui s'ouvrent et qui sont très prometteurs, allant de la climatisation et la réfrigération en passant par le photovoltaïque et les énergies renouvelables, etc.

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres:

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique (S/s.m ou $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K)

Les bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés, et par ailleurs, une conductivité thermique faible [22].

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques du composé NiSi orthorhombique, on a utilisé le code BoltzTraP [23], qui se base sur le modèle de Boltzmann (basé sur le modèle du gaz d'électrons), par l'intermédiaire de l'équation de transport de Boltzmann. Etant donné que le NiSi est un métal, le modèle du gaz d'électrons reste un modèle valide et donne de bons résultats pour ce genre de matériaux. Pour le calcul des paramètres de transport, on a exploité nos résultats des propriétés électroniques obtenus par l'application de la méthode GGA, pour la consistance de ces résultats d'une part et pour une comparaison ultérieure avec les autres travaux. Dans ce genre de calcul, il est très recommandé de faire un calcul self-consistent avec un très grand nombre de points k. Pour ce faire, on a utilisé 50 000 points k. On a effectué le calcul du coefficient du Seebeck, ou pouvoir thermoélectrique S, la conductivité électrique σ , et le facteur de mérite ZT, et ce pour différentes valeurs de températures (de 50 à 900 K), en variant la valeur du potentiel chimique U de 0.5426 eV à 0.84212 eV, donc la valeur $U-E_F$ varie de - 2 eV à +2 eV car la valeur de E_F du NiSi orthorhombique obtenue par nos calculs GGA est de

0.69241 eV. Ce qui est largement suffisant pour s'assurer d'étudier le cas des porteurs de charges négatives (les électrons) majoritaires et le cas des porteurs de charges positives (les trous) majoritaires, en passant par la valeur zéro du potentiel chimique à laquelle le potentiel chimique coïncide avec le niveau de Fermi (il faut se rappeler que $U = E_F$ à 0 K).

1. Le coefficient de Seebeck :

Le coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (en anglais thermopower), permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique, il s'exprime en V/K. Un Seebeck positif reflète un type-p de porteurs (trous) tandis qu'un Seebeck négatif reflète un type-n de porteurs (les électrons). Il a été établi par l'expérience que les valeurs pour les matériaux usuels sont de l'ordre du $\mu\text{V/K}$.

- La valeur maximale du Seebeck négatif est de $-63,67 \mu\text{V/K}$ pour $u-E_f = -1,7 \text{ eV}$ et à $T=900 \text{ K}$.
- La valeur maximale du Seebeck positif est $+26.15815 \mu\text{V/K}$ est enregistrée à $T=200 \text{ K}$ pour $u-E_f = -1.86 \text{ eV}$

Dans la figure IV.5, Une valeur maximale de $S = -61.3 \mu\text{V/K}$ est observée à $T = 750 \text{ K}$, pour un potentiel chimique U de 0.56812 eV (Seebeck négatif, donc porteurs de type n), une deuxième valeur de $S = -57.5 \mu\text{V/K}$ à $T = 500$ pour $U = 0.5676 \text{ eV}$ (Seebeck négatif, donc porteurs de type n), la plus grande valeur positive du Seebeck est de $30.7 \mu\text{V/K}$ (donc porteurs de type p), obtenue à $T = 250 \text{ K}$ pour $U = 0.555 \text{ eV}$. Pour une température ambiante, on a un Seebeck positif de $29.12 \mu\text{V/K}$ pour $U = 0.555 \text{ eV}$. Il faut remarquer que ces valeurs obtenues sont supérieures à celles des métaux (ne dépassant pas $10 \mu\text{V/K}$ généralement), c'est très intéressant comme résultat, car ces valeurs du Seebeck justifie l'emploi du NiSi dans les thermocouples industriels à haute température (fonctionnant jusqu'à 1200°C) [24]. Mis à part ces quelques valeurs positives et négatives relatives au type de porteurs, c'est un Seebeck de très faible valeur pour toutes les autres valeurs du potentiel chimique, quelle que soit la température, ce qui est caractéristique des métaux en général.

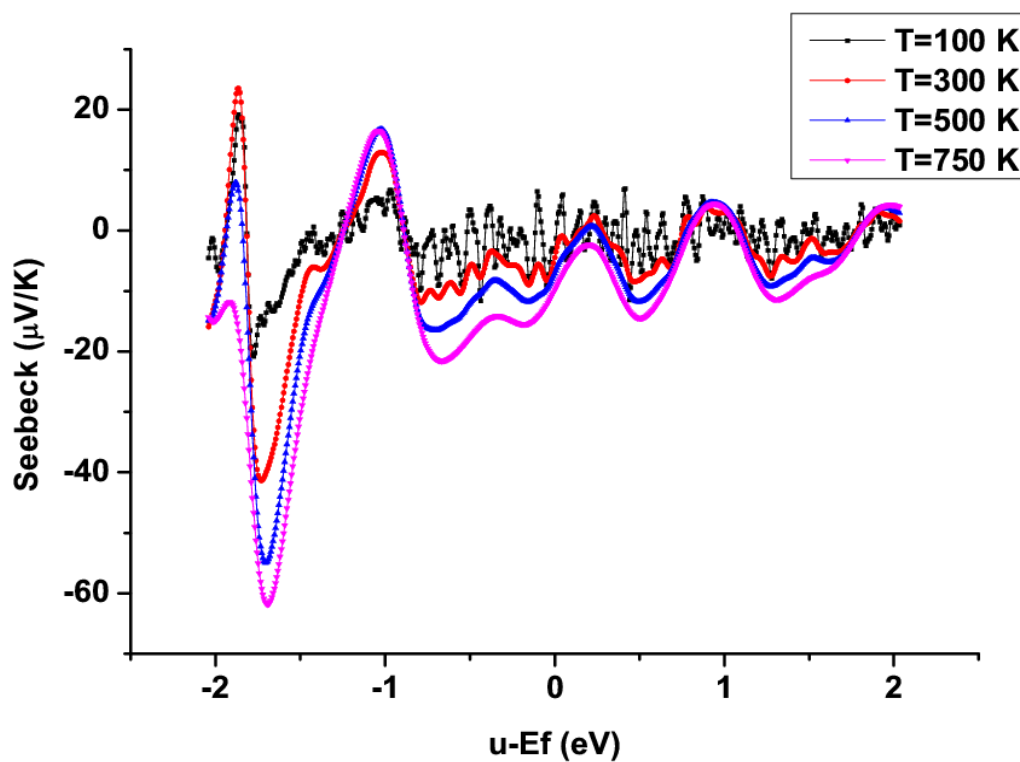


Figure IV.6 le Seebeck en fonction de $u-E_f$ pour différentes températures

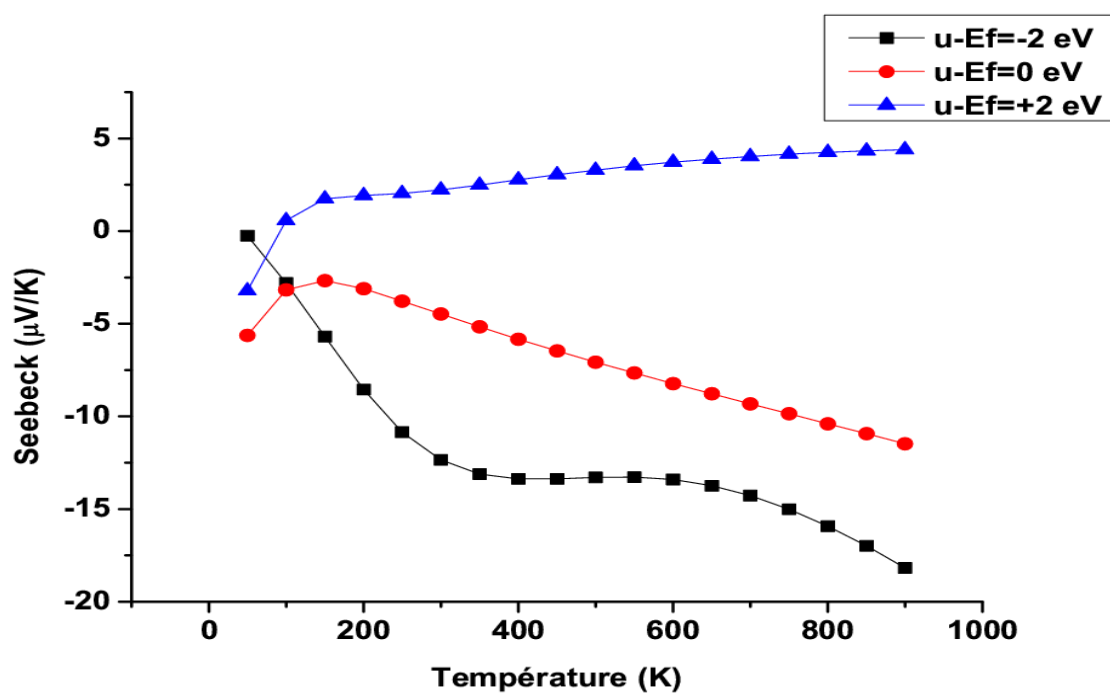


Figure IV.7 le Seebeck en fonction de la température pour différentes valeurs de $u-E_f$

D'après la figure IV.6, On observe aussi que la valeur du Seebeck est contrôlée conjointement par la température et le potentiel chimique (donc du type et du nombre de porteurs de charges majoritaires). A part les grandes valeurs décrites plus haut, les faibles valeurs de Seebeck du NiSi sont dues à la compensation de la contribution des électrons en dessus de E_F par la contribution des électrons en dessous de E_F [10]. Il est à noter ici que tous les métaux ont un coefficient de Seebeck très faible, car les distributions électroniques au-dessus et en dessous du niveau de Fermi sont symétriques et il y a une compensation. Le Seebeck dépend essentiellement de la densité des porteurs et son signe suit le type de porteurs (n ou p). Dahal et al. [10] ont calculé les coefficients Seebeck, et ont remarqué une variation de la valeur du Seebeck en fonction de la direction, ce qui prouve l'anisotropie du Seebeck.

2. La conductivité électrique :

On sait bien que pour une meilleure performance thermoélectrique, le matériau doit posséder une grande conductivité électrique et une faible conductivité thermique.

La figure IV.7 représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour un potentiel chimique égal à E_F , on constate que celle-ci est plus sensible à la variation du potentiel chimique (type et nombre de porteurs de charges majoritaires) qu'à la variation de la température. Donc l'effet du dopage est plus garanti que l'effet de la température, ce qui peut être exploité pratiquement pour augmenter la conductivité électrique du NiSi, reste à définir quel type d'éléments à choisir pour cela.

Aussi, pour le NiSi, on remarque de grandes valeurs de σ/τ et par conséquent de la conductivité électrique, ce qui est caractéristique des métaux en général et surtout du NiSi, ce qui a rendu le NiSi très intéressant et premier candidat comme contact en microélectronique, en photovoltaïque (comme contact des cellules photovoltaïques), et contact pour les batteries en Lithium (pour les téléphones mobiles, les PC portables et les tablettes).

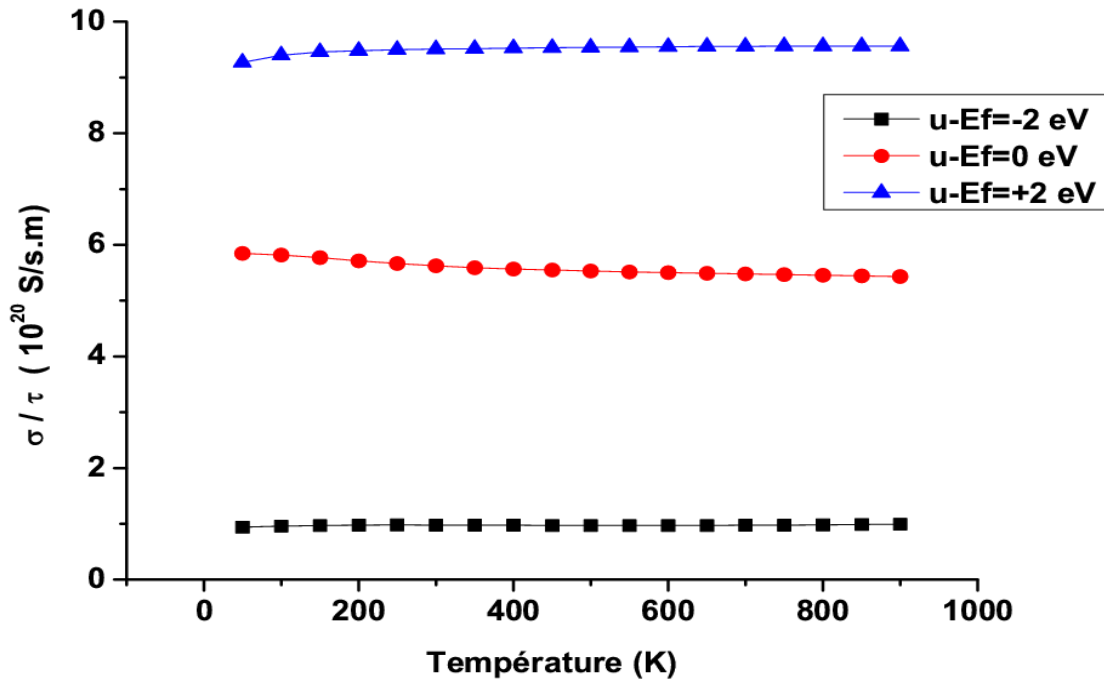


Figure.IV.8 la conductivité électrique sur le taux de relaxation en fonction de la température pour différentes valeurs de $u-E_f$

La résistivité à température ambiante peut être calculée à travers la conductivité électrique, si on tient compte du fait que dans le code BoltzTraP la valeur de temps de relaxation est prise indépendante de la direction et a pour valeur moyenne 10^{-14} s, on peut alors calculer la résistivité du NiSi comme suit :

La Conductivité électrique/ taux (σ/τ) est de $5,6242399 \cdot 10^{20}$ S/s.m à $T = 300$ K et ce pour $u=E_f$, la résistivité à température ambiante peut être calculée à travers la conductivité électrique. Si on tient compte du fait que la valeur du temps de relaxation a pour valeur 10^{-14} s ce qui permet d'avoir : $\sigma/\tau = 5.6242399 \cdot 10^{20}$ pour $U=E_F$, on a alors $\sigma = 5.6242399 \cdot 10^6$ (1/ Ω .m) donc la résistivité de NiSi est de $\rho = 17.78 \mu\Omega$.cm. Dans le tableau IV.5, on a reporté la valeur de la résistivité calculée du NiSi et celles des autres travaux disponibles.

Pour la valeur de la référence [27], la valeur de $\rho = 10 \mu\Omega$ cm est trouvée selon l'axe xx, ce qui implique que cet axe est l'axe de haute conductivité suivant l'anisotropie de ω_P .

	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Référence	Observation
Notre travail	17.78	GGA	T= 300 K, monocristal
Exp.	14 à 20	[25]	
Exp.	15	[26]	Couches minces, polycristal
Exp.	10	[27]	Couches minces, selon l'axe x
Exp.	13	[28]	à 450-700 K
Exp.	20	[28]	à T < 450 K
Exp.	12	[29]	Couches minces (de 1900 Å) à T= 300 K

Tableau IV.5 La valeur calculée de la résistivité en comparaison avec celles de l'expérience

Pour les métaux, la conductivité électrique est reliée directement à la fréquence plasma suivant la relation :

$$\sigma = \omega_p^2 \cdot \tau \quad (\text{IV.1})$$

Où ω_p est la fréquence plasma et τ est le temps de relaxation.

Il faut se rappeler que notre valeur est calculée pour un monocristal et que toutes les valeurs reportées au tableau IV.5 sont pour des couches minces en polycristal, et qu'il faut tenir compte des conditions bien spécifiques de l'expérience (couches minces très fines, où il y a inévitablement un résiduel de contraintes), ce qui influe nécessairement sur la qualité des valeurs trouvées.

Il a été constaté que le NiSi est un métal compensé (même nombre de porteurs positifs ou trous et négatifs ou électrons) de très faible résistivité à température ambiante ($10 \mu\Omega\text{cm}$) [7], ce qui lui a valu tout l'intérêt pour les applications en microélectronique. Et il a été observé qu'un changement de la nature de charge des porteurs s'opère à T= 40 K, le signe du coefficient de Hall, change du positif

pour $T \leq 40$ K au négatif pour $T \geq 40$ K, ce phénomène est très usuel dans les métaux et semi-métaux compensés [26].

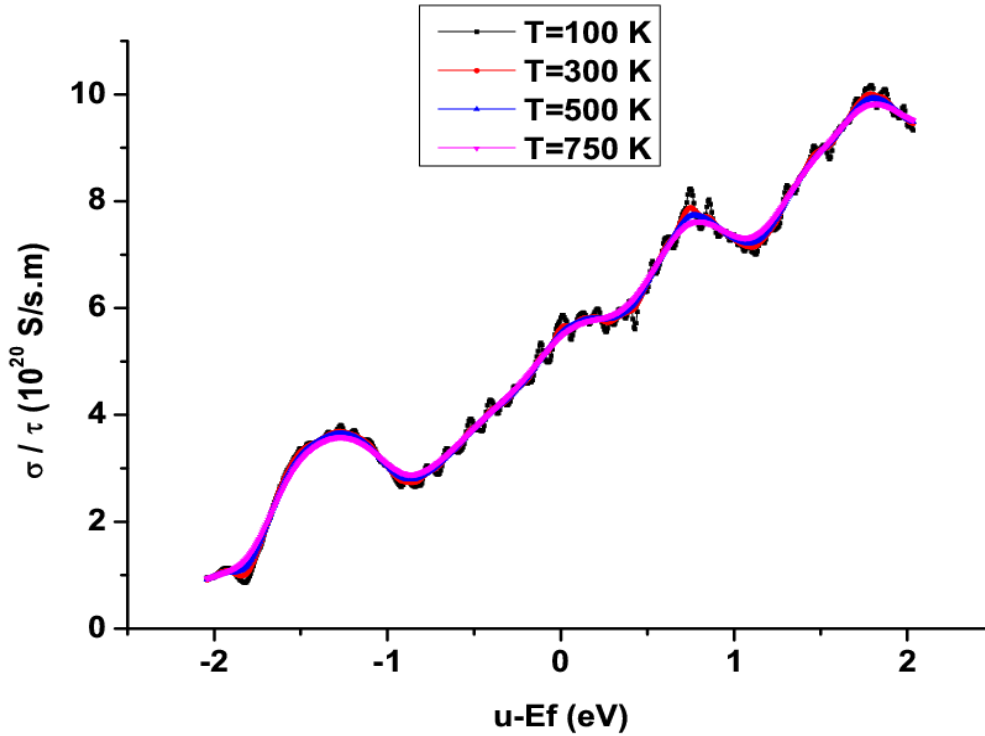


Figure.IV. 9 la conductivité électrique sur le taux de relaxation en fonction de $u-E_f$ pour différentes températures

D'après la figure IV.10, on constate que la conductivité électrique est plus liée aux nombres de porteurs à travers le potentiel chimique qu'à la température elle-même, chose confirmée par plusieurs travaux, et alors sa variation est gouvernée principalement par la densité des porteurs. Aussi, on remarque que dès que $U > E_F$, donc plus de porteurs positifs (dopage de type p), la conductivité électrique augmente jusqu'à une valeur max de $10.40 \cdot 10^{20}$ S/ms, atteinte pour $U - E_F = 0.13$ eV, soit $U = 0.825$ eV, donc le nombre des porteurs augmente, et leurs mobilité augmente aussi jusqu'à cette limite atteinte pour cette valeur de potentiel chimique, dans la plage considérée ici.

3. Le facteur de mérite ZT :

Le facteur de mérite est une quantité sans dimension déterminée pour mesurer la performance thermoélectrique globale des matériaux et composés. Il est donné par la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K} \quad (IV.2)$$

Où T est la température, S est le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique et K est la conductivité thermique.

Donc, plus on a un grand coefficient Seebeck et une grande conductivité électrique et une faible conductivité thermique, plus ZT est grand et donc notre matériau est plus performant de point de vue thermoélectrique. Pour les matériaux thermoélectriques utilisés depuis les années 60, ZT est de l'ordre de 1, cependant, il doit être supérieur à 3 pour les nouvelles applications thermoélectriques en climatisation des véhicules modernes, réfrigération et les applications en relation avec les énergies renouvelables (énergies propres).

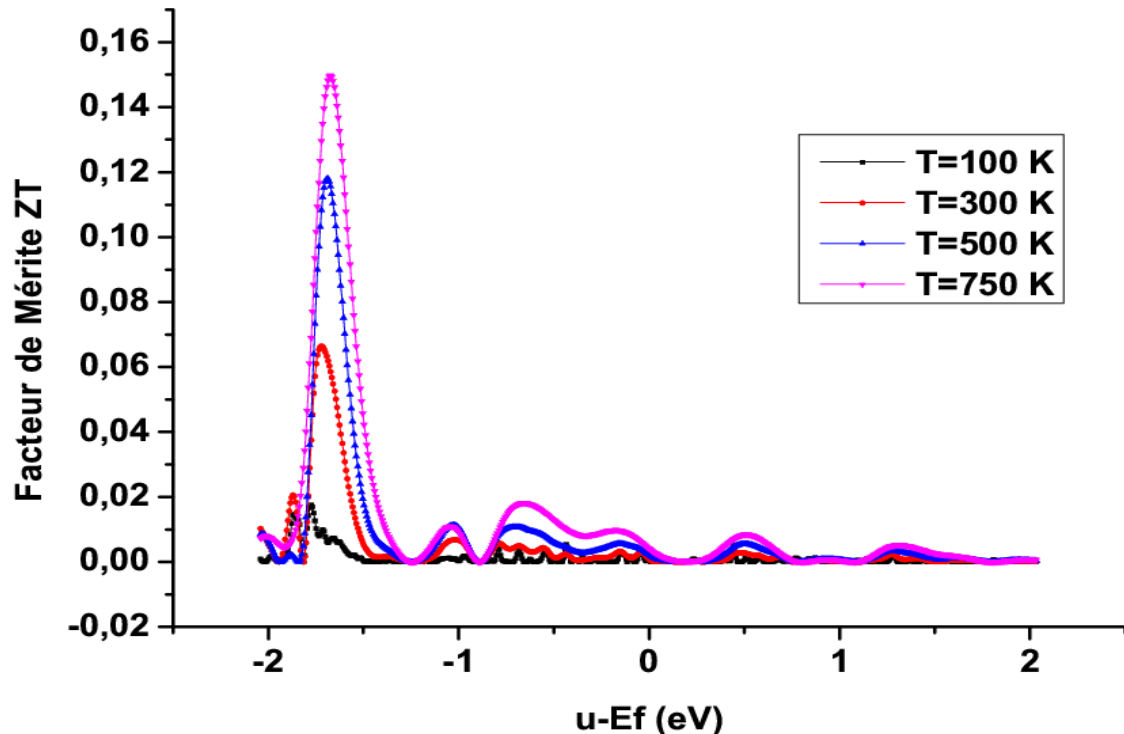


Figure.IV.10 facteur de Mérite ZT en fonction de $u-E_f$ pour différentes températures

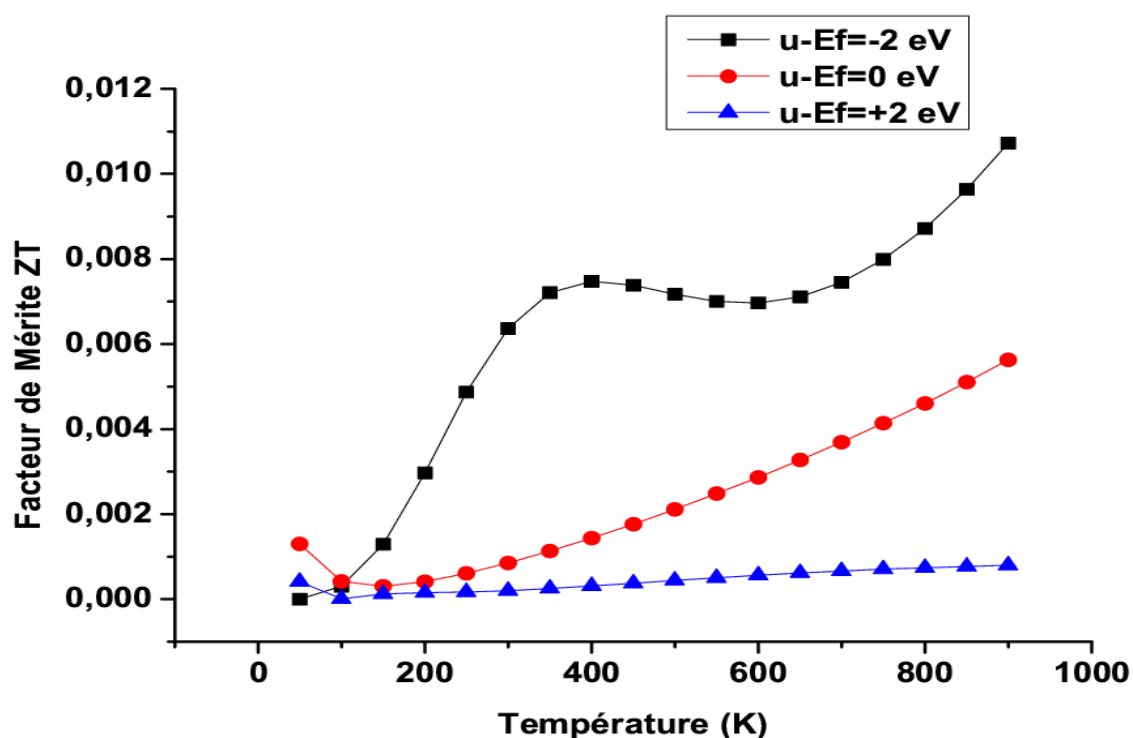


Figure.IV.11 facteur de Mérite ZT en fonction de la température pour différentes valeurs de $u-E_f$

Suivant nos résultats obtenus, représentés sur la figure IV.9 et figure. IV.10, le facteur de mérite du NiSi est de faible valeur. La valeur maximale du ZT est de 0.16 à $T=900$ K pour $u-E_f=-1,66573$ eV. A température ambiante, c'est ç dire à $t=300$ K ; le ZT maximum est de 0,062 à $u-E_f = -1,69$ eV, ce qui loin d'être intéressant. Cependant pour augmenter le facteur de Mérite, on peut jouer sur les trois paramètres qui affecte le facteur de mérite, à savoir ; le Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. On a vu plus haut que par un dopage d'éléments bien choisis, on peut garantir l'augmentation du Seebeck du NiSi, et ainsi augmenter le facteur de mérite. Il est à noter aussi que l'effet du Seebeck est plus important que les deux autres paramètres, car suivant la formule du facteur de mérite, c'est le carré du Seebeck qui est en jeu.

Références :

- [1] Karel Toman, *Acta. Cryst.* 4, 462 (1951)
- [2] R. M. Boulet, A. E. Dunsworth, J.P. Jan and H. L. Skriver, *J. Phys. F: Met. Phys.* 10, 2197 (1980)
- [3] D. F. Wilson and O.B. Cavin, *Scr. Metall. Mater.* 26, 85 (1992)
- [4] M. Rabadanov, M. Ataev, *Crystallography Reports* 47, N°1, 33-38 (2002)
- [5] C. Detavernier, C. Lavoie and F.M.d'Heurle, *J. Appl. Phys.* 93, 2510 (2003)
- [6] C. Rivero, P. Gergaud, O. Thomas et al, *Appl. Phys. Lett.* 87, 041904 (2005)
- [7] J. Teyssier et al. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 462–467 (2008)
- [8] D. Connétable and O. Thomas, *Phys. Rev. B* 79, 094101 (2009)
- [9] D. Connétable and O. Thomas, *Phys. Rev. B* 81, 075213 (2010)
- [10] A. Dahal et al.; *journal of alloys and compounds* 672, 110-116 (2016)
- [11] J. Y. Dai, D. Mangeliinck and S. K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2214 (1999)
- [12] M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, *Inorganic Materials*, 38, No. 2, 120–123 (2002)
- [13] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944)
- [14] Z. Mao et al. *Applied Physics Letters* 99, 013106 (2011)
- [15] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* 54, 5326 (1996)
- [16] E. G. Moroni, W.Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* 59, 12860 (1999)
- [17] F.M. d'Heurle et al., *J. Appl. Phys.* 55, 4208 (1984)
- [18] O. Bisi, C. Calandra, *J. Phys. C* 14 (1981) 5479.

-
- [19] A. Franciosi, J.H. Weaver, F.A. Schmidt, Phys. Rev. B 26 (1982) 546.
- [20] N. Kawasaki et al., Ultramicroscopy 108, 399-406 (2008)
- [21] C. Kittel, Introduction to solid state physics, ed. Wiley, New York, (1996)
- [22] Djalila Boudemagh. « Synthèse et Etude des Matériaux Thermoelectriques du Système $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ », Thèse de Doctorat en Physique, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2010).
- [23] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, Computer Physics Communications, 175, 67-71 (2006)
- [24] Wika data sheet, technical information, IN00.23, 09/2016, Allemagne
- [25] C. Lavoie, C. Detavernier and P. Besser, « Nickel Silicide technology », chapitre 5 de « Silicide technology for integrated circuits », édité par L. J. Chen, London ed. IEE, (2004)
- [26] M. C. Poon, F. Deng, M. Chan, W. Y. Chan, S. S. Lau, Applied surface Science, 157, issues 1-2, 29-34 (2000)
- [27] B. Meyer et al., J. Alloys Compounds 262-263, 225-237 (1997).
- [28] M. Qin, M. C. Poon and C. Y. Yuen, sensors and Actuators, 87, 90-95 (2000)
- [29] M. Amiotti et al., Phys. Rev. B 42 (14), 8939 (1990)

Conclusion Générale

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on a effectué des calculs de premiers principes des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du NiSi (un métal de transition et un semiconducteur), ainsi que le calcul des propriétés thermoélectriques par le modèle semi-classique de Boltzmann. Le NiSi est d'une extrême importance pour les champs d'application allant de la microélectronique, à la plasmonique en passant par l'aéronautique et les systèmes micro-électromécaniques.

Ce travail a été réalisé par l'emploi des approximations LDA et GGA, avec et sans spin polarisé, pour l'étude des propriétés structurales (des deux structures : orthorhombique et hexagonale), et des propriétés électroniques du NiSi orthorhombique, ainsi que ses propriétés magnétiques et explorer ses propriétés thermoélectriques.

Après optimisation de la structure du NiSi, on a conclu que la structure orthorhombique est la plus stable énergiquement, ce qui concorde parfaitement avec les autres travaux disponibles.

Avec les paramètres de structure ainsi optimisés, on a effectué un calcul des autres propriétés. Et après celui-ci, on peut formuler un certain nombre de points importants comme suit :

- La structure orthorhombique du NiSi est la plus stable par rapport à la structure hexagonale composé NiSi
- Le caractère métallique du NiSi.
- La domination de la contribution des états 3d du Ni par rapport aux autres états. Ce qui est typique pour les siliciures à base de métaux de transition.
- NiSi n'est pas magnétique malgré le magnétisme de l'atome simple du Nickel, ceci étant justifié par la faible densité électronique au niveau de Fermi.
- Il est important de noter que la GGA a donné de bons résultats en concordance avec l'expérience et la théorie pour ce composé.
- De point de vue thermoélectrique, le NiSi possède une grande conductivité électrique, ce qui est un atout majeur pour les applications

microélectroniques. Aussi, il a un coefficient de seebeck qui atteint $63.67 \mu\text{V/K}$, donc relativement élevé par rapport aux autres métaux (qui est de l'ordre de $10 \mu\text{V/K}$, en général), ce qui peut être exploité par beaucoup d'applications dans ce domaine (comme thermocouples à haute température par exemple). Toutefois, il a un facteur de mérite faible, ce qui limite fortement son emploi pour des applications qui nécessitent un facteur de mérite plus grand. Les applications modernes et futures nécessitent un facteur de mérite supérieur à 3, mais pour remédier à ce défaut, on peut envisager un dopage pour augmenter le nombre de porteurs, ou une addition, par alliage, d'éléments semiconducteurs et non pas métalliques pour augmenter plus le coefficient de Seebeck, et ainsi avoir un bon facteur de mérite.

En perspectives, il faut noter que le NiSi possède un ensemble de propriétés qui lui permettent un champ d'applications vaste (microélectronique, plasmonique, contacts des batteries en Lithium, comme éléments chauffants des guides d'onde pour les fours micro-ondes, etc.), mais souffre d'une faible stabilité thermique lors de sa formation, ce qui nécessite d'autres études pour comprendre les processus de formation du NiSi, et ainsi pouvoir résoudre ce problème.