

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr DINE Khaled

Spécialité: Physique

Option: Sciences des Matériaux

Intitulée

**Propriétés magnétiques et structures des
alliages ordonnés à base des éléments du
groupe IV, Si et Sn, dopés par des métaux
de transition et des terres rares**

Soutenue le Jeudi 08 Décembre 2016

Devant le jury composé de :

Président :

ZAOUI Ali

Professeur, U. SBA

Examineurs:

BOUKORTI Abdelkader

Professeur, U. Mostaganem

MERABET Boualem

MCA, U. Mascara

Directeur de thèse:

BOUHAFS Bachir

Professeur, U. SBA

Année universitaire 2016-2017

*A deux personnes très chères à mon cœur
Souad et Assyl*

Remerciements :

Ce travail de thèse a été effectué dans le laboratoire de Simulation et Modélisation dans les sciences des matériaux (LMSSM) sous la direction du Pr B. Bouhafs, que je tiens à remercier vivement d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir permis d'appartenir à son groupe et au laboratoire qu'il dirige. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, ses conseils et ses orientations. Une partie de cette thèse a été menée au sein du laboratoire de physique computationnelle des Matériaux (LPCM) sous la direction du Pr A. Zaoui, dans un cadre motivant et convivial, je le remercie énormément et j'exprime ici toute ma reconnaissance et mon estime.

Je souhaite aussi remercier beaucoup le Pr A. Boukortt de l'université de Mostaganem et Le Dr. B. Merabet de l'université de Mascara de m'avoir honoré en acceptant de faire partie du jury de cette thèse et pour leur disponibilité pour juger ce travail.

Je ne peux oublier de remercier beaucoup un ami et membre du laboratoire LPCM, le Dr. M. Djermouni, pour son aide scientifique et sa disponibilité et pour les discussions scientifiques fructueuses.

Que tous les membres des laboratoires LMSSM et LPCM de l'université de Sidi Bel Abbes trouvent ici ma reconnaissance et sympathie pour les temps passés ensemble et les discussions entretenues.

Je remercie énormément le Pr. H. Aourag, même s'il est ailleurs, qui a été durant plusieurs années plus qu'un enseignant et un encadreur. Il était un chercheur modèle et un frère. En plus de son travail continu de recherche, il a pu instaurer des coutumes qui étaient absentes ici et ailleurs et a convaincu par sa personnalité, sa bonté et toutes ses qualités scientifiques et humaines.

Résumé :

Dans ce travail, on a fait une étude ab initio dans le cadre de la DFT de deux types de composés qui sont des matériaux très intéressants de points de vue théorique et applications pratiques. Le premier type est à base de métal de transition (NiSi) et le second appartient à la famille de composés intermétalliques à base de terres rares (RSn_3). Pour le NiSi, une étude complète a été effectuée d'abord des propriétés structurales (en étendant l'étude aux trois configurations: NiSi orthorhombique, NiSi hexagonale et SiNi hexagonale) par LSDA, GGA, LSDA+U et GGA+U, puis des propriétés électroniques, magnétiques, et optiques. Un calcul des constantes élastiques et des propriétés thermoélectriques a été réalisé aussi dans le cadre de cette étude.

Pour le deuxième type de matériaux, il s'agit de cinq composés intermétalliques de la famille de type RSn_3 (R : élément de terre rare, R= Sc, Y, La, Yb, Lu). On a alors réalisé une étude des structures de bandes électroniques et des surfaces de Fermi pour étudier le rôle de certains états électroniques dans la supraconductivité de ces composés, cette étude a été menée en utilisant l'approximation GGA+U et en introduisant le couplage spin Orbite.

Le travail, dans le cadre de cette thèse, est très riche par les propriétés des matériaux étudiés, par les méthodes de calcul utilisées et par les 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; Surfaces de Fermi; propriétés; intermétalliques.

Abstract:

In this work, we conduct an ab initio study as part of the DFT of two types of compounds that are very rich research topics and interesting theoretical point of view and perspective practical applications. The first type is based on transition metals (NiSi) and the second is a family of intermetallic compounds containing rare earths (RSn₃). For NiSi, a comprehensive study was conducted: structural properties (by extending the study to three configurations: orthorhombic NiSi, hexagonal NiSi and hexagonal SiNi), electronic, magnetic, and optical. A calculation of elastic constants and thermoelectric properties is also performed in this study.

The second type of material, is a five intermetallic RSn₃ compounds family type (R: rare earth element, R = Sc, Y, La, Yb, Lu). We conducted an investigation of electronic band structures and Fermi surfaces to study the role of some electronic states on the superconductivity of these compounds, this study was conducted using the GGA + U approximation and introducing the spin orbit coupling effect.

This work, is very rich by the properties of the materials 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; Fermi surfaces; properties; Intermetallics.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة نوعين من المركبات التي هي موضوعات بحثية مثيرة للاهتمام و غنية جدا من الجانب النظري و التطبيقي. النوع الأول من المواد يحتوي على معدن انتقالي والثاني على الأتربة النادرة. بالنسبة للمركب الأول، قمنا بدراسة معمقة وشاملة للثلاثة ترتيبات ممكنة لهذا المركب و دراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية و البصرية. ثم قمنا بحساب ثوابت المرونة و الخصائص الكهربائية-الحرارية. و أما النوع الثاني من المركبات فهو عائلة من السبائك تحتوي على أتربة نادرة. وبالنسبة لهذه المجموعة الثانية من المركبات، قمنا بحساب الترتيبات الإلكترونية و مساحات فيرمي لدراسة دور بعض الحالات الإلكترونية في الخصائص الموصلية الفائقة لبعض هذه المركبات. تمت الدراسة هذه باستعمال الطريقة التقريبية و إدخال تأثير مدار الدوران. العمل المقدم في إطار هذه الأطروحة، غني جدا من حيث الخصائص المختلفة للمواد 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، مساحات فيرمي، خصائص المادة، سبائك.

Table des matières

Résumé	I
Abstract	II
ملخص.....	III
Table des matières	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	IX

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre 1 : Présentation des matériaux étudiés

Introduction	6
I. Le Siliciure de Nickel	7
I.1 L'état de l'art	7
I.2 Diagramme de phases	10
I.3 Formation du Siliciure de Nickel	11
I.4 Structure cristalline du NiSi	13
I.4.a Réseau direct	13
i. Structure orthorhombique	14
ii. Structure hexagonale	14
I.4.b Réseau réciproque et points de haute symétrie	15
II. Les composés intermétalliques de type RSn_3	16
Bibliographie	18

Chapitre 2 : Méthode et détails de calcul

Introduction	21
I. La théorie de la fonctionnelle de la densité et les principales approximations	22
II. Méthodologie de calcul.....	27
II.1 NiSi	27
II.2 Les intermétalliques de type RSn_3	30

Bibliographie	31
Chapitre 3 : Résultats et discussions	
Première partie : NiSi	
Introduction.....	35
I. Les propriétés structurales	36
II. Les propriétés électroniques	43
II.1 Les structures de bandes électroniques	43
II.2 Les densités d'états électroniques	45
II.3 Les densités de charges électroniques	49
II.4 Les surfaces de Fermi	51
III. Les propriétés magnétiques	53
IV. Les propriétés mécaniques	53
V. Les propriétés optiques	60
VI. Les propriétés thermoélectriques	71
VI.1 Le coefficient de Seebeck	73
VI.2 La conductivité électrique	74
VI.3 La conductivité thermique	77
VI.4 Le facteur de mérite ZT	79
VII. Conclusion	83
Deuxième partie : Les intermétalliques de type RSn₃	
Introduction.....	86
I. Les structures de bandes électroniques	87
II. Les surfaces de Fermi	90
III. Métaux compensés et métaux non compensés	94
IV. Conclusion	95
Bibliographie	96
Conclusion générale	101

Liste des figures :

I.1	<i>Transistor MOS où les contacts de la source, grille et drain sont en NiSi</i>	7
I.2	<i>Diagramme de phases du Ni/Si</i>	11
I.3	<i>Représentation schématique de la séquence de formation des phases Ni-Si</i>	12
I.4	<i>Les structures des composés formés par le Nickel et le Silicium</i>	13
I.5	<i>Représentation schématique de la cellule unitaire orthorhombique du NiSi, en bleu, les atomes de Nickel, et en rouge, les atomes de Silicium</i>	14
I.6	<i>Représentation schématique de la cellule unitaire hexagonale du NiSi : Nickel et Silicium, respectivement représentés en gris et noir.</i>	14
I.7	<i>Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système orthorhombique.</i>	15
I.8	<i>Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système hexagonal.</i>	15
I.9	<i>Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système cubique simple.</i>	17
I.10	<i>Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système cubique simple.</i>	17
III.1	<i>L'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures du NiSi</i>	39
III.2	<i>Structures de bandes du o_NiSi par GGA et GGA+U</i>	44
III.3	<i>Structures de bandes du h_NiSi par GGA et GGA+U</i>	45
III.4	<i>Densités d'états électroniques totales du o_NiSi et partielles du Ni et Si par GGA et GGA+U</i>	47

III.5	<i>Densités d'états totales du Ni, Si et NiSi par GGA</i>	48
III.6	<i>Densités d'états totales h_NiSi et partielles par GGA et GGA+U</i>	49
III.7	<i>Densités de charges électroniques du o_NiSi par GGA</i>	50
III.8	<i>Densités de charges électroniques du h_NiSi par GGA</i>	50
III.9	<i>Les surfaces de Fermi des bandes 39, 40, 41 et 42 du o_NiSi</i>	51
III.10	<i>La surface de Fermi fusionnée des quatre bandes du o_NiSi</i>	51
III.11	<i>Les surfaces de Fermi des bandes 19,20,21 et 22 du h_NiSi</i>	52
III.12	<i>La surface de Fermi fusionnée des quatre bandes du h_NiSi</i>	52
III.13	<i>La fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons dans le cas des transitions intrabandes</i>	64
III.14	<i>Energy-loss en fonction de l'énergie des photons dans le cas des transitions intrabandes</i>	65
III.15	<i>La fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons</i>	65
III.16	<i>La partie réelle et imaginaire de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons</i>	67
III.17	<i>L'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons</i>	68
III.18	<i>Le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons</i>	68
III.19	<i>La réflectivité en fonction de l'énergie des photons</i>	69
III.20	<i>Energy-loss en fonction de l'énergie des photons</i>	70
III.21	<i>L'absorption en fonction de l'énergie des photons</i>	71
III.22	<i>Le Seebeck en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures</i>	74
III.23	<i>La conductivité électrique en fonction de la température à $U=E_F$</i>	75
III.24	<i>La conductivité électrique en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures</i> <i>La conductivité thermique en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures</i>	77
III.25	<i>La conductivité thermique en fonction de la température pour $U=E_F$</i>	78
III.26	<i>La conductivité thermique en fonction de la température pour $U=E_F$</i>	78

III.27	<i>Le facteur de mérite ZT en fonction de U-E_F pour différentes températures</i>	79
III.28	<i>Les paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour U-E_F = -0.15 eV</i>	81
III.29	<i>Les paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour U=E_F</i>	81
III.30	<i>Les paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour U-E_F = 0.15 eV</i>	82
III.31	<i>Les paramètres thermoélectriques en fonction de U-E_F à T= 300 K</i>	83
III.32.a	<i>Les structures de bandes des composés RSn₃ calculées par GGA et GGA+U sans couplage spin orbite</i>	88
III.32.b	<i>Les structures de bandes des composés RSn₃ calculées par GGA et GGA+U avec couplage spin orbite</i>	89
III.33	<i>La structure de bandes avec le caractère f de YbSn₃ calculée par (a) GGA, (b) GGA +4 eV, (c) GGA+SO, (d) GGA + 4 eV +SO</i>	91
III.34	<i>Les surfaces de Fermi de tous les composés RSn₃ calculées par GGA et GGA+U avec et sans couplage spin orbite.</i>	92
III.35	<i>Les surfaces de Fermi: (a) des composés RSn₃ (R = Sc, Y, La et Lu) calculées par GGA+U+SO, (b) de YSn₃ calculées par S. Ram et al. [66] et (c) de YSn₃ calculées par S. B. Dugdale et al. [67]</i>	93
III.36	<i>La structure de bandes et les surfaces de Fermi du composé YbSn₃ calculées par GGA+U+SO</i>	93

Liste des tableaux :

I.1	<i>Données spécifiques des différentes technologies</i>	8
I.2	<i>Caractéristiques clés en relation avec la formation du NiSi suivant différentes technologies microelectroniques</i>	9
I.3	<i>Comparaison entre les siliciures pour les applications ULSI</i>	9
III.1	<i>Différentes valeurs des paramètres des structures Ni et Si obtenues par différentes méthodes en comparaison avec les autres travaux</i>	36
III.2	<i>Positions atomiques du o_NiSi calculées suivant les différentes approximations en comparaison avec d'autres travaux</i>	38
III.3	<i>Paramètres de la structure NiSi orthorhombique par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux</i>	41
III.4	<i>Paramètres de structure des deux configurations du NiSi hexagonal par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux</i>	42
III.5	<i>Les différentes valeurs du moment magnétique du o_NiSi calculées avec celles des autres travaux</i>	53
III.6	<i>Les constantes élastiques (en GPa) du NiSi calculées en comparaison avec celles de Reshak [1], de Connétable [3], et de Zhao [4]</i>	55
III.7	<i>Modules de compressibilité B, de Cisaillement G, de Young E et les coefficients de Poisson ν (avec les notations de Voigt, Reuss, and Hill) ainsi que la température de Debye T_D</i>	57
III.8	<i>Les valeurs obtenues de la fréquence plasma en comparaison avec les valeurs des autres travaux</i>	64
III.9	<i>La valeur calculée de la résistivité en comparaison avec celles de l'expérience</i>	76

Introduction générale

Les alliages représentent une catégorie de matériaux très importante pour plusieurs secteurs en relation avec la vie quotidienne des personnes et des sociétés modernes. 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 de métaux de transitions et /ou des terres rares.

Les métaux de transition et les terres rares 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, ce qui donne naissance à des phénomènes très variés et surtout intéressants faisant apparaître des propriétés très recherchées. 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 quelquefois des propriétés physiques anormales (ferromagnétisme, supraconductivité) [1] 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.

Les métaux de transition sont fortement électropositifs et leurs propriétés intéressantes proviennent du fait qu'une sous-couche électronique d est partiellement remplie. Ce sont ces orbitales qui participent aux liaisons chimiques ; et les électrons de ces sous couches ont la capacité de se délocaliser dans le réseau métallique [2]. En plus, il est bien connu que

dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal.

Les terres rares sont des métaux aux propriétés voisines regroupant 17 éléments chimiques relativement abondants dans la croûte terrestre : les lanthanides (15 éléments) en plus du Scandium et de l'Yttrium. Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique avec remplissage progressif de la sous-couche 4f.

Cette thèse fait l'objet de deux parties, la première consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques ainsi qu'au calcul des constantes élastiques et des propriétés 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. La seconde partie, est consacrée à la famille de matériaux intermétalliques de type $R\text{Sn}_3$ (R pour Rare earth element ou élément de terre rare : Sc, Y, La, Yb, Lu).

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. On sait que la vie moderne repose principalement sur l'emploi massif et permanent de dispositifs et appareils conçus à base de composants et circuits de plus en plus petits, très rapides et consommant le moindre possible d'énergie. A 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 (45, 32 et même 22 nm qui est la génération future) 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).

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 reliés à sa formation et sa croissance, à son instabilité thermique observée expérimentalement, et l'origine de la dégradation de la qualité de sa morphologie, etc.

Notre étude du NiSi, présentée dans cette thèse 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 (un grand nombre) et par quelques études théoriques (très peu) et hexagonale (avec deux configurations possibles) observée par quelques auteurs dans certaines conditions spécifiques d'expérience.

L'étude des composés intermétalliques de type RSn_3 , quant à elle, est motivée principalement par la découverte de la supraconductivité de ces composés à des températures différentes, ce qui a motivé l'étude intensive de ces intermétalliques prometteurs. Notre travail s'inscrit, donc, dans cette recherche incessante pour essayer de comprendre les phénomènes présents dans ce genre de composés fortement corrélés, d'une part, et d'élargir l'étude de leurs propriétés pour essayer de prédire leur comportement et leurs propriétés d'intérêts.

Cette thèse est organisée comme suit, après cette introduction générale, un chapitre est dédié à 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 que la méthode et les détails de calcul. Dans le chapitre trois, 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 la thèse.

Bibliographie :

[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

Présentation des matériaux étudiés

Introduction :

Dans ce chapitre, on fait une présentation des composés étudiés dans le cadre de cette thèse, à savoir le NiSi, qui est un composé à base d'un métal de transition et, les intermétalliques à base de terres rares de type RSn_3 . On essayera de présenter l'état de l'art concernant ces deux types de matériaux et montrer l'intérêt théorique de l'étude qu'on a menée ainsi que l'intérêt technologique et pratique de ces composés à large éventail d'utilisation, en soulignant les avantages de ces deux catégories de matériaux par rapport aux autres matériaux en concurrence.

I. Le Siliciure de Nickel :

I.1 L'état de l'art :

Les siliciures de métaux de transition tels que TiSi_2 , CoSi_2 , MoSi_2 , WSi_2 , TaSi_2 sont 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 [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 45 nm mais il est surtout l'unique composé candidat pour les applications futures des technologies 32 nm et 22 nm [3,4].

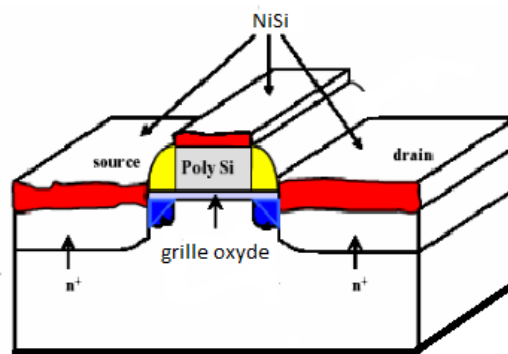


Figure I.1. Transistor MOS où les contacts de la source, grille et drain sont en NiSi

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
Épaisseur du siliciure (nm)	29.2	20.4	13.8
Max de Si consommé (nm)	19 – 38	13 – 26	9 – 18
Max résistivité du contact ($\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$)	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 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	13-20	14-20	14-20
Silicium consommé (nm) ¹	2.27	3.64	1.83
Épaisseur de siliciure (nm) ¹	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 ULSI² [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 ;

¹ Pour 1 nm de métal consommé

² ULSI : très grande échelle d'intégration (Ultra Large Scale of Integration)

- Faible résistivité surtout à dimension réduite (une résistivité de $10 \mu\Omega\text{cm}$ 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 CoSi_2 et TiSi_2 ;
- 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 NiSi_2
- Accroître la stabilité morphologique et thermique du NiSi

Il est à noter ici que :

- A haute température (environ $700 \text{ }^\circ\text{C}$) le NiSi réagit avec le Si pour former le NiSi_2 .
- 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 pousser la formation du NiSi_2 vers des températures plus hautes.

I.2 Diagramme de phases :

Le diagramme de phase du système binaire Ni-Si est présenté par la figure I.2. Toutes les phases ordonnées sont métallique sauf le Si, Plusieurs phases peuvent avoir lieu suivant la température et la proportion des atomes en présence. Il est clair que la phase NiSi (avec 50% de Si et 50 % de Ni) est atteinte à des températures relativement basses (inférieures à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) par

rapport aux autres phases qui surviennent à des températures allant jusqu'à 1500 °C.

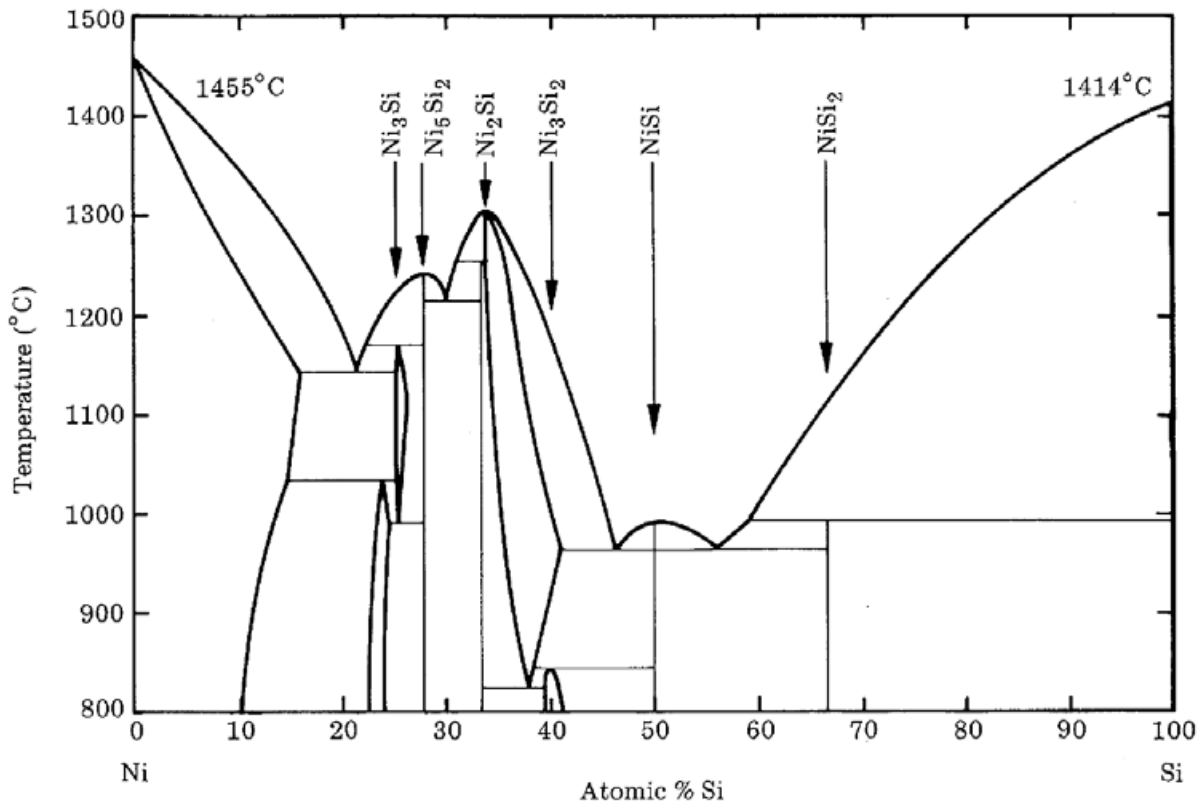
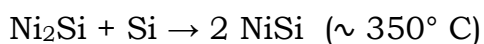
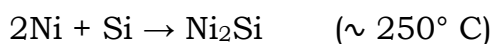
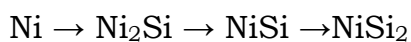


Figure I.2. Diagramme de phases du Ni-Si [10]

I.3 Formation du Siliciure de Nickel :

On peut faire croître du NiSi sur un substrat en Silicium soit par déposition 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. Les principales réactions chimiques qui ont lieu sont comme suit :



Le Nickel et le Silicium forment six composés stables en volume comme le diagramme de phase le montre, 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 Ni_2Si , à partir de 250 °C, qui croît jusqu'à 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 NiSi_2 est possible.

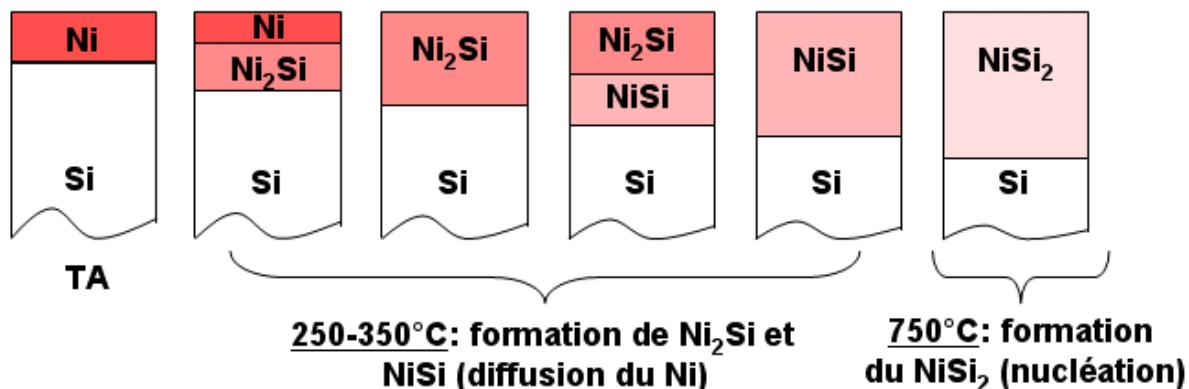


Figure I.3. Représentation schématique de la séquence de formation des phases Ni-Si [11]

Configuration électronique des atomes du composé NiSi :

Silicium : Si 14 : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, semiconducteur métalloïde, diamagnétique, structure cristalline diamant.

Nickel: Ni 28: $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ ou $3d^9 4s^1$, métal de transition, ferromagnétique, structure cristalline cubique à faces centrées.

I.4 Structure cristalline du NiSi :

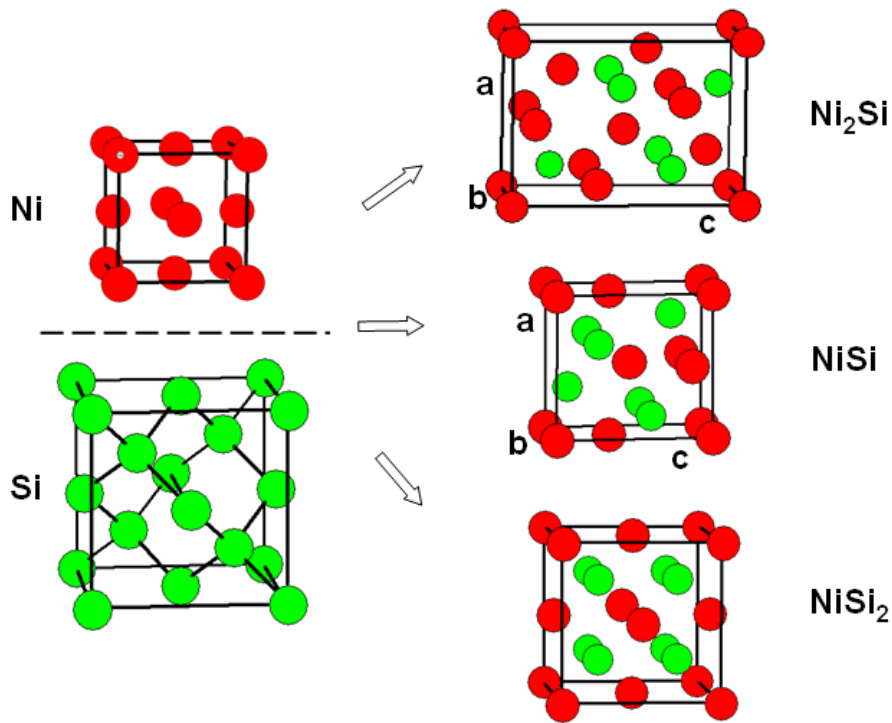


Figure I.4. Les structures des composés formés par le Nickel et le Silicium [11]

I.4.a 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 o_NiSi. Pour expliquer la présence de cette structure certains auteurs [12,13] soutiennent le fait que la structure o_NiSi 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.

Au fait, la structure hexagonale peut être vue comme une sous-structure de la structure orthorhombique.

i. Structure orthorhombique :

- Orthorhombique (structure type MnP)
- Groupe d'espace : 62 (Pnma)

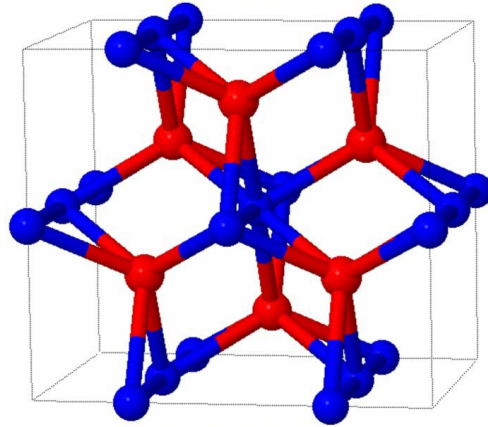


Figure I.5 Représentation schématique de la cellule unitaire orthorhombique du NiSi, en bleu, les atomes de Nickel, et en rouge, les atomes de Silicium [15].

ii. Structure hexagonale :

Groupe d'espace 194 (B8₁); P6₃/mmc ;

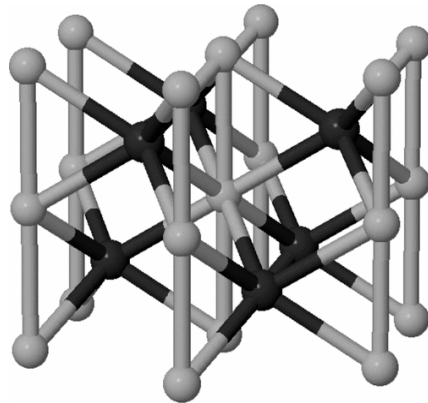


Figure I.6 Représentation schématique de la cellule unitaire hexagonale du NiSi : Nickel et Silicium, respectivement représentés en gris et noir [16].

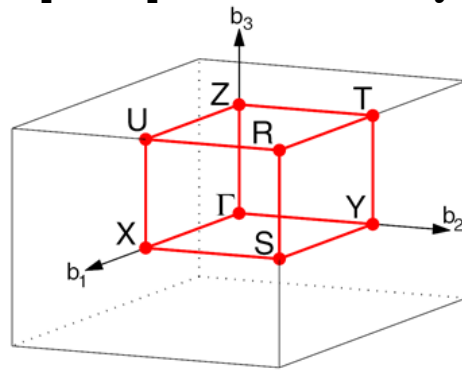
I.4.b Réseau réciproque et points de haute symétrie :

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

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

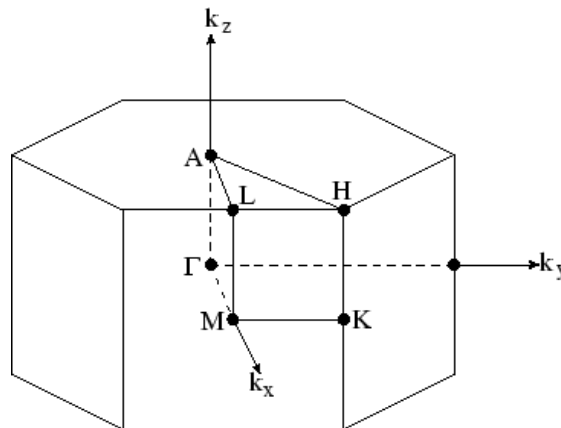


Figure I.8 Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système hexagonal.

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

II. Les composés intermétalliques de type RSn_3 :

Les composés intermétalliques de type RX_3 (R = élément de terre rare, X = In, Sn, Tl, Pb), qui cristallisent dans la structure cubique Cu_3Au (figure I.8), sont une famille de matériaux importante largement étudiés expérimentalement et théoriquement en raison de leurs diverses propriétés, surtout magnétiques et supraconductrices applications importantes. Plusieurs matériaux de cette famille sont supraconducteurs. L'intérêt particulier des composés $LaSn_3$ et YSn_3 est dû à leurs hautes températures de transition à la supraconductivité T_c (Température Critique). Dans le cas de $LaSn_3$, sa T_c est égale à 6,5 K, tandis que pour les composés de type LaX_3 (X = Pb, Tl et In) elle est faible et est d'environ 4.05, 1.51, et 0.71 K, respectivement [17, 18] ; pour le composé YSn_3 , T_c est de 7.0 K [19]. Certains matériaux de type RX_3 tels que $PrSn_3$ et $NdSn_3$ sont antiferromagnétiques [20]. Un effort intense a été consacré pour la compréhension des caractéristiques de la structure de bande et des surfaces de Fermi des composés $LaSn_3$ et YSn_3 [21-25], alors que peu d'études ont été effectuées sur les autres composés [26]. Des études théoriques récentes sur les composés intermétalliques de terres rares tels que RIn_3 et RSn_3 (R = Sm, Eu et Gd) sont présentées par M. Shafiq et al. [27], et A. Mori et al. [28] ont également examiné les propriétés magnétiques et les surfaces de Fermi du semi-métal $EuSn_3$. Très récemment, une analyse détaillée de la structure, des propriétés électroniques et magnétiques des composés RSn_3 a été effectuée [29]. Ces structures électroniques font encore l'objet de spéculations. C'est pourquoi nous nous concentrons dans ce travail sur l'analyse des surfaces de Fermi de cette série, qui peut être associée au comportement de leurs T_c , et nous présentons une étude comparative de nos résultats obtenus avec ceux des supraconducteurs $LaSn_3$, $ScSn_3$ et YSn_3 . Les paramètres de maille expérimentaux et les positions atomiques de ces matériaux ont été pris des références [30-32] pour mieux reproduire leurs structures électroniques.

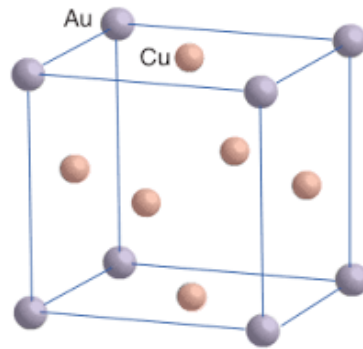


Figure I.9 La structure cubique Cu_3Au

Les positions atomiques : 8 atomes aux sommets du *parallélépipède* $(0, 0, 0)$ et 6 atomes sur les faces du *parallélépipède* aux positions $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$

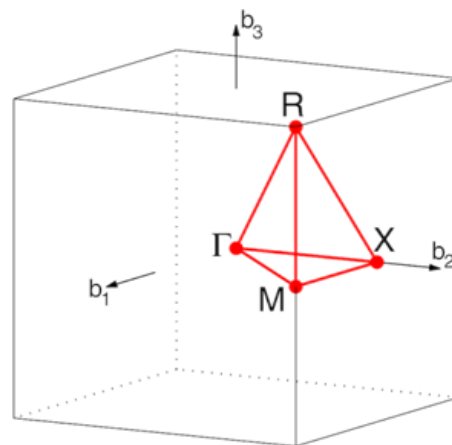


Figure I.10 Représentation schématique des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour le système cubique simple.

Les coordonnées des points de haute symétrie : $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $M(1/2,0,0)$, $R(1/2,1/2,1/2)$.

Bibliographie :

- [1] L. J. Chen, editor, « Silicide Technology for Integrated Circuits » (London: ed. 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, Wen-Jing Li, Hua-Jun Chen, Chang Liu, Long Zhang, Zhengwen Fu, *Electrochemistry Communications* **13**, 546–549 (2011)
- [6] Lih. 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] T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH, (1990)
- [11] 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, 2009, université de Rouen
- [12] H. Föll, P. S. Ho, and K. N. Tu, *Philos. Mag. A* **45**, 31 (1982)
- [13] F. d'Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin, S. J. La Placa, and C. Y. Wong, *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. Thomas, *Phys. Rev. B* **81**, 075213 (2010)
- [17] R.J. Gambino, N. R. Stemple, A. M. Toxen, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 295 (1968)

- [18] E. Bucher, K. Andres, J. P. Maita, Jr. G. W. Hull, *Helv. Phys. Acta* **41**, 723 (1968)
- [19] K. Kawashima, M. Maruyama, M. Fukuma, J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **82**, 094517 (2010)
- [20] G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, A. M. Toxen, R. J. Gambino, *J. Appl. Phys.* **41**, 1317 (1970)
- [21] S. Ram, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, S. B. Dugdale, N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **85**, 174531 (2012)
- [22] S. B. Dugdale, *Phys. Rev. B* **83**, 012502 (2011)
- [23] A. J. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3313 (1981)
- [24] R. M. Boulet, J. P. Jan, H. L. Skriver, *J. Phys. F* **12**, 293 (1982)
- [25] A. Hasegawa, H. Yamagami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1654 (1991)
- [26] I. Sakamoto, S. Ohara, I. Oguro, S. Maruno, *Phys. B* **230-232**, 286–289 (1997)
- [27] M. Shafiq, I. Ahmad, S. J. Asadabadi, *J. Appl. Phys.* **116**, 103905 (2014)
- [28] A. Mori et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 024008 (2014)
- [29] A. Benidris et al., *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 2215–2222 (2015)
- [30] K. Miller, H. T. Hall, *Inorg. Chem.* **11**, 1188 (1972)
- [31] A. Palenzona, S. Cirafici, *J. Phase Equilib.* **12**, 690 (1991)
- [32] I. R. Harris, G. V. Raynor, *J. Less-Common. Met.* **9**, 7 (1965)

Chapitre 2

Méthode et détails de calcul

Introduction :

Dans ce chapitre, on va essayer de donner un aperçu des bases théoriques de notre étude, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations et méthodes utilisés dans cette thèse, et les détails de nos calculs réalisés dans ce cadre. Ceci sera effectué en insistant sur les approximations clés et en donnant les références et les dates quand elles sont disponibles, sans rentrer dans les détails de ces approximations et leur formulation mathématique car on estime que dans cette thèse, notre but n'est pas de discuter ces théories et approximations, mais d'interpréter les résultats obtenus en utilisant ces approximations et méthodes.

I. La théorie de la fonctionnelle de la densité et les principales approximations

L'étude de la structure des matériaux et leurs propriétés ainsi que la prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques passe nécessairement par la résolution de l'équation fondamentale en mécanique quantique, la fameuse équation de Schrödinger (1925) [1], non relativiste et indépendante du temps.

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

Où H , est l'hamiltonien du système multi-électrons, Ψ sa fonction d'onde et E son énergie. H est constitué de cinq termes (à savoir l'énergie cinétique des électrons, celle des noyaux, et les interactions électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau)

Cette équation décrit le mouvement des particules via leurs énergies cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Pour un système réel avec un grand nombre de noyaux et électrons circulant autour de ces noyaux tenant compte de tous les effets qui ont lieu, il est pratiquement impossible de résoudre cette équation. Plusieurs démarches ont vu le jour pour résoudre ce problème, parmi ces approches, la démarche qu'on utilise dans le cadre de cette thèse, il s'agit des méthodes du premier principe dites *ab initio*, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) [2] et la méthode de Hartree-Fock ou HF [3,4] (et Post HF), qui n'a besoin de connaître que les atomes constituant le matériau, c'est-à-dire, n'utilisant que les données bien connues du matériau telles que : les positions des noyaux, les nombres atomiques, etc.

La différence principale entre la DFT et la méthode HF réside dans le fait que la DFT essaye de conserver la fonction d'onde du système sans modification et utilise des approximations rigoureuses pour réduire et simplifier l'hamiltonien du système étudié tandis que la méthode HF garde l'hamiltonien et essaye plutôt de simplifier la fonction d'onde par une série d'approximations.

Il faut noter que la DFT et la HF, toutes les deux, reposent sur une première approximation de grande importance, il s'agit de l'approximation de Born-

Oppenheimer [5], qui est basée sur le fait que les noyaux (du fait de leurs grandes masses relativement à celle des électrons) peuvent être considérés comme figés, ce qui permet de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux d'une part et rendre constante l'interaction noyau-noyau. Le problème se réduit donc à traiter l'hamiltonien électronique, ce qui est justifié du moment que c'est le comportement des électrons qui caractérise les propriétés des matériaux.

La DFT trouve ses origines dans le modèle de Thomas-Fermi (1920) [6,7], amélioré par Dirac [8], en ajoutant une énergie fonctionnelle de la densité électronique du système, ce qui a donné un rôle central et important à la densité comme paramètre de base pour modéliser un système, et ainsi trouver tous les autres paramètres d'importance (telle que l'énergie totale, etc.) en fonction de cette densité $\rho(\vec{r})$, qui est le nombre d'électrons par unité de volume autour de la position r , c'est une fonction simple mathématiquement, toujours positive, et par simple intégration sur tout l'espace, elle fournit le nombre d'électrons du système. Cette idée est très intéressante du fait que la densité électronique est une quantité mesurable par diffraction des rayons X, pouvant être représentée en 3D et interprétée facilement, non pas comme la fonction d'onde. Le terme mathématique « fonctionnelle » désigne une fonction qui est fonction d'une autre fonction. Mais, ce n'est qu'en 1964 que cette idée a pris de l'importance, et a pu être exploitée après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9], qui sont la base de la DFT d'aujourd'hui. En effet, le premier théorème prouve qu'il est possible d'obtenir, en principe, l'énergie de l'état fondamental E (c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie) d'un système d'électrons (et donc toutes les propriétés de ce système) en ne connaissant que la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 . Le second, stipule que la densité qui minimise l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Autrement dit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.2})$$

et
$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.3})$$

En utilisant cette nouvelle formulation du problème centrée sur l'emploi de la densité électronique et en pouvant calculer exactement l'interaction entre électrons (interaction électrostatique de répulsion) et l'interaction électrons-noyaux (interaction électrostatique d'attraction), il ne reste du problème initial que de trouver l'énergie cinétique des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, les électrons étant des fermions ont des spins demi-entiers et obéissent donc au principe d'exclusion de Pauli et on est incapable de tenir compte des spins des électrons et trouver leur énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Et là vient le théorème de Kohn et Sham (1965) [10] pour contourner le problème en remplaçant le système réel d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe mais possédant la même densité électronique et a introduit un terme dit d'échange et de corrélation : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui inclut l'énergie cinétique et l'interaction de Coulomb constituant la plus faible contribution à l'énergie totale du système (ce qui est important). Et on aboutit à des équations (dites de Kohn et Sham) utilisant ce terme d'échange et de corrélation, le seul qui reste à trouver, et employant une base pour représenter les fonctions d'ondes (qui sont généralement de la même forme que les orbitales atomiques) qui ont la forme suivante :

$$\psi_i(k,r) = \sum C_{ij} \Phi_j(k,r) \quad (\text{II.4})$$

Il faut donc déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour la simplification des calculs, la résolution de ces équations se fait pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Le calcul se déroule d'une façon itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (self consistant). Tout ça est entrepris par l'introduction d'une densité de charge initiale.

Le problème initial est résumé, à ce stade, à trouver cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui est bien sûr fonction de la densité électronique. Cependant ce terme d'échange et de corrélation (qui est proposé pour inclure tous les termes inconnus) n'est pas connu exactement et tout le travail réside dans le choix et la formulation de ce terme.

Il faut noter que les équations basées sur ces théorèmes ont permis à la DFT de prendre cet essor et devenir un outil incontournable pour l'étude et la prédiction des structures et des propriétés des systèmes car ils ont permis une modélisation par les méthodes numériques, donc facilement exploitables par tous les chercheurs, moins coûteuses en temps de calcul par rapport à d'autres méthodes. Elle a été d'ailleurs récompensée par un prix Nobel en la personne de Walter Kohn en 1998.

A partir de là, plusieurs approximations ont vu le jour au fur et à mesure pour tenter de modéliser le terme d'échange et de corrélation. La première étant l'approximation de la densité locale ou LDA [11] (pour Local Density Approximation) qui est basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons et qui propose un traitement local de la densité, donc les effets d'échange et de corrélation sont dominés par la densité au point r , qui varie d'une manière lente. Ce qui a apporté une bonne simplification de calcul et a pu rendre la DFT exploitable dans les calculs de la structure électronique des systèmes. Dans ce cadre, plusieurs fonctionnelles sont proposées pour essayer de bien paramétrer cette fonctionnelle dont : Kohn et Sham [9], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Zunger [14], Hedin et Lundqvist [15] et Perdew et Wang [16]. La LDA a bien réussi avec les métaux mais elle a failli à bien décrire les systèmes lourds où les interactions électron-électron sont dominantes ; il a été vérifié qu'elle sous-estime systématiquement le paramètre de maille et le gap des semiconducteurs et isolants de 30 à 40 % et surestime le module de compressibilité.

Une nouvelle approximation est proposée pour essayer de remédier aux défauts de la LDA, il s'agit de l'approximation du gradient généralisé ou GGA (pour Generalized Gradient Approximation) qui tient compte non seulement de densité en un point local mais de son voisinage via sa dérivée par rapport à la position (gradient). La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke [17], mais pour la partie corrélation, il existe différentes fonctionnelles ; on peut citer celles de Perdew *et al.* (1992) [18], Perdew *et al.* (1996) [19] et Perdew et Wang [16].

La GGA a amélioré considérablement les résultats de la LDA et connaît jusqu'à présent un succès inégal. Mais elle a failli pour les systèmes fortement corrélés tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares. Plusieurs améliorations à la GGA ne cessent de voir le jour, on peut citer les méthodes souvent dites méta-GGA [20-22] qui tiennent compte des dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique par rapport à la position. En tirant profit du traitement exact de l'énergie d'échange par la méthode HF, des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA ont vu le jour. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) [22]

Toutes ces différentes fonctionnelles (LDA, GGA, méta-GGA, etc.) sont limitées face aux systèmes fortement corrélés (avec des états d et f), tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares ; le modèle du gaz homogène n'est plus valable pour un traitement correct. Une approche basée sur le modèle d'Hubbard [23-25] est venue améliorer ces fonctionnelles en ajoutant un paramètre U de répulsion électrostatique et ces fonctionnelles sont dites généralement LDA+U et GGA+U [26-28].

Il faut ajouter que pour certains cas de certains systèmes, il faut tenir compte de l'effet souvent appelé spin-orbite, dans lequel on tient compte de l'interaction entre le spin de l'électron et de son mouvement sur son orbitale, car le mouvement de l'électron sur son orbite donne naissance à un champ magnétique proportionnel à son moment cinétique \vec{L} . Celui-ci peut interagir souvent avec le moment magnétique intrinsèque \vec{S} associé au spin du même électron. Il faut donc prendre en considération le nombre quantique \vec{J} du moment angulaire total, défini par la somme du moment angulaire orbital \vec{L} et le spin \vec{S} . Ce qui permet par exemple de lever la dégénérescence des états énergétiques. Mais malgré tout, ce type d'interaction reste relativement faible.

Lors de la solution du problème à N corps, on est aussi confronté au problème des fonctions d'ondes ; et là, il faut noter que le choix des bases des fonctions d'ondes est aussi crucial pour la qualité des résultats ainsi que pour le temps de calcul. On peut citer la méthode des ondes planes ou APW

(pour Augmented Planewave Method) formulée par Slater [29], qui est la base des autres méthodes qui suivront et LAPW (pour Linearized APW) développée par Anderson [30] et la méthode des orbitales linéarisées [31,32]. Dans le cadre de ce travail, on utilise la méthode FP-LAPW (pour Full Potential Linearized Augmented Planewave Method) qui est dotée d'une bonne précision tout en étant rapide (temps machine réduit relativement). En effet, celle-ci est basée sur l'APW mais avec plusieurs améliorations, concernant le potentiel complet et le choix du modèle des sphères atomiques sans chevauchement, avec des régions interstitielles; cependant, ici on distingue deux régions, à savoir le cœur (constitué du noyau et des électrons qui lui sont proches) et les électrons de valence, qui sont plus loin du noyau. Ce qui n'empêche pas d'avoir affaire, des fois, à des états semi-cœur. Une amélioration consiste à utiliser des orbitales locales pour certaines situations pour bien traiter tous les états correctement.

II. Méthodologie de calcul :

II.1 NiSi :

Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [33]. Les atomes 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 de la densité locale (LDA) [10] pour les matériaux Si, Ni, et NiSi et l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) [19] associées à leurs versions améliorées par l'introduction du paramètre U de

Hubbard : LDA + U [25,26] et GGA+U. 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. Nous avons 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 [34].

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.

Pour la structure hexagonale du NiSi, il y a deux possibilités d'arrangement des atomes Ni et Si, et par conséquent les deux sites Wyckoff (2a) et (2c) sont alors non équivalents; pour cela, on va étudier les deux structures hexagonales possibles suivant les positions des atomes Ni et Si, l'une appelée h_NiSi et l'autre appelée h_SiNi pour voir quelle est celle qui est la plus probable et la plus stable entre ces deux structures possibles théoriquement du moment qu'expérimentalement rien n'a été encore établi ou confirmé concernant cette structure hexagonale du NiSi et son existence suscite encore un débat parmi les spécialistes.

Pour enrichir l'étude, on a effectué un calcul supplémentaire des propriétés structurales des atomes de Nickel et de Silicium; les résultats seront donc exposés avec ceux du o_NiSi, h_NiSi et h_SiNi.

Silicium :

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

Groupe d'espace : 227 (Fd-3m)

Les atomes Si occupent les sites Wyckoff (8a) $(1/8, 1/8, 1/8)$ $(7/8, 7/8, 7/8)$

$R_{MT}=2.1$ Bohr

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

Nombres de points k : 1500

Nickel :

Structure cristalline : Cubique à faces centrées (CFC), $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Groupe d'espace : 225 (Fm-3m)

Les atomes Ni occupent les sites Wyckoff (4a) (0, 0, 0)

$R_{MT}=2.25$ Bohr

$R_{MT}.K_{max}= 9$ Ry

Nombre de points k : 3500

$U_{eff}= 0.08$ Ry

h_{NiSi} et h_{SiNi} :

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)

$R_{MT}(\text{Si})=2.10$ Bohr, et $R_{MT}(\text{Ni})=2.15$ Bohr

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

Nombre de points k : 2500

$U_{eff}= 0.446457$ Ry

o_{NiSi} :

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)

$R_{MT}(\text{Si})=2.00$ Bohr et $R_{MT}(\text{Ni})=2.10$ Bohr

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

Nombre de points k : 1500

$U_{eff}= 0.446457$ Ry

II.2 Les intermétalliques de type $R\text{Sn}_3$:

Les calculs ont été effectués sur la base de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) mis en œuvre dans le Code wien2k [33]. Les atomes sont représentés en utilisant la méthode du potentiel total hybride (linéaire) des ondes planes augmentées avec orbitales locales (L/APW + lo) [32]. Dans cette méthode, les fonctions d'ondes, les densités de charges, et le potentiel sont représentés par des ondes sphériques harmoniques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin ne se chevauchant pas, et des ondes planes sont utilisées dans la zone interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans le code Wien2k, les états du cœur (noyau atomique) et les états de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités dans une multi-configuration relativiste selon l'approche Dirac-Fock, tandis que les états de valence sont traités dans une approche relativiste scalaire. L'énergie d'échange et de corrélation est calculée selon les approximations du Gradient Généralisé (GGA) [19] et la GGA+U [25] avec et sans couplage spin-orbite (spin-orbit coupling: SOC). Une analyse très minutieuse est faite pour assurer la convergence de l'énergie totale en termes du paramètre de l'énergie de coupure. En même temps, nous avons utilisé un nombre approprié de points k pour calculer l'énergie totale. Nous avons calculé les constantes du réseau et les modules de compressibilité à l'équilibre par « *fittage* » de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume de l'équation de Murnaghan [34]. Les configurations électroniques adoptées des atomes sont (R: $5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^n$: $n = 0, 13, 14$), (Y: $4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$), (Sc: $3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$) et (Sn: $5s^2 5p^2 4d^{10}$). L'énergie totale a été minimisée en utilisant un nombre de 220 points k dans la zone irréductible de la zone de Brillouin pour la fonction quadratique de la structure cubique Pm-3m, et une valeur de 9 est utilisée pour l'énergie de coupure. Le calcul auto-cohérent est arrêté lorsque l'énergie totale calculée du cristal converge à moins de 1 mRy. Pour les rayons MT, nous avons adopté les valeurs de 2,85 Bohr pour les éléments de terres rares et 1,96 Bohr pour Sn.

Bibliographie :

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev., **28**, 1049 (1926)
- [2] R. Parr and W. Yang, "*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*", ed. Oxford University Press, New York, (1989)
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928)
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930)
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys., **84**, 457 (1927)
- [6] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phi. Soc. , **23**, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73 (1928)
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, 376 (1930)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B864 (1964)
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **A140**, 1133 (1965)
- [11] L. J. Sham and W. Kohn, Phys. Rev., **145**, 561 (1966)
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1001 (1934)
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., **B45**, 13244 (1992)
- [17] A. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992)
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [20] P. Jemmer et P. Knowles, Phys. Rev. A **51**, 3571 (1995)
- [21] R. Neumann and N. Handy. Chem. Phys. Lett. **266**, 16 (1997)
- [22] A.D. Becke. J. Chem. Phys., **104**, 1040 (1996)
- [23] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., A276-238 (London), (1963)
- [24] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen and J. Zaanen. Phys. Rev., B **39**, no. 3, 1708 (1989)
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen. Phys. Rev., B **44**, 943 (1991)
- [26] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. Phys. Rev., B **43**, no. 10, 7570 (1991)

-
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky. Phys. Rev., B **48**, 16929 (1993)
- [28] P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha and K. Schwarz. Phys. Rev., B **63**, 235114 (2001)
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev., **51**, 846 (1937)
- [30] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
- [31] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991)
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000)
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. "*Wien2k : An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*", Vienna University of Technology, Austria (2001)
- [34] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944)

Chapitre 3

Résultats et discussions

Première partie

NiSi

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 cette thèse, la structure orthorhombique étant la plus connue, a été très étudiée expérimentalement [1-8] dans le but des recherches visant l'utilisation du NiSi en microélectronique, 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 des tentatives théoriques [9-11]. Par conséquent, et dans le cadre de cette thèse, nous avons procédé à examiner les deux configurations atomiques possibles pour cette structure hexagonale, la première sera notée h_NiSi et la deuxième h_SiNi avec des positions atomiques du Ni et Si permutées, et on étudiera alors quelle est la configuration la plus probable. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les positions atomiques optimales, puis effectuer une optimisation du volume pour trouver la structure la plus stable 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, la densité d'états (DOS) et la densité de charge. Par la suite, nous passerons aux résultats des calculs des surfaces de Fermi, les propriétés magnétiques, les propriétés optiques, les constantes élastiques et les propriétés de transport.

I. Les propriétés structurales :

Comme déjà mentionné auparavant, nous avons voulu enrichir nos résultats par des calculs relatifs à l'optimisation des structures de l'atome de Silicium et de Nickel. Les valeurs des paramètres de maille obtenues, du volume, de B_0 et B_0' sont reportées sur le tableau III.1.

Matériau	méthode	a (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B_0'	E_0 (Ry)	observation
Si	Nos	5.407	266.7329	96.63	4.1395	-1156.16160	LDA
	calculs	5.475	276.9092	89.37	3.9982	-1160.143235	GGA
	PAW	5.47		90			GGA [9]
	US	5.47		88			GGA [9]
	Exp.	5.43		99			[12]
	Exp.	5.431					[3]
	Exp.	5.430					[13]
Ni	Nos	3.42	67.7019	264.48	4.9418	-3036.795539	LDA
	calculs	3.429	68.0287	260.79	4.8354	-3036.798782	LSDA
		3.517	73.3972	211.01	3.1793	-3041.663354	GGA
		3.523	73.8257	203.22	4.8205	-3041.667896	GGA, sp
		PAW	3.52		198		
	US	3.52		194			GGA, sp [9]
	Exp.	3.51		186			[12]
	Exp.	3.523					[13]
	Exp.	3.519					[12][14][15]
		3.43		268			TB [16]
		3.42		261			LDA [17]
		3.43		264			TB [16] [18]

Tableau III.1 Différentes valeurs des paramètres des structures Ni et Si obtenues par différentes méthodes en comparaison avec les autres travaux

Pour le Silicium, les valeurs des paramètres de maille obtenues par LDA sont inférieurs à celles de l'expérience de 1 %, tandis que celles obtenues par GGA en sont supérieurs de 1 %, ce qui est très acceptable et prévisible en sachant qu'il a été établi que la LDA sous-estime le paramètre de maille de 1 à 2% et le volume de 3 à 8 %, et que la GGA en surestime dans les mêmes proportions. Cependant, on constate que les valeurs obtenues par GGA concordent totalement avec celles obtenues, en utilisant la GGA, par Connétable [9,19].

Pour le Nickel, il est clair que les valeurs obtenues par LDA sous estiment le paramètre de maille de 1 % par rapport à l'expérience, tout en étant du même ordre que les valeurs des autres travaux théoriques obtenues par LDA, tandis que celles obtenues par GGA sont en très bon accord avec l'expérience et avec les autres travaux théoriques de Connétable [9,19].

Pour les calculs relatifs au NiSi, et tenant compte de l'effet d'interaction Coulombienne dans le cas des électrons localisés (électrons des états d du Ni dans notre cas), on a calculé le paramètre d'Hubbard U par la procédure proposée par Madsen et Novak [20] basée sur l'approche d' Anisimov [21], on a trouvé une valeur de $U_{\text{eff}} = U - J = 6.07440872 \text{ eV}$ (U étant la paramètre de l'interaction Coulombienne et J : paramètre d'échange) ce qui correspond à une valeur $U_{\text{eff}}(\text{Ni}) = 0.446457299 \text{ Ry}$.

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 les approximations LDA, LSDA, GGA, GGA avec et sans spin polarisé, GGA+U et GGA+U avec spin polarisé. Les positions atomiques ainsi trouvées sont présentées et comparées avec celles des autres travaux expérimentaux et théoriques dans le tableau III.2.

Les paramètres de mailles expérimentaux pris en compte pour les calculs pour la structure orthorhombique sont : $a=5.177 \text{ \AA}$; $b=3.325 \text{ \AA}$; $c=5.616 \text{ \AA}$ [4], et pour la structure hexagonale sont : $a= 3.28 \text{ \AA}$; $c= 5.23 \text{ \AA}$ [22]

	X_{Ni}	Z_{Ni}	X_{Si}	X_{Si}	Z_{Si}	Z_{Si}	
nos calculs	0.0059	0.191	0.316	0.184	0.084	0.584	LDA, LSDA
	0.008	0.188	0.321	0.179	0.084	0.584	GGA, GGA+ sp
	0.008	0.187	0.319	0.180	0.083	0.583	GGA+U+sp
PAW	0.008	0.189	0.320	0.179	0.084	0.584	GGA, sp [9]
US	0.008	0.188	0.321	0.179	0.084	0.584	GGA, sp [9]
	0.0083	0.188	0.582	0.1789			GGA [11]
US	0.0068	0.188	0.318		0.0786		GGA [8]
Exp.	0.006	0.184	0.330	0.170	0.080	0.580	[2]
Exp.	0.0078	0.187	0.321		0.0816		[23]
Exp.	0.0069	0.187	0.312		0.1041		[8]
Exp.	0.0090	0.1854	0.5874	0.1790			[11]

Tableau III.2 Positions atomiques du o_NiSi 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)
- les valeurs des calculs par LDA sont inférieures à celles des calculs par GGA: c'est un comportement considéré comme déjà connu et justifié par rapport aux deux approximations.
- globalement, on remarque un très bon accord entre les valeurs des positions atomiques trouvées par calcul GGA et GGA+U avec l'expérience [5,8] et avec les autres travaux théoriques [9] dont les références sont mentionnées sur le tableau.
- les quelques différences minimales dans les valeurs trouvées par rapport à quelques travaux expérimentaux [5,8,11] 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 (structure cristalline supposée infinie).

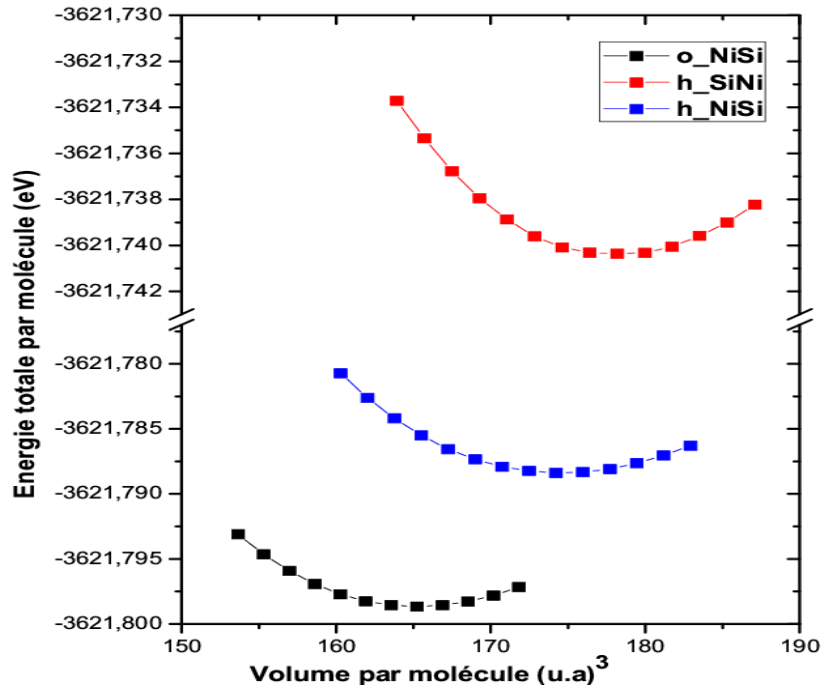


Figure III.1 L'énergie totale en fonction du volume pour les trois structures du NiSi

Après la relaxation des positions atomiques et optimisation du volume des trois structures : NiSi orthorhombique, NiSi hexagonale et SiNi hexagonale, on a tracé les trois courbes de l'énergie totale en fonction du volume dans la même figure pour faire une comparaison des trois minima des courbes. Il en découle que la structure orthorhombique est énergiquement la plus stable des trois structures, ce qui concorde parfaitement avec l'expérience [5,6] et les précédents travaux théoriques [8,9]. De plus, entre les deux configurations hexagonales, c'est la configuration NiSi qui est plus probable par rapport à la configuration SiNi, ce qui est en accord total avec les calculs de Connétable [9,10].

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 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 [24].

Les valeurs obtenues des différents paramètres de la structure orthorhombique du NiSi ainsi optimisée sont regroupées dans le tableau III.3.

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 meilleures valeurs des paramètres de maille sont celles obtenues par GGA+U, concordant parfaitement avec l'expérience notamment des références [4,5,23];
- 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 obtenues par LDA, LSDA et LSDA+U sont inférieures à celles de l'expérience, chose prévisible.

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 [6]. 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 [5].

Méthode	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B_0'	Observation
Nos	5.063	3.318	5.487	92.205	209.1356	4.4667	LDA
calculs	5.0689	3.3163	5.5139	92.741	207.1573	4.5416	LSDA
	5.1665	3.3789	5.6184	97.937	178.2945	4.2255	GGA
	5.1668	3.3740	5.6183	97.945	178.7785	3.8252	GGA, sp
	5.078	3.265	5.479	90.89	205.2468	4.7910	LDA+U
	5.085	3.269	5.468	90.90	205.5776	4.6317	LSDA+U
	5.175	3.326	5.587	96.181	176.2069	4.4365	GGA+U
	5.175	3.325	5.588	96.188	170.7567	4.9768	GGA+U, sp
	théorique	5.154	3.343	5.590	96.314		
US	5.165	3.378	5.621	98.071			GGA, sp [9]
PAW	5.179	3.365	5.613	97.819	168		GGA, sp [9]
Exp.	5.177	3.325	5.616	96.671			[4]
Exp.	5.1818	3.334	5.619	97.074			[8]
Exp.	5.1752	3.3321	5.6094	96.73			[5] à 295 K
Exp.	5.194	3.323	5.629	97.15			[5] à 418 K
Exp.	5.233	3.258	5.659	96.480			[7]
Exp.	5.18	3.34	5.62				[1]
PAW	5.191	3.234	5.483				LSDA, [25]

Tableau III.3 Les paramètres de la structure NiSi orthorhombique par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux

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 accompagné d'une augmentation du volume de la cellule unitaire [5].

Il a été démontré [27,28] que le GGA donnait une bonne description des métaux de transition et de leurs siliciures comparativement à la LSDA.

Pour la structure hexagonale, avec ses deux configurations possibles, à savoir NiSi et SiNi, on a obtenu les résultats des optimisations comme présenté sur le tableau III.4.

Matériau	Méthode	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B ₀ (GPa)	B ₀ '	Observation
h_NiSi	Nos	3.46	4.70	48.76	194.3260	4.6025	LSDA
	calculs	3.41	4.72	47.64	193.1752	4.4458	LSDA +U
		3.519	4.82	51.72	165.8991	4.4108	GGA , sp
		3.48	4.84	50.50	163.8901	4.8920	GGA + U, sp
		US	3.51	4.83			
	PAW	3.50	4.82				GGA, sp [9]
		3.50	4.83				[9] FPLAPW
	Exp.	3.28	5.23				[12]
h_SiNi	Nos	3.54	4.86	52.78	152.4553	4.0644	GGA, sp
	calculs						
	US	3.53	4.87				GGA, sp [9]
PAW	3.54	4.87				GGA, sp [9]	

Tableau III.4 Paramètres de structure des deux configurations du NiSi hexagonal par différentes approximations en comparaison avec les autres travaux

D'après les valeurs obtenues du tableau III.5, plusieurs remarques sont à noter concernant les paramètres de structure pour ces deux configurations du NiSi hexagonal :

- 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 [10] pour les paramètres de maille, que ce soit pour le h_NiSi ou le h_SiNi ;
- D'après les seules valeurs de l'expérience disponibles (il s'agit de celles de Dai et al. [22] et d'Heurle et al. [26]), 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 :

II.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 et GGA+U, 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. E_F est représenté en pointillé ; 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 [9,10]. 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)

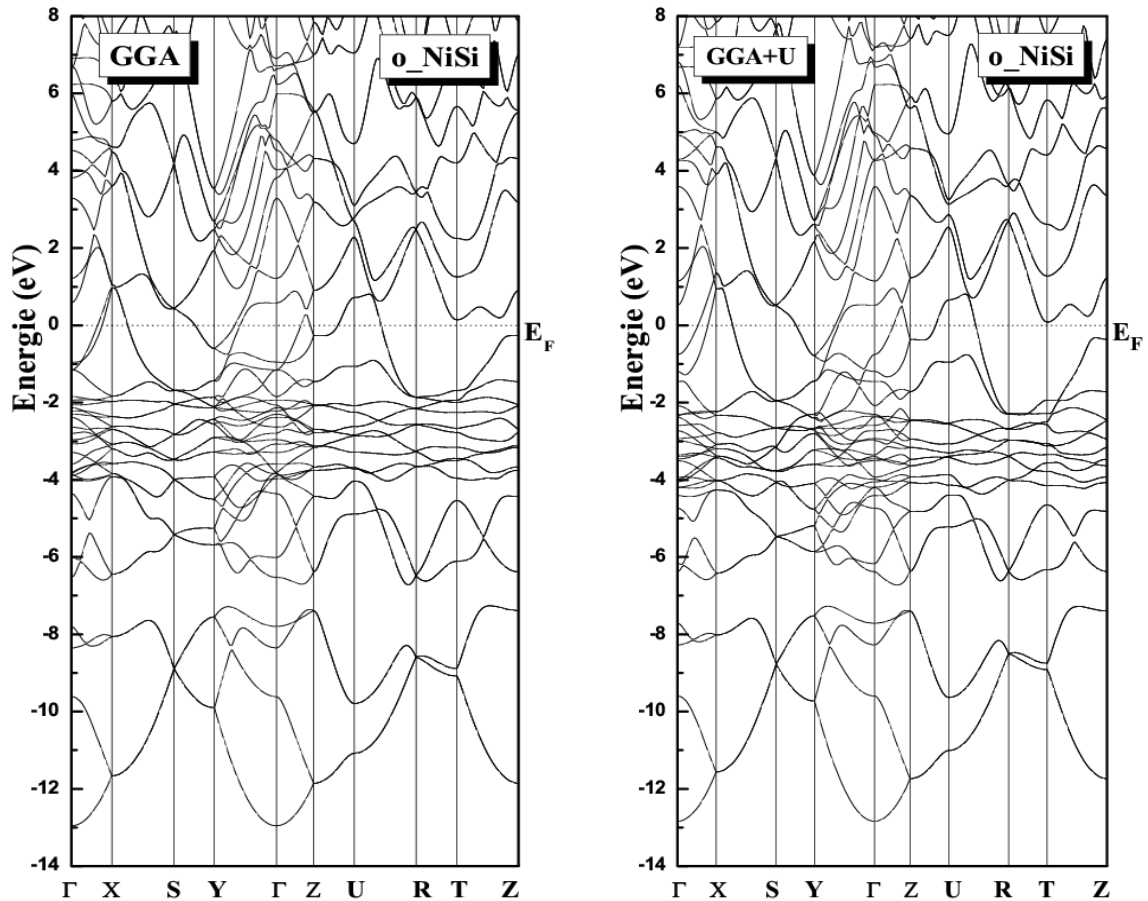


Figure III.2 Structures de bandes du o_NiSi par GGA et GGA+U

Les structures de bandes de la phase hexagonale du NiSi (ou h_NiSi) calculées, par GGA et GGA+U, dans la zone de Brillouin entre -14 eV et 8 eV selon les points de haute symétrie : $\Gamma(0,0,0)$, $M(1/2,0,0)$, $K(2/3,1/3,0)$, $A(0,0,1/2)$, $L(1/2,0,1/2)$, sont présentées dans la figure III.3. La même remarque est faite pour le h_NiSi, il y a quatre bandes qui croisent le niveau de Fermi, donc une continuité des états électroniques, ce qui a pour conséquence un caractère métallique du h_NiSi.

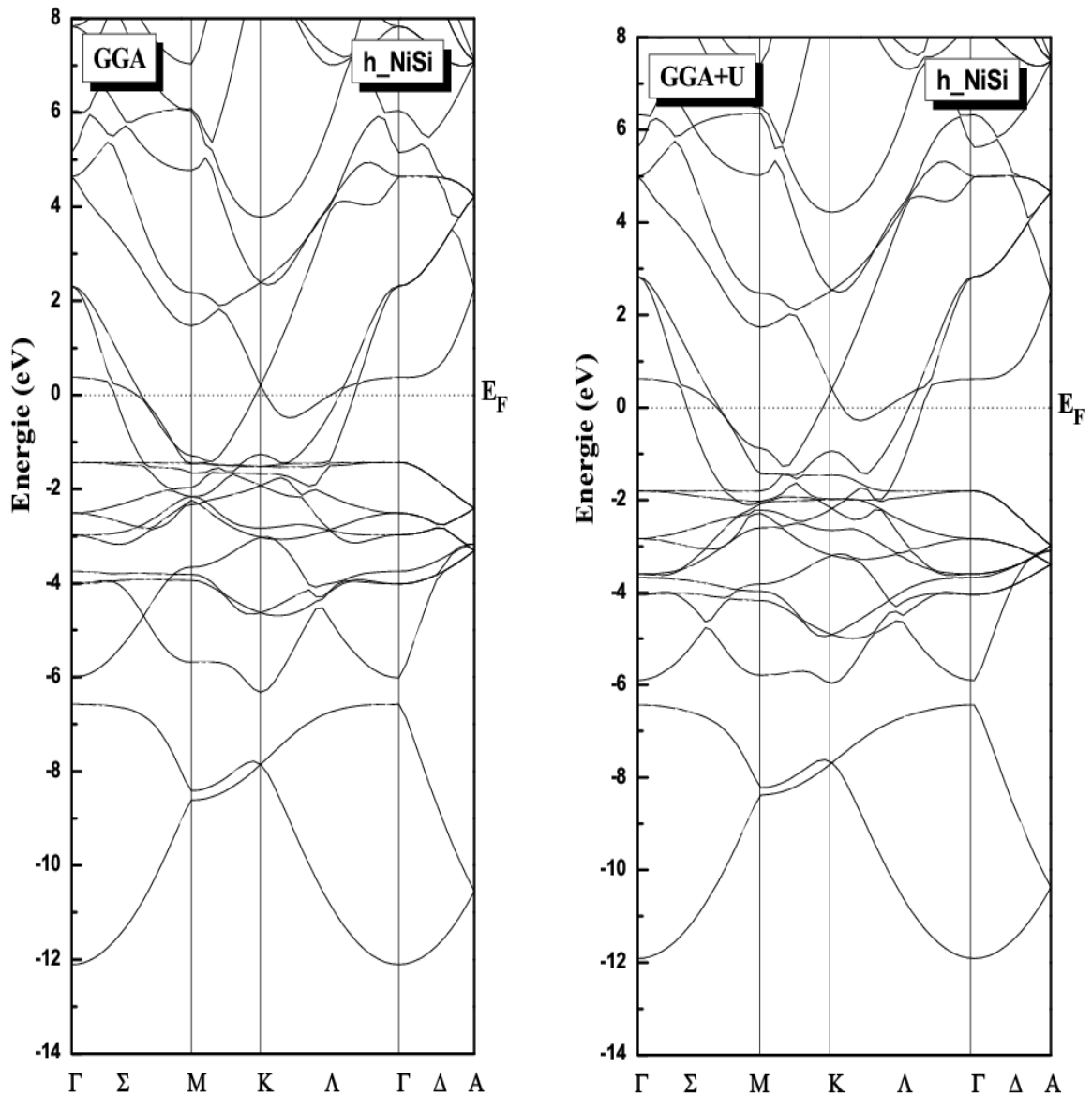


Figure III.3 Structures de bandes du h_NiSi par GGA et GGA+U

II.2 Les densités d'états électroniques :

Les densités d'états des composés o_NiSi et h_NiSi ont été calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés lors des calculs des propriétés structurales à l'aide des approximations GGA et GGA+U. Elles sont illustrées sur les figures III.4, III.5 et III.6. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. On peut résumer les principales remarques et constats concernant ces densités comme suit :

- une continuité de la densité électronique au niveau de Fermi, ce qui justifie le caractère métallique du NiSi mais elle très faible ce qui a abouti à l'absence du ferromagnétisme du NiSi.
- Une nette dominance de la contribution des états d-Ni.
- Une profonde région dominée par la contribution des états d-Ni entre -2 et -5 eV, ayant son maximum aux alentours des -4 eV
- Un gap est observé entre -6 et -7 eV
- Une dominante contribution des états s-Si par rapport aux états p-Si dans la région de -7 à -13 eV, avec un pic aux environs de -8 eV.
- Une dominante contribution des états p-Si par rapport aux états s-Si au-delà de -8 eV, avec un pic aux alentours de -4 eV.

Dans des études antérieures, il a été rapporté que la densité d'états électronique totale du NiSi a trois points caractéristiques suivants:

- (i) le couplage des états d-Ni et p-Si (environ 5 eV au-dessous de E_F);
- (ii) 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
- (iii) les états antiliants d-Ni et p-Si au-dessus de E_F [29,30].

D'après les figures III.4, III.5 et III.6, 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.

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 [31].

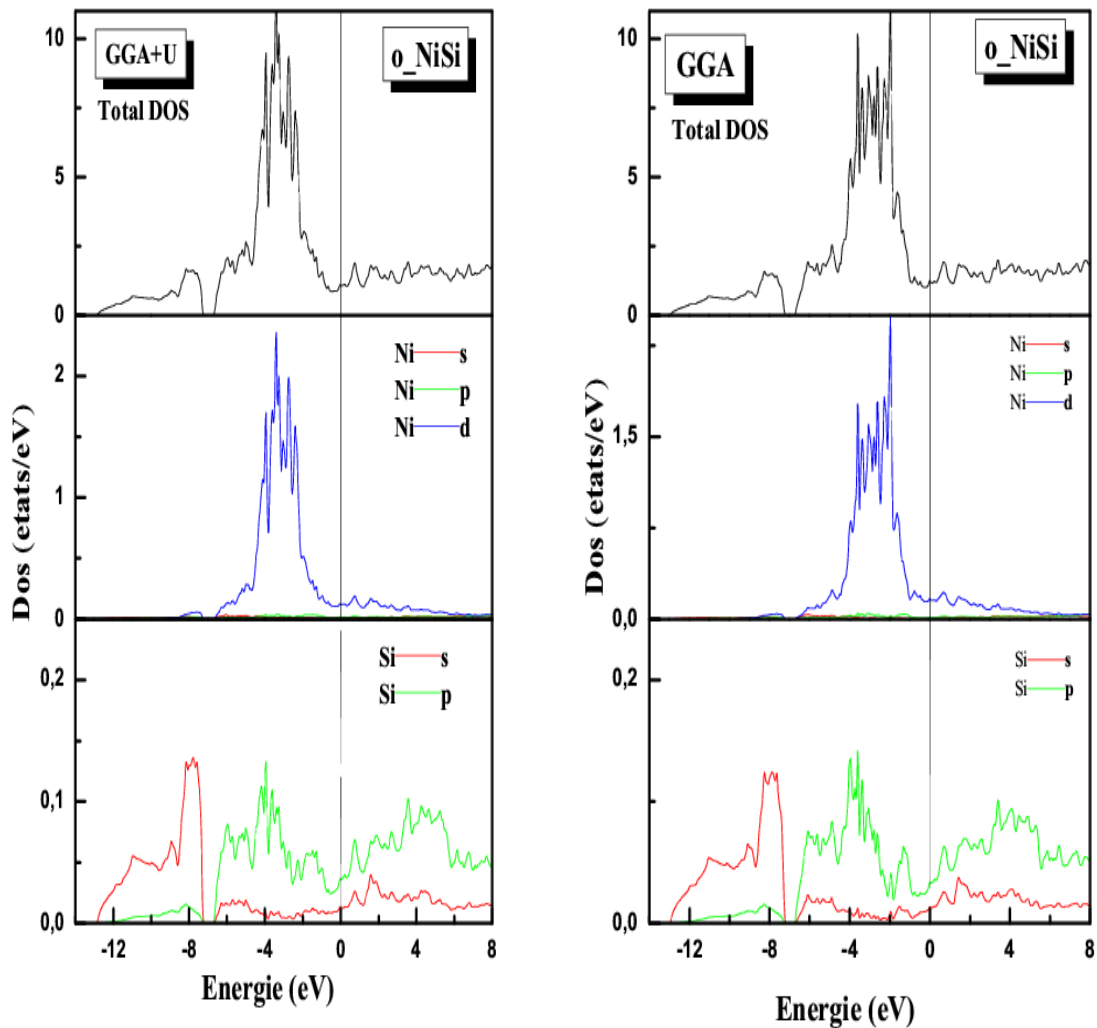


Figure III.4 Densités d'états électroniques totales du o_NiSi et partielles du Ni et Si par GGA et GGA+U

Une remarque s'impose concernant la figure III.4 pour le o_NiSi et la figure III.6 pour le h_NiSi : la différence entre les formes des densités partielles des états d-Ni dans le cas de GGA et GGA+U (non observée pour les densités des états s-Si et p-Si), s'explique par le fait que seuls les états d-Ni (et par conséquent, les densités totales de NiSi) ont subi un changement de traitement par l'introduction du potentiel de Coulomb (approche d'Hubbard).

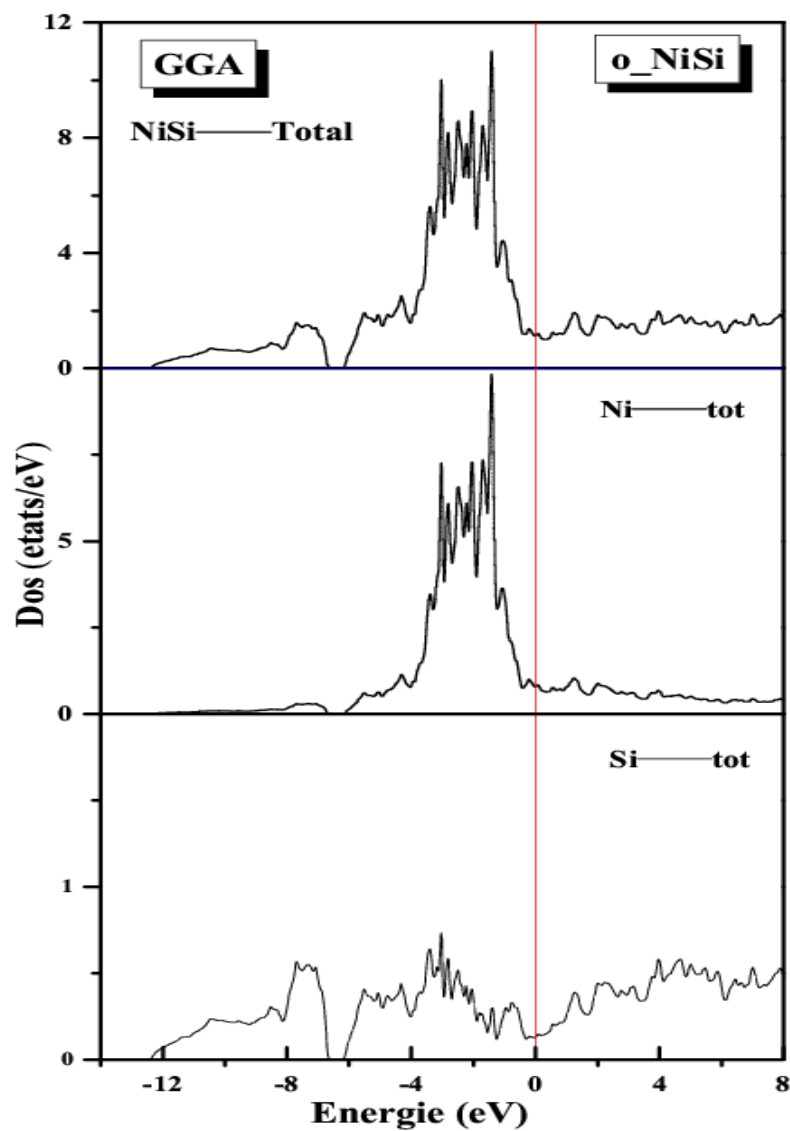


Figure III.5 Densités d'états totales du Ni, Si et NiSi par GGA

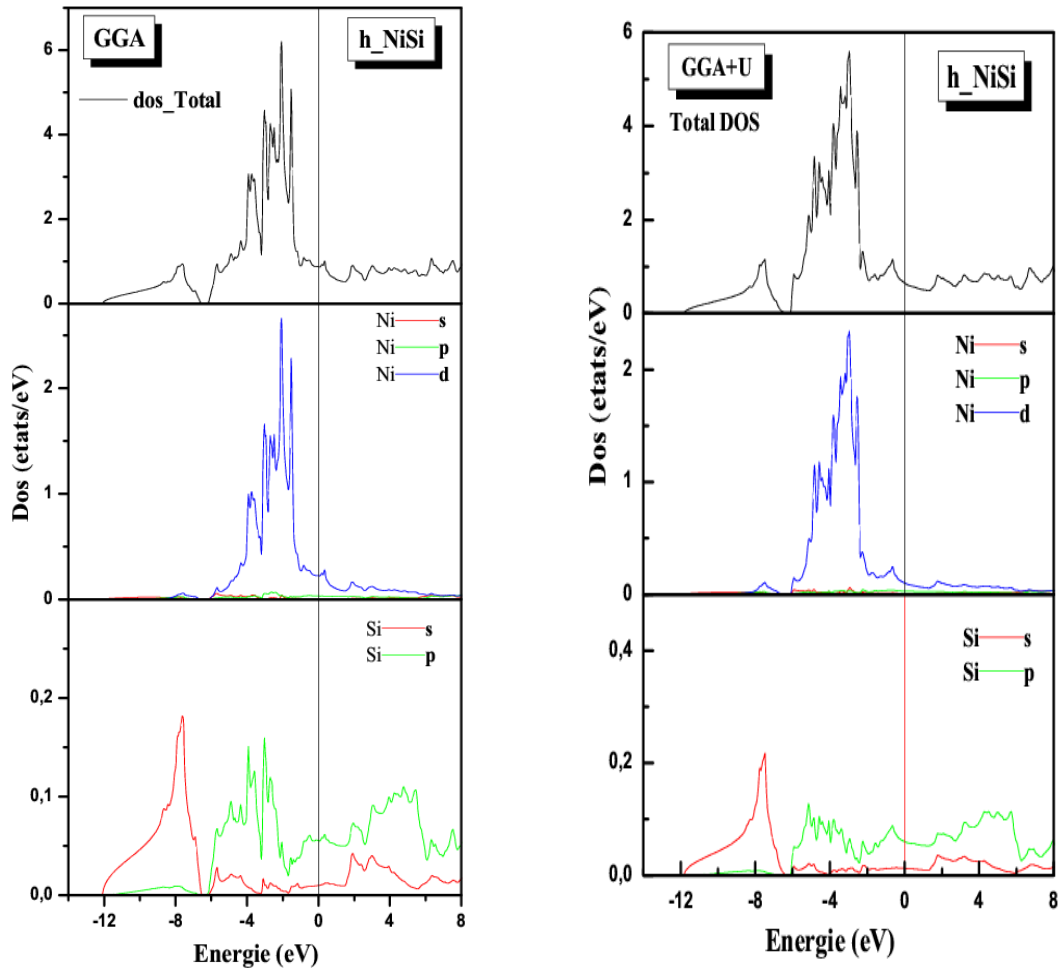


Figure III.6 Densités d'états totales h_{NiSi} et partielles par GGA et GGA+U

II.3 Les densités de charges électroniques :

Le calcul de la densité de charge électronique nous informe sur le transfert de charge qui a lieu entre les atomes et par conséquent sur la nature ou le type de la liaison chimique.

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons des composés NiSi, nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme d'un contour iso-énergétique pour bien visualiser la nature et le type de liaison, et nous avons obtenu les figures III.7 et III.8.

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 [31]. 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 [9,11,31].

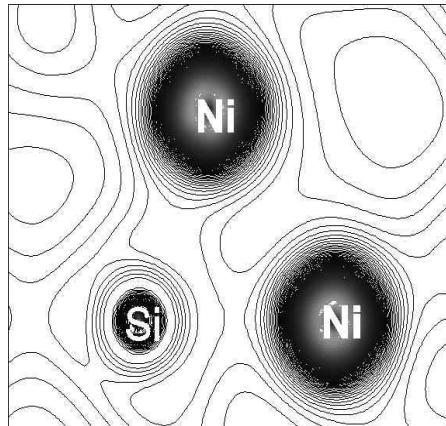


Figure III.7 Densités de charges électroniques du *o*_NiSi par GGA

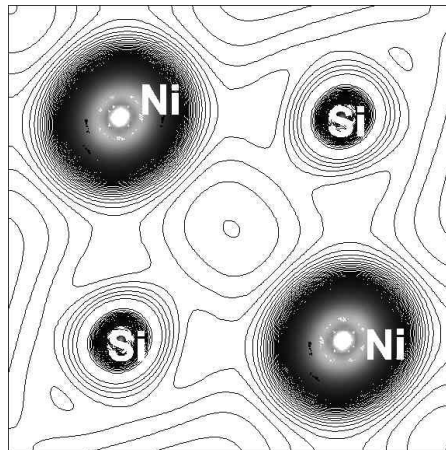


Figure III.8 Densités de charges électroniques du *h*_NiSi par GGA

Dans le composé NiSi, les états 3s-Si sont complètement occupés, et ne participent pas aux liaisons chimiques, par contre les états 3p sont partiellement occupés, et forment avec les états 3d du métal de transition Nickel la liaison. Celle-ci étant dominée par l'apport des états 3d-Ni. Ce qui explique la très faible interaction entre les atomes de Nickel et ceux du Silicium.

II.4 Les surfaces de Fermi :

La surface de Fermi est une limite abstraite dans le réseau réciproque pour la prédiction des propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques des métaux, semi métaux et semiconducteurs dopés. La forme de la surface de Fermi est dérivée à partir de la périodicité et la symétrie du réseau cristallin et de l'occupation des bandes électroniques d'énergie. La surface de Fermi sépare les états électroniques occupés (états électroniques, au-dessous de E_F) des états non occupés (états de trous, au-dessus de E_F), ce qui permet de prédire les différents échanges (thermiques, électriques, magnétiques et optiques) qui peuvent avoir lieu dans le matériau par la forme de la surface de Fermi. La forme de la surface de Fermi renseigne aussi sur l'isotropie ou l'anisotropie du matériau.

Pour la représentation des surfaces de Fermi, on a préféré faire les deux types de présentations possibles (en 3D et en 2D), pour mieux distinguer les deux différentes façons.

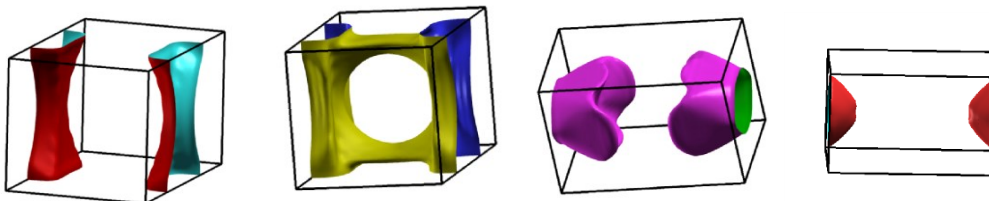


Figure III.9 Les surfaces de Fermi des bandes 39, 40, 41 et 42 du o_NiSi

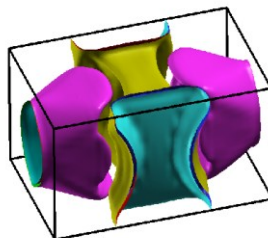


Figure III.10 La surface de Fermi fusionnée des quatre bandes du o_NiSi

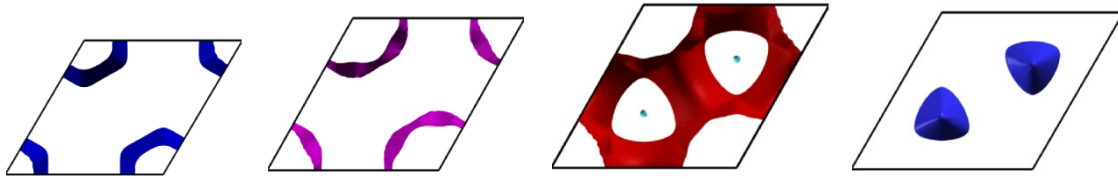


Figure III.11 Les surfaces de Fermi des bandes 19,20,21 et 22 du h_NiSi

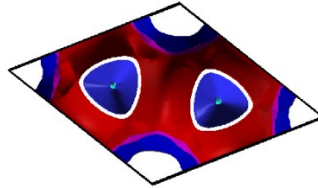


Figure III.12 La surface de Fermi fusionnée des quatre bandes du h_NiSi

Pour les deux structures o_NiSi et h_NiSi , on a quatre bandes qui croisent le niveau de Fermi, ce qui renseigne sur le caractère métallique des deux structures de $NiSi$. Dans les figures III.9 et III.11, on a représenté les surfaces de Fermi de chaque bande du o_NiSi et h_NiSi croisant le niveau de Fermi, puis dans la figure III.10 et III.12, on a représenté la surface de Fermi fusionnée des différentes bandes en même temps. Les surfaces de Fermi sont complexes et grandes et pour certaines formes ouvertes, ce qui reflète la nature métallique du $NiSi$, une grande concordance existe entre ces surfaces de Fermi avec celles calculées par Connétable [9] et celles de Dahal [11].

Comme c'est le cas de tous les métaux, on constate que le rayon des surfaces de Fermi est plus grand que la première zone de Brillouin, ce qui fait apparaître ce qu'on appelle des poches plus ou moins grands suivant le plan et la direction de croisement du niveau de Fermi. Ceci montre bien le degré d'anisotropie du composé $NiSi$, suivant certaines directions et dans certains plans. Et c'est d'ailleurs cette anisotropie des surfaces de Fermi qui induit toutes les anisotropies des propriétés du matériau, et c'est là toute l'utilité de l'exploration des surfaces de Fermi qui renseignent bien sur cette anisotropie qui gouverne toutes les propriétés.

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 (mm) total 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 [4] et théoriquement par Connétable [9]. Cette absence de moment magnétique est expliquée par la faible densité d'états au niveau de Fermi [31], comme déjà mentionné lorsqu'on a parlé des densités d'états du NiSi plus haut.

Méthode	mm (μ_B)	observation
Nos calculs	0.00	GGA+ sp, GGA+U+sp
Exp.	0.00	[4,12]
PAW	0.00	[9]

Tableau III.5 Les différentes valeurs du moment magnétique du o_NiSi calculées avec celles des autres travaux

IV. Les propriétés mécaniques :

Les propriétés élastiques font partie des propriétés mécaniques d'un matériau, elles définissent comment subit-il une déformation ou une pression puis récupère sa forme d'origine après la fin de la déformation. Ces propriétés jouent un rôle important en fournissant des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurelle. Ces propriétés sont déterminées par le biais du calcul d'un ensemble de paramètres dont les constantes élastiques et modules de

compressibilité et de cisaillement, etc. Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre les comportements mécaniques et dynamiques de cristaux, et donnent des informations importantes concernant la nature des forces opérant dans les solides. Ces constantes peuvent également prédire la stabilité structurale des matériaux [33]. Et sont donc très importantes pour s'informer sur les propriétés mécaniques du matériau.

Le calcul des constantes élastiques et des modules d'élasticité du NiSi orthorhombique présenté ici est réalisé en utilisant le programme de calcul appelé ortho-elastic développé par A. Reshak [33], et intégré à la dernière version du code Wien2k. Ce programme calcule les constantes élastiques d'un système orthorhombique en utilisant la dérivative de second ordre $E''(\epsilon)$ par ajustement polynomial de l'énergie en fonction de la déformation $E = E(\epsilon)$, à déformation nulle ($\epsilon=0$).

Dans le cas d'un système orthorhombique, il existe 9 constantes élastiques indépendantes, notées : C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{23} .

Tous les calculs sont effectués par l'approximation GGA pour permettre une comparaison fidèle et lui donner un sens.

Pour vérifier l'influence du nombre de points k sur la qualité des valeurs des constantes élastiques, on a fait deux calculs, le premier avec 3000 points k et le deuxième, en utilisant 10000 points k. Il a été montré que la relaxation des positions atomiques change et améliore les valeurs des constantes élastiques [34] et pour vérifier cela, on a procédé à un test avec 3000 points k.

Le tableau III.6 regroupe les résultats des calculs relatifs aux constantes élastiques calculées par GGA, pour 3000 et 10000 points k, ainsi que avec et sans relaxation des positions atomiques.

	Nos calculs			[9]			[35]	[33]
	3000 pts K	3000 pts k avec relax	10000 pts k	PAW Avec relax	PAW	US		
C₁₁	290.73	277	287.57	272	283	285	302.6	279.2
C₂₂	256.56	216	256	222	248	244	259.3	223.3
C₃₃	295.14	236	290	229	281	278	234.5	245
C₄₄	106.46	95	106	106	123	124	99.8	113.7
C₅₅	131.76	120	131.88	128	139	137	133.3	137.0
C₆₆	131.15	119	131.50	126	127	126	127.7	122.9
C₁₂	147.95	164	150	166	147	148	117.8	146.2
C₁₃	111.73	91	113	94	112	111	76.9	318.9
C₂₃	127.04	147	126	149	126	124	110.9	150.9

Tableau III.6 Les constantes élastiques (en GPa) du NiSi calculées en comparaison avec celles de Reshak [33], de Connétable [9], et de Zhao [35]

La première remarque qu'on peut faire est le caractère anisotropie des constantes élastiques, chose très prévisible pour ce genre de structure orthorhombique, et métallique (ceci étant une conséquence directe des surfaces de Fermi, comme déjà discuter auparavant), et c'est le cas pour la majorité des matériaux. Cependant, pour le NiSi, une grande anisotropie est relevée. Un bon accord est constaté entre les résultats de nos calculs sans relaxation avec 3000 points k et 10000 points k et ceux de Connétable [9] et de Reshak [33] d'un côté, et de l'autre côté, un bon accord est visible entre nos résultats de calcul avec 3000 points k, avec relaxation des positions atomiques, avec ceux de Connétable (avec relaxation des positions atomiques) [9]. Tandis que les résultats de Zhao [35] sont loin de tous les autres résultats, y compris les nôtres, ceci étant prévisible en conséquence des valeurs des paramètres de maille utilisées pour ce calcul.

L'augmentation du nombre de points k de 3000 à 10000 points n'a pas influé sur la qualité des valeurs obtenues. La relaxation des positions atomiques a certainement influé positivement sur la qualité des valeurs obtenues, chose prévisible aussi, car le NiSi possède une structure orthorhombique avec des positions atomiques qui nécessitent une minimisation. Cette relaxation a amélioré les valeurs des constantes élastiques comme préconisé par Beckstein [34]. Il est à noter que le choix des paramètres de calcul notamment les paramètres de maille et R_{MT} influe considérablement sur les valeurs des constantes élastiques. Il suffit de comparer nos valeurs obtenues avec celles de Reshak [33], et ce malgré l'utilisation du même modèle théorique de calcul, à savoir la méthode FP-LAPW et la même approximation GGA.

Pour un système cubique, il existe des conditions nécessaires pour vérifier la stabilité élastique d'une structure, appelées : critères de stabilité de Born [36]. Cependant, il n'y a pas un consensus scientifique sur des critères de stabilité pour les autres types des structures. Mouhat et Couder [37] ont proposé des critères, sur la base des critères de Born, pour une structure orthorhombique. Tous ces critères de stabilité sont vérifiés par nos valeurs obtenues à savoir :

- (i) $C_{11} > 0$
- (ii) $C_{11} * C_{22} > C_{12}^2$
- (iii) $C_{11} * C_{22} * C_{33} + 2C_{11}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0$
- (iv) $C_{44} > 0$
- (v) $C_{55} > 0$
- (vi) $C_{66} > 0$

En plus des constantes élastiques, il existe un ensemble de modules et de coefficients nécessaires pour connaître toutes les propriétés et caractéristiques élastiques du matériau et s'informer sur ses comportements vis-à-vis des contraintes et déformations dont il est sujet. Ces modules calculés pour le NiSi sont rassemblés dans le tableau III.7.

	Nos calculs			[9]	
	3000 points K	3000 points k avec relax	10000 points k	PAW Avec relax	PAW
B_V (GPa)	179	170	179	171	175
B_R (GPa)	179	168	179	168	175
B_H (GPa)	179	169	179	170	175
G_V (GPa)	104	88	103	93	106
G_R (GPa)	95	64	94	65	95
G_H (GPa)	100	76	99	79	101
E_V (GPa)	262	227	260	205	254
E_R (GPa)	243	170	241		
E_H (GPa)	253	199	251		
v_V	0.25	0.27	0.25	0.30	0.26
v_R	0.27	0.33	0.27		
v_H	0.26	0.30	0.26		
T_D (K)	592	520	589	528	595

Tableau III.7 Modules de compressibilité B , de Cisaillement G , de Young E et les coefficients de Poisson ν (avec les notations de Voigt, Reuss, and Hill) ainsi que la température de Debye T_D

Le module de compressibilité (B) donne une mesure de la résistance au changement de volume suite à une pression hydrostatique appliquée, tandis que le module de cisaillement (G) indique la résistance au changement de forme induit par une force de cisaillement, ou une déformation réversible [38].

Le coefficient de Poisson, et celui de Young, sont deux constantes qui font partie des constantes élastiques. Le premier permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Tandis que le module de Young ou module d'élasticité

(longitudinal) est la constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique (c'est ainsi, la constante de raideur du matériau) [39]. Il est défini comme étant le rapport entre la contrainte et la déformation, et il est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité. Il décrit donc, la résistance du matériau à la déformation uniaxiale. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide, et plus il est faible, plus le matériau est moins rigide, donc plus élastique et souple [40].

Il y a trois approches largement utilisées pour déterminer les modules de compressibilité, de cisaillement et ceux de Young, il s'agit de celle de Voigt [41], de Reuss [42], et de Hill [43,44]. Dans l'approche de Voigt, les modules de compressibilité et de cisaillement sont donnés par :

$$B_V = 1/9[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (\text{III.1})$$

$$G_V = 1/15[(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (\text{III.2})$$

Leurs expressions correspondantes dans l'approche de Reuss sont données par :

$$B_R = 1/ [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})] \quad (\text{III.3})$$

$$G_R = 15/ [4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})] \quad (\text{III.4})$$

Où les constantes C_{ij} (notation de Voigt) sont remplacées par S_{ij} (notation de Reuss). S étant la matrice de conformité de C , tel que $S = C^{-1}$.

Hill [43,44] avait montré que les modules élastiques de Voigt et de Reuss sont des valeurs limites supérieures et inférieures respectivement, et a déterminé ces modules en calculant la moyenne comme suit :

$$G_H = (1/2) (G_V + G_R) \quad (\text{III.5})$$

$$B_H = (1/2) (B_V + B_R) \quad (\text{III.6})$$

En plus, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être déterminés via les modules compressibilité et de cisaillement, et sont donnés par :

$$E = (9B_H G_H) / (3 B_H + G_H) \quad (\text{III.7})$$

$$\nu = (3B_H - 2G_H) / 2(3 B_H + G_H) \quad (\text{III.8})$$

La valeur du coefficient de Poisson ν est une indication sur le degré de directionnalité des liaisons covalentes [45,46]. Pour les matériaux covalents, la valeur de ν est de l'ordre de 0.1 alors qu'elle est de l'ordre de 0.25 pour les matériaux ioniques [47]. D'après les valeurs obtenues (entre 0.25 et 0.33), on peut dire qu'il s'agit d'un matériau à comportement plus ionique que covalent.

D'autre part, le coefficient de Poisson peut être utilisé pour caractériser la ductilité ou la fragilité de la matière [48,49]. De telle façon que si $\nu < 1/3$, le matériau se comporte d'une manière friable ou fragile alors que si $\nu > 1/3$, le matériau se comporte d'une manière ductile. Donc, d'après la valeur du coefficient de Poisson qui est $< 1/3$, on peut dire que NiSi est plutôt fragile.

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles [39].

D'après le tableau III.8, on a $T_D(\text{Ni}) < T_D(\text{NiSi}) < T_D(\text{Si})$, car $T_D(\text{Si})=600$ K et $T_D(\text{Ni})=440$ K [41], donc le comportement des atomes du composé NiSi est situé entre celui des atomes de Nickel pure et celui des atomes de Silicium pure, et on peut dire donc que le NiSi est plus dur que le Nickel et moins dur que le Silicium.

V. Les propriétés optiques :

La vaste utilisation du NiSi en microélectronique, en optoélectronique et dernièrement en plasmonique [51] suggère fortement l'étude des propriétés optiques de ce composé. En plus, les propriétés optiques peuvent apporter plus d'informations concernant la structure électronique des matériaux.

Lorsque la lumière passe d'un milieu à un autre, trois phénomènes peuvent avoir lieu :

- une partie de la lumière est absorbée par le milieu.
- une autre partie ressort du milieu et est transmise.
- une troisième partie ne franchit pas l'interface et se trouve réfléchi.

Donc si I_0 est l'intensité lumineuse initiale : $I_0 = I_A + I_T + I_R$ (III.9)

I_A étant l'intensité absorbée, I_T l'intensité transmise et I_R l'intensité réfléchi.

Expérimentalement, on peut mesurer la réflectivité, l'absorption et la transmission, etc.

Les propriétés optiques sont calculées à partir de la fonction diélectrique ou permittivité, dépendant de l'énergie des photons incidents. La fonction diélectrique d'un milieu est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.10})$$

Où ε_1 est la partie réelle de la fonction diélectrique et ε_2 est sa partie imaginaire. ε_2 est directement reliée à la structure électronique du matériau. Cette quantité est d'une importance capitale car tous les paramètres optiques caractérisant un milieu sont calculés à partir de la fonction diélectrique. ε_1 est obtenue à partir de ε_2 en utilisant les relations de Kramers-Kronig [52].

La conductivité optique est complexe et elle s'écrit donc sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \quad (\text{III.11})$$

$$\sigma \text{ est donnée par la relation : } \sigma(\omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1] \quad (\text{III.12})$$

L'indice de réfraction décrit le comportement d'un rayonnement se propageant dans un matériau. L'indice de réfraction complexe est donné par :

$$N = n + i.k \quad (\text{III.13})$$

Où n (la partie réelle) est l'indice de réfraction, et k (la partie imaginaire) est le coefficient d'extinction (ou l'indice d'atténuation), qui montre l'atténuation du rayonnement et qui renseigne sur l'énergie perdue (energy loss) du rayonnement, il est relié au coefficient d'absorption α par :

$$\alpha = 2\pi k/\lambda \quad (\text{III.14})$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation incidente.

L'indice de réfraction est donné par :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

Le coefficient d'extinction est donné par :

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

Durant l'absorption l'énergie d'un photon est prise par une autre particule, comme les électrons de valence, et qui lui permet d'effectuer une transition entre 2 niveaux d'énergie électronique. Le photon est alors détruit par ce processus, donc l'énergie électromagnétique est absorbée et transformée en énergie électronique.

L'indice de réfraction complexe est relié à la fonction diélectrique par la relation :

$$\varepsilon = (n + i.k)^2 \quad (\text{III.17})$$

Donc :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III.18})$$

Et

$$\varepsilon_2 = 2.n.k \quad (\text{III.19})$$

ε , ε_1 , ε_2 , n et k dépendent tous de ω . ω étant la pulsation des photons incidents.

La réflectivité R est donnée par :

$$R = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (\text{III.20})$$

Le coefficient d'absorption renseigne sur la pénétration du rayon incident dans le matériau et il est donné par la relation :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

L'énergie perdue (Energy-loss) étant l'énergie perdue par des électrons et se voient dévié leur chemin lors de l'exposition à un rayonnement extérieur, elle est donnée par la relation :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.22})$$

Dans le cas des métaux, on est, fondamentalement, en présence de deux types de transitions électroniques (intrabandes et interbandes), alors la fonction diélectrique est la somme de deux fonctions diélectriques, une dépendant des transitions intrabandes, et l'autre partie dépendant des transitions interbandes ; les autres contributions dues aux autres facteurs (tels que les phonons) sont négligées par le modèle de Drude-Lorentz, car celui-ci est basé sur l'équation de Boltzmann, établie pour un gaz d'électrons (conduction par les électrons de conduction, et pas d'interactions électron-électron, ou électron-ion, etc.), et donc ne sont pas prises en compte.

Dans le modèle de Drude, le matériau est supposé ionique dans un nuage d'électrons libres. En plus, les électrons sont considérés comme des particules de masse m et de charge $-e$. En plus des électrons de conduction (pris en compte par le modèle de Drude), le modèle de Drude-Lorentz améliore celui de Drude en tenant compte des électrons de valence. La transition des électrons des bandes de valence pleines vers les états de la bande de conduction peut influencer considérablement la réponse optique. Il est à noter que pour les métaux n et ε divergent pour les énergies infrarouges (IR).

les atomes métalliques présentent une suite continue d'états d'énergie qui leur permet d'absorber pratiquement toutes les radiations, allant de l'IR jusqu'aux rayons X, en passant par le visible et l'ultraviolet (UV) et de les réémettre instantanément.

Le paramètre optique le plus intéressant, dans le cas des métaux est la réflectivité. Et qui est d'ailleurs très élevée pour la majorité des métaux.

Dans un métal, il y a réflexion de la lumière à cause des propriétés de conduction, mais la lumière pénètre les premières couches atomiques. La lumière peut induire des transitions $d \rightarrow s$, et donc être adsorbée. La couleur des métaux est essentiellement liée à ce type de transitions. Pour qu'un métal soit coloré il faut que celles-ci soient dans le visible, mais pour la plupart des métaux ces transitions sont dans l'UV [53].

Pour le calcul des paramètres optiques, et après l'optimisation de la structure et calcul de la structure électronique, on a effectué un calcul self consistent (scf) avec un grand nombre de points k pour un bon échantillonnage de la zone de Brillouin et ce dans le but de bien représenter les propriétés optiques. Après un calcul scf, la procédure « Optic » est exécutée, pour le calcul des éléments de la matrice du moment dipolaire pour chaque point k et pour chaque bande. Le calcul des composantes de ϵ_2 est réalisé par la procédure « Joint ». Le calcul de tous les autres paramètres est réalisé par la procédure « Kram » qui utilise les relations de Kramers-Kronig pour ce faire. Il faut noter qu'en premier lieu, on a fait un calcul pour les transitions intrabandes, pour avoir les valeurs des fréquences plasma, qui sont utilisées comme données pour le calcul des paramètres optiques en deuxième phase (transitions interbandes).

Dans le cas des transitions intrabandes, La fréquence du plasma correspond à la fréquence à laquelle on a :

$$\epsilon_1(\omega_p) = 0 \quad (\text{III.23})$$

et ϵ_1 passe du négatif au positif, à cause de la contribution du cœur à la fonction diélectrique (donc d'un métal parfait, totalement réfléchissant, à un diélectrique [11]).

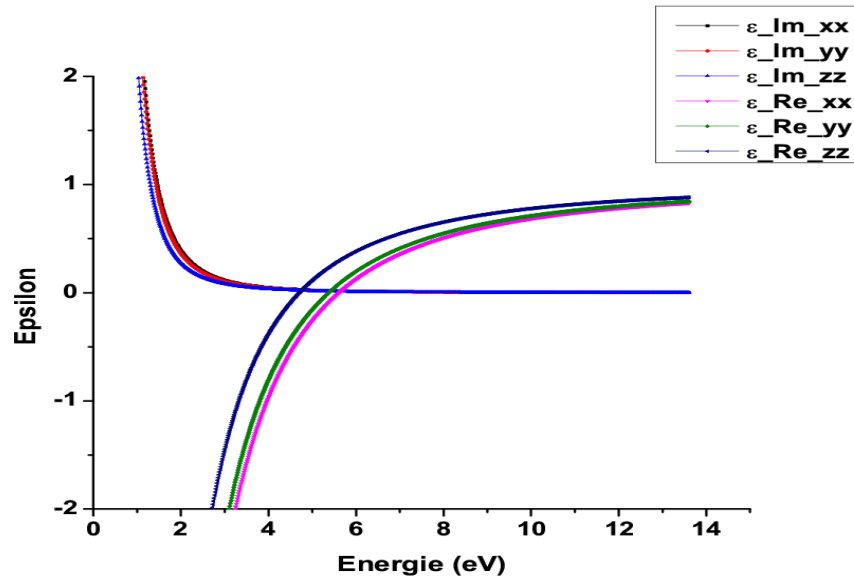


Figure III.13 La fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons dans le cas des transitions intrabandes

On peut voir sur la figure III.13 et la figure III.14, les valeurs des fréquences plasma suivant chaque direction comme reportées sur le tableau III.8.

	$\omega_{p,xx}$	$\omega_{p,yy}$	$\omega_{p,zz}$	Observation
Notre travail	5.58	5.40	4.65	GGA
	5.76	5.44	4.77	[11]
Exp.	3.8			T= 300 K, [51,55]

Tableau III.8 Les valeurs obtenues de la fréquence plasma en comparaison avec les valeurs des autres travaux

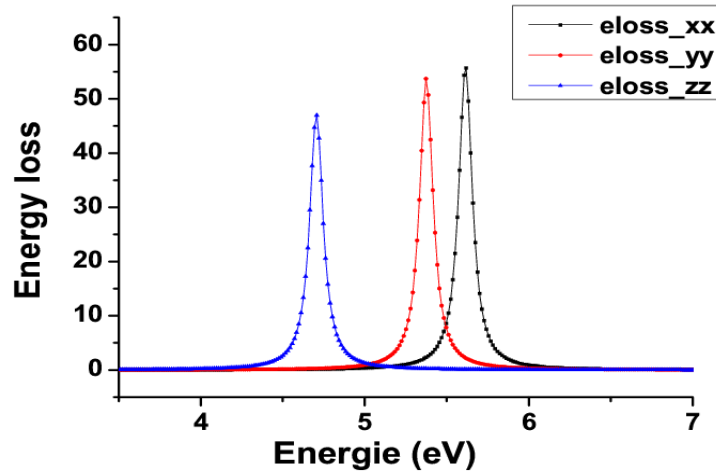


Figure III.14 Energy-loss en fonction de l'énergie des photons dans le cas des transitions intrabandes

La figure III.14 représente l'energy-loss dans le cas des transitions intrabandes, elle est pratiquement nulle, sauf aux énergies correspondant aux énergies plasma, où la position des pics nous informe sur les valeurs de ces fréquences suivant les trois directions. Si on veut mesurer le degré de l'anisotropie, on peut calculer les rapports suivants: $\omega_{p,xx}/\omega_{p,zz} = 1.20$ et $\omega_{p,yy}/\omega_{p,zz} = 1.16$, donc l'anisotropie est relativement modeste.

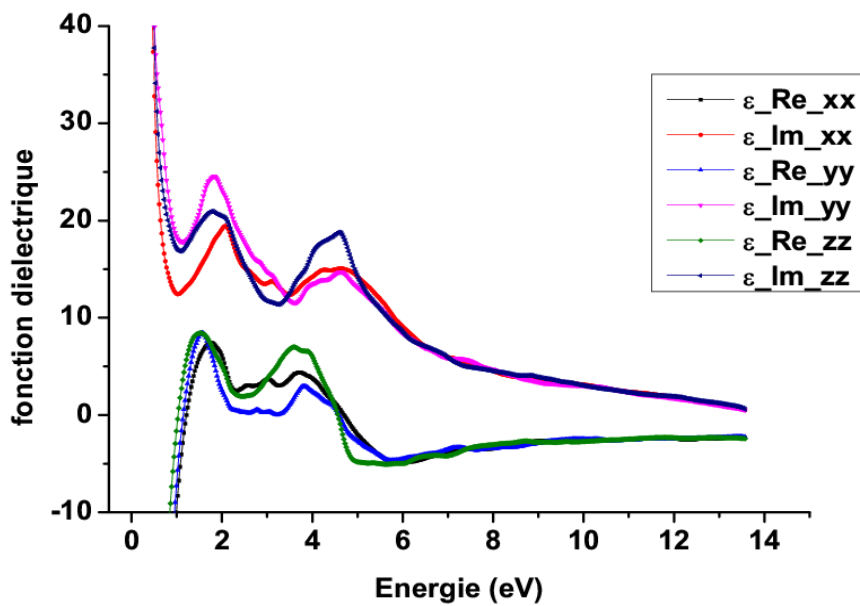


Figure III.15 La fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons

Il faut rappeler que dans le cas d'un métal, on peut distinguer trois régions d'énergie des photons incidents :

- Jusqu'à 1 eV : il y a de fortes transitions intrabandes seulement.
- Entre 1 eV et 2 eV : généralement, il y a superposition des deux types de transitions (intrabandes et interbandes).
- Au-delà de 2 eV : généralement seules les transitions interbandes ont lieu, et la phase plate commence.

Le comportement de ϵ_1 et ϵ_2 dans l'IR (pour $E < 1.7$ eV), représenté par la figure III.15, est celui attendu pour les transitions intrabandes des porteurs libres: ϵ_1 est négatif et augmente avec l'énergie, en traversant l'axe zéro à ce qu'on appelle la fréquence de plasma écrantée (screened plasma frequency, inférieure à ω_p), tandis que ϵ_2 diminue avec l'énergie. L'effet d'écran, qui réduit l'énergie du plasma, est dû à des transitions interbandes, qui sont partiellement superposées avec les transitions intrabandes. A des énergies plus élevées, où la contribution intrabande est épuisée, ϵ_2 tend vers zéro avec une allure quasiplate, cela se produit parce que la grande force d'oscillateur des transitions précédentes force ϵ_2 à assumer des valeurs plus faibles dans cette gamme d'énergie [54].

On est en présence de deux pics : le premier à 1.8 eV, donc à faible énergie, due aux transitions intrabandes (essentiellement les transitions 3d du Ni) et le deuxième à 4 eV, et est dû aux transitions interbandes (3d \rightarrow s), les mêmes pics sont observés chez le Ni pure. Ce deuxième pic sépare les régions intrabandes des régions interbandes, après la plage d'énergie où il y avait une superposition des deux contributions, et ce pic est généralement dû aux fortes transitions interbandes à partir des états occupés au-dessous de E_F vers des états non occupés au-dessus de E_F .

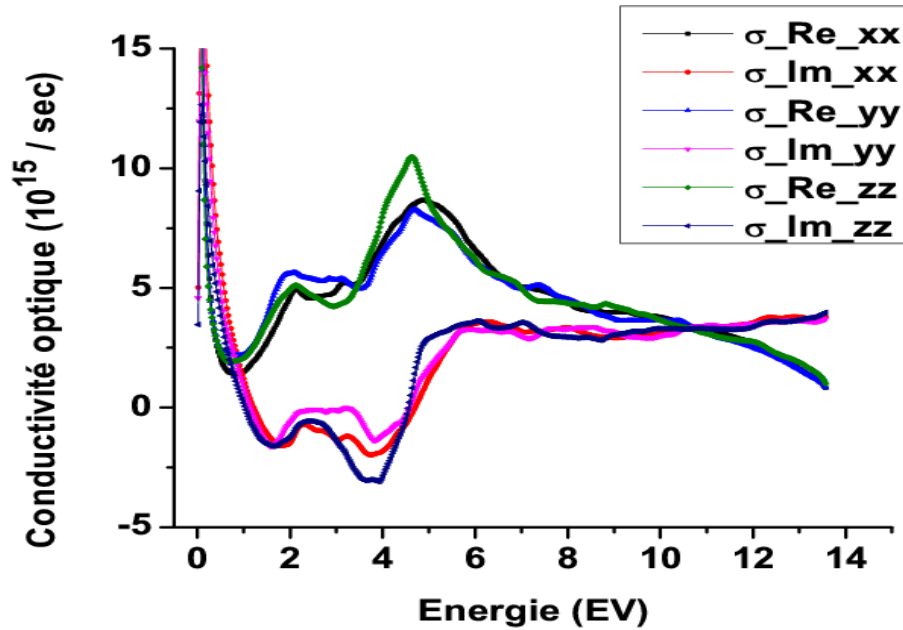


Figure III.16 La partie réelle et imaginaire de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons

D'après la courbe de la partie imaginaire de la conductivité optique sur la figure III.16, un premier pic est observé à 0.1 eV, ce qui dû essentiellement à une transition intrabande. Et on remarque que la partie imaginaire est négative entre 1 et 5 eV, puis elle évolue pour atteindre des valeurs positives et reste positive pour la plage d'énergie considérée ici. La partie réelle quant à elle possède deux pics, le premier à 2 eV et le deuxième à 5 eV. Les deux pics sont dus à des transitions interbandes à partir d'états occupés au-dessous de E_F vers des états non occupés au-dessus de E_F (transitions $d \rightarrow s$).

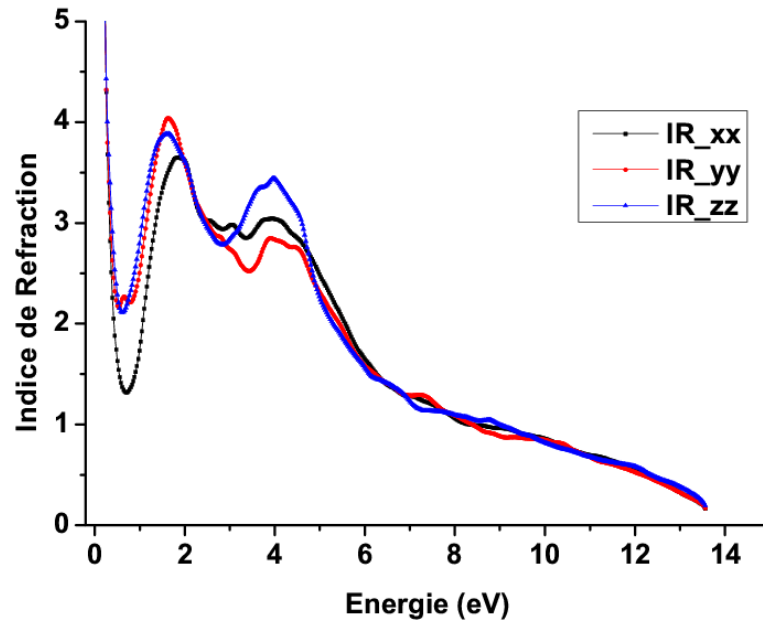


Figure III.17 L'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons

Une anisotropie de l'indice de réfraction est remarquée (figure III.17), et celui-ci atteint sa valeur maximale de 4 pour une énergie de 1.8 eV (dû aux transitions intrabandes) puis diminue progressivement, il décroît avec l'augmentation de l'énergie, ce qui concorde avec l'expérience. Ce comportement est totalement similaire à celui rapporté par Amiotti (1.8 eV), et observé expérimentalement à 1.96 eV [55].

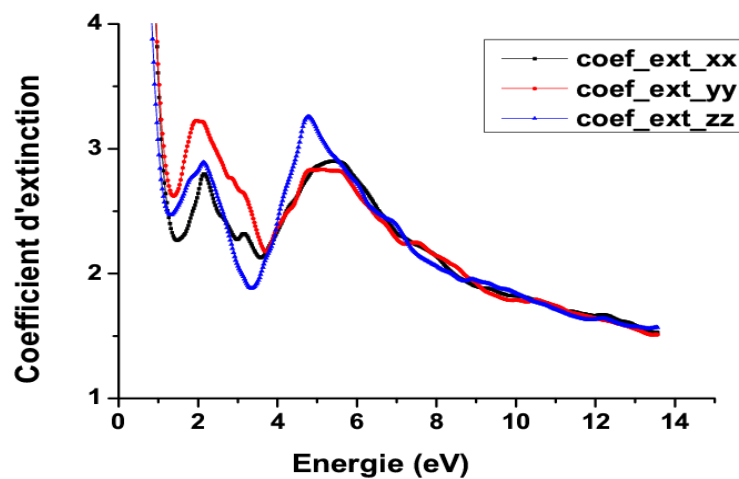


Figure III.18 Le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons

Le premier pic observé dans la courbe du coefficient d'extinction (un maximum au environ 2 eV) sur la figure III.18, est qualitativement et quantitativement en accord avec les mesures de Amiotti [55], le deuxième pic est assez front et plus prononcé que celui reporté par Amiotti, qui est très faible. Il croit jusqu'à une valeur de 3.3 pour une énergie de 5 eV.

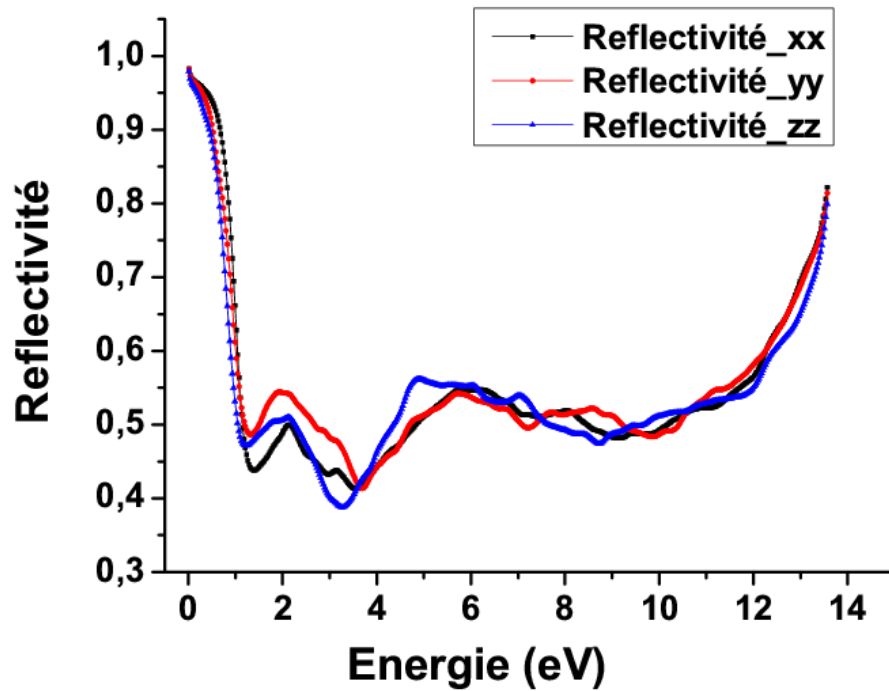


Figure III.19 La réflectivité en fonction de l'énergie des photons

La réflectivité atteint un pourcentage de 80 % dans la plage d'énergie considérée ici (figure III.19). C'est une grande réflectivité comparable à celle des métaux nobles (Au, Ag, etc.), deux très légers pics qui font référence aux transitions interbandes à 2 et 5 eV. Ces pics sont généralement absents dans le cas du Ni pure et des autres métaux de transition, où la réflectivité diminue d'une façon quasimonotone. Cette variation de la réflectivité est en très bon accord avec le travail de Amiotti et al. [55].

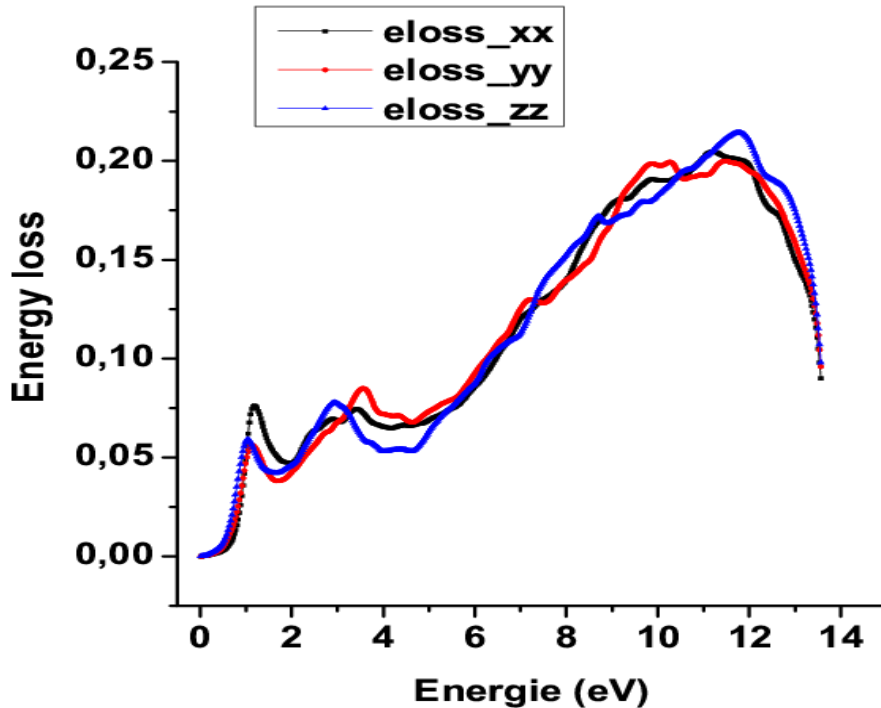


Figure III.20 Energy-loss en fonction de l'énergie des photons

La figure III.20 représente la variation de l'énergie perdue par le rayon de photons incidents à l'intérieure du NiSi, lors de ses interactions avec les électrons et ions, on remarque une faible perte d'énergie dans l'IR, et avec l'augmentation de l'énergie dans l'UV, cette perte augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une énergie de 12 eV. Un pic est observé aux alentours de 1.7 eV, du aux transitions intrabandes. Au fait, dans l'IR, l'énergie des photons est faible et les électrons sont capables d'écranter ce rayon, et il n'y a qu'une faible absorption, mais plus l'énergie des photons augmente, les électrons du milieu ne peuvent plus écranter ce rayon, et la quantité d'énergie absorbée augmente par transformation d'énergie : il y a destruction des photons par absorption de leur énergie, et cette énergie gagnée par absorption sert à faire des transitions électroniques interbandes des états occupés au-dessous de E_F vers les états non occupés au-dessus de E_F .

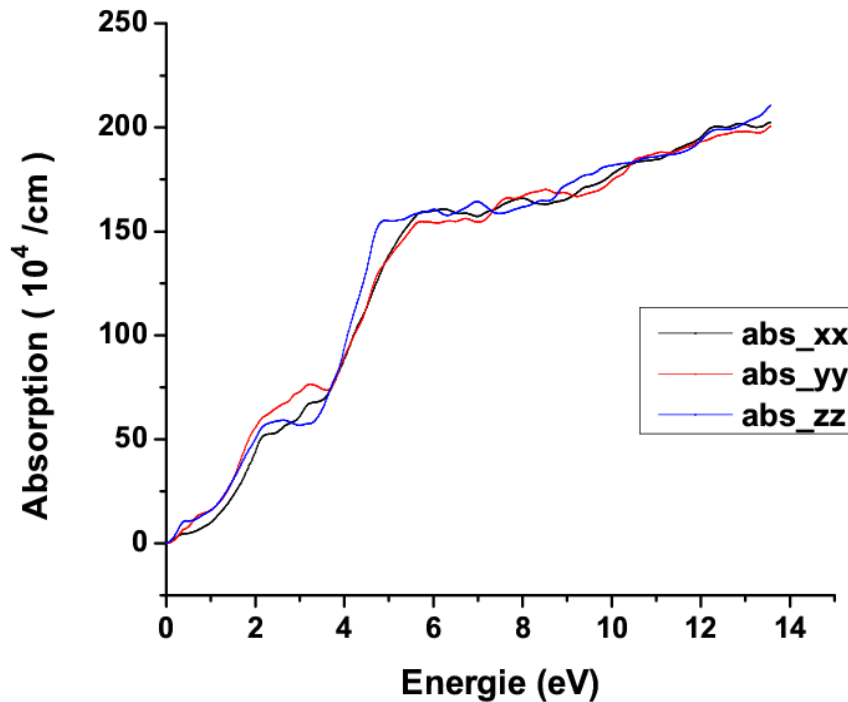


Figure III.21 L'absorption en fonction de l'énergie des photons

D'après figure III.21, on a une faible absorption aux faibles énergies (IR) et une absorption de plus en plus significative avec la croissance d'énergie (aux UV). Ceci est dû au fait qu'un métal a tendance à réfléchir d'une manière systématique tous les rayons qui arrivent surtout à faible énergie, mais au fur et mesure que ces photons arrivent avec une énergie de plus en plus grande, le matériau ne peut plus écranter ce rayon et on assiste à une absorption, même si elle faible au début, mais elle augmente avec la valeur de l'énergie des photons incidents. Une relative anisotropie de l'absorption est à observer.

VI. 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 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
- 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 [56].

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques du composé NiSi orthorhombique, on a utilisé le code BoltzTraP [57], qui se base sur le modèle de Boltzmann (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 , la conductivité électronique thermique K_e 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 -0.14971 eV à 0.14971 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 de balayer des valeurs de U qui correspondent à un dopage type-n (porteurs de charge négative : électrons) et type-p (porteurs de charge positive : trous), en passant par la valeur zéro du potentiel chimique à laquelle il coïncide avec le niveau de Fermi (il faut se rappeler que $U = E_F$ à 0 K).

VI.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). Cependant, les valeurs pour les matériaux usuels sont de l'ordre du $\mu\text{V/K}$.

Dans la figure III.22, Une valeur maximale $S = -61.3 \mu\text{V/K}$ est observée à $T = 900 \text{ K}$, 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 $T = 600$ 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 justifient l'emploi du NiSi dans les thermocouples industriels à haute température (fonctionnant jusqu'à $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) [58]. 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.

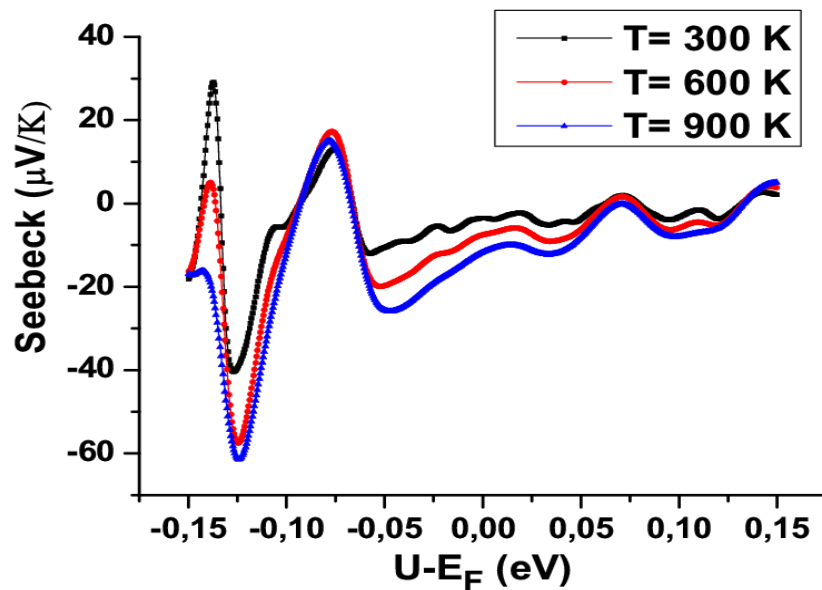


Figure III.22 Le Seebeck en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures

On observe aussi une augmentation de la valeur absolue du Seebeck avec l'augmentation de température. 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 [11]. 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. [11] 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.

VI.2 La conductivité électrique :

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

La figure III.23 représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour un potentiel chimique égal à E_F , on constate qu'une augmentation de la température se traduit par une diminution de la conductivité électrique, ce qui est typique pour les métaux.

Cependant, 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).

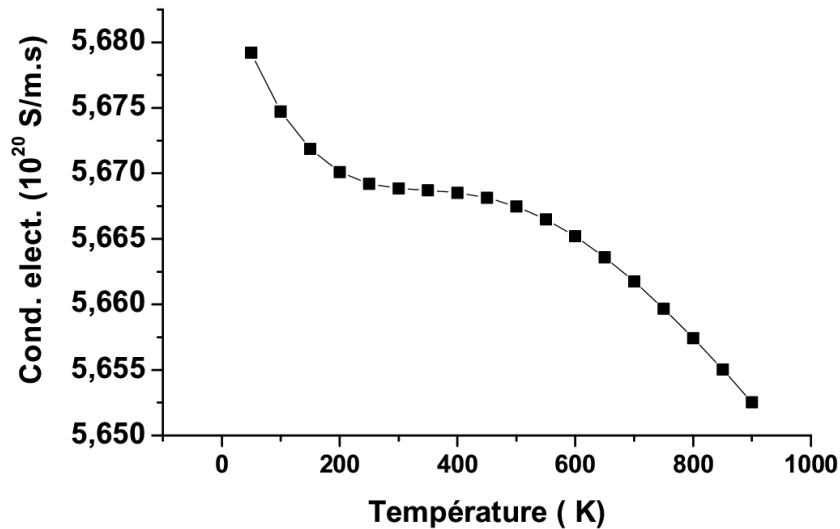


Figure III.23 La conductivité électrique en fonction de la température à $U=E_F$

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 10^{-14} s ce qui permet d'avoir :

$\sigma/\tau = 5.66885 \cdot 10^{20}$ pour $U=E_F$, on a alors $\sigma = 5.66885 \cdot 10^6$ ($1/\Omega.m$) donc la résistivité de NiSi à température ambiante ($T= 300$ K) est de $\rho = 17.64 \mu\Omega.cm$. Dans le tableau III.9, on a reporté la valeur de la résistivité calculée du NiSi et celles des autres travaux disponibles.

	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	référence	observation
Notre travail	17.64	GGA	T= 300 K
Exp.	14 à 20	[13]	
Exp.	15	[59]	Couches minces, polycristal
Exp.	10	[60]	Couches minces, selon l'axe x
Exp.	13	[50]	à 450-700 K
Exp.	20	[50]	à T < 450 K
Exp.	12	[55]	Couches minces (1900 Å) à T= 300 K

Tableau III.9 La valeur calculée de la résistivité en comparaison avec celles de l'expérience

Pour la valeur de la référence [60], la valeur de $\rho = 10 \mu\Omega\text{cm}$ est trouvée selon l'axe xx, ce qui implique que cet axe est l'axe de haute conductivité suivant l'anisotropie de ω_p . Pour les métaux, la conductivité électrique est liée directement à la fréquence plasma suivant la relation :

$$\sigma = \omega_p^2 \cdot \tau \quad (\text{III.24})$$

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 III.9 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 ($10 \mu\Omega\text{cm}$) [8], 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 [59].

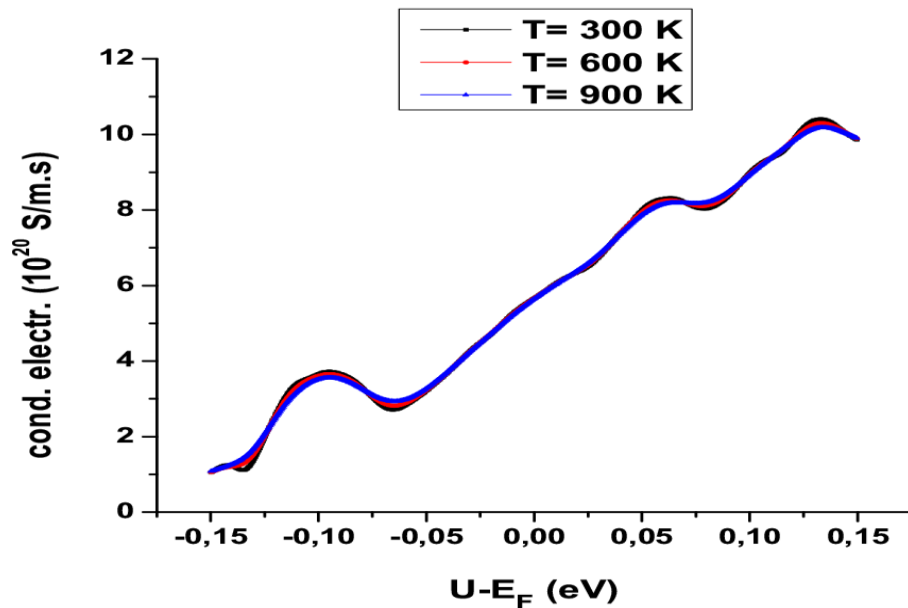


Figure III.24 La conductivité électrique en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures

D'après la figure III.24, 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.

VI.3 La conductivité thermique :

La conductivité thermique est assurée normalement par les électrons et par vibrations du réseau (ou phonons). Cependant, on ne tient pas compte des vibrations du réseau cristallin (modèle du gaz d'électrons adopté dans les équations de transport de Boltzmann), alors la seule contribution à la conductivité thermique est celle des électrons. Pour semi-conducteurs, les vibrations de réseau sont largement responsable de la conduction thermique, cependant pour les métaux, les électrons de valence « électrons

libres » sont responsables de la conduction électrique et de la conduction de chaleur.

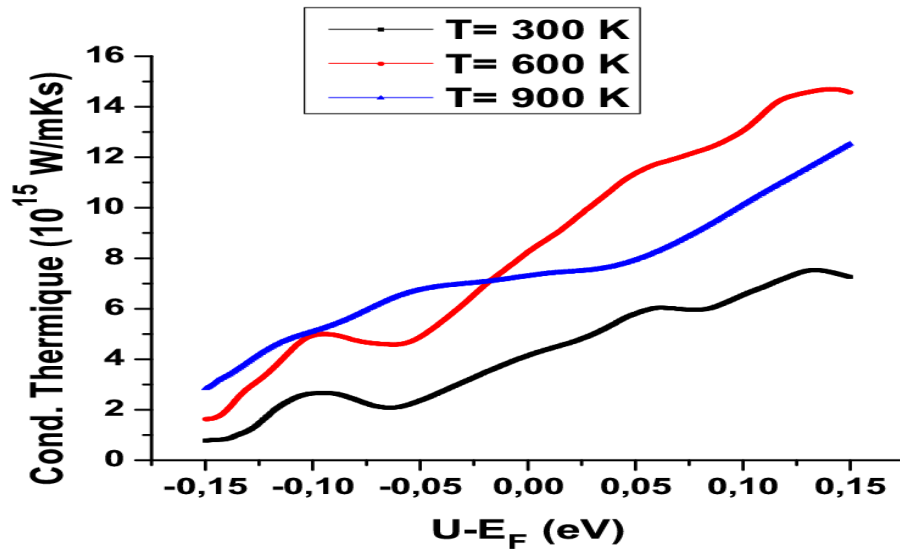


Figure III.25 La conductivité thermique en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures

La figure III.26 montre une grande conductivité électronique thermique du NiSi, d'une part, et montre aussi qu'elle croît avec le potentiel chimique U et avec la température, ce qui est totalement justifié par le gain d'énergie par les porteurs de charges, causé par l'augmentation de température et donc un transfert de chaleur est assuré. Cependant pour une meilleure performance thermoélectrique, on a besoin d'une conductivité thermique faible pour avoir un grand facteur de mérite ZT , ce qui peut se réaliser par un dopage étudié.

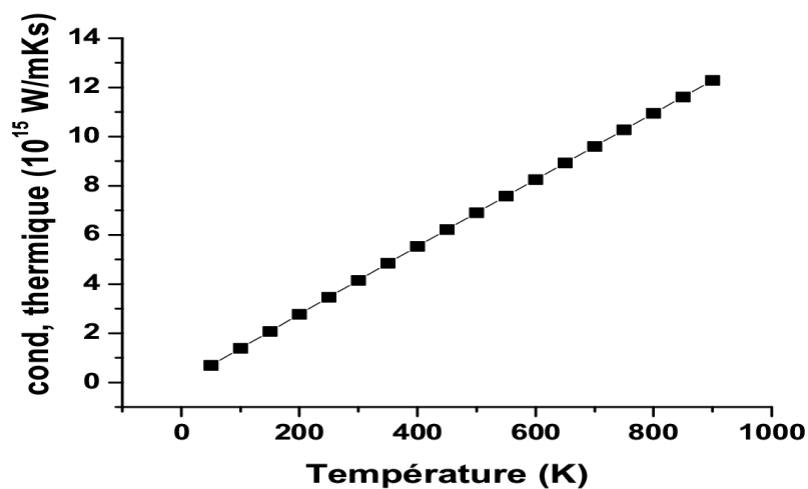


Figure III.26 La conductivité thermique en fonction de la température pour

$$U=E_F$$

VI.4 Le facteur de mérite ZT :

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

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K} \quad (\text{III.24})$$

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 thermoélectriquement. 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).

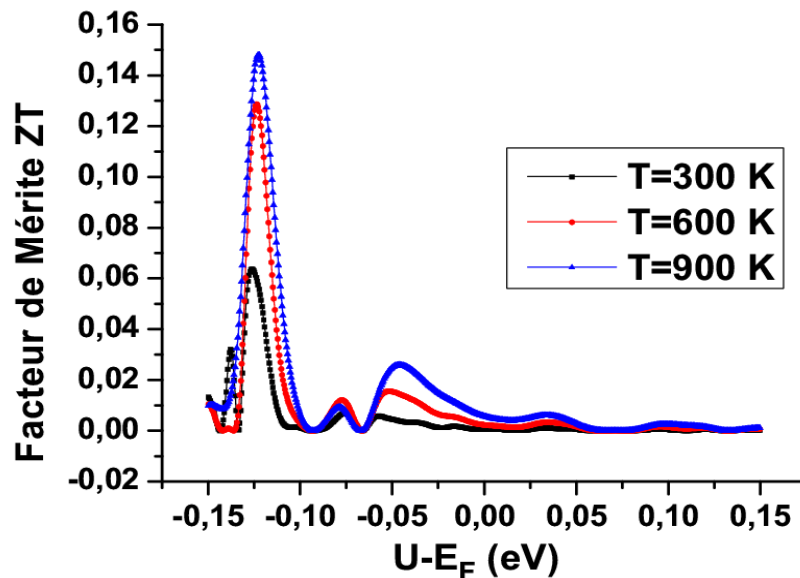


Figure III.27. Le facteur de mérite ZT en fonction de $U-E_F$ pour différentes températures

Suivant nos résultats obtenus, représentés sur la figure III.27, le facteur de mérite du NiSi est de faible valeur. Toutefois, on reporte les valeurs maximales suivantes :

- Pour $T=300$ K, une valeur de 0.0637 est obtenue pour une valeur de $U= 0.56612$ eV.
- Pour $T= 600$ K, une valeur de 0.12874 est obtenue pour une valeur de $U= 0.56862$ eV.
- Pour $T= 900$ K, une valeur de 0.14805 est obtenue pour une valeur de $U= 0.56962$ eV.

Alors la valeur la plus grande est celle correspondante à un potentiel chimique de 0.56 eV, pour une température de 900 K. ce qui est faible d'un côté et pour une température très élevée de l'autre côté. En plus pour une température ambiante, ZT n'atteint que 0.0637, ce qui est pas intéressant du tout, et avec de telles valeurs, le NiSi ne pourrait alors être associé à des applications thermoélectriques qui nécessitent un ZT d'au moins un.

Donc, le NiSi, avec un ZT faible de cet ordre de grandeur, est moins attirant pour des applications en thermoélectricité qui cherchent des composés très performant avec des $ZT \geq 3$ (surtout les applications en relation avec les énergies renouvelables ou les énergies propres), alors que jusqu'à présent, on utilisait des composés thermoélectriques découverts dans les années 60 avec des facteurs de mérite $ZT \geq 1$.

Pour essayer de comprendre la relation entre les différents paramètres thermoélectriques et l'allure générale de leur variation ensemble, et l'influence des uns sur les autres avec la variation de la température, et ainsi pouvoir tirer des conclusions, on a tracé ensemble ces paramètres pour trois cas de figures, le premier pour un $U-E_F$ négatif (figure III.28) ; le deuxième pour $U=E_F$ (figure III.29) et le troisième pour $U-E_F$ positif (figure III.30).

D'après ces trois figures, on peut dire que la conductivité thermique croit toujours avec la température quel que soit le potentiel chimique (c'est à dire quel que soit le nombre de porteurs). La conductivité électrique est plus grande pour un facteur $U-E_F$ plus grand, donc la conductivité augmente avec le nombre de porteurs. Ce qui est parfaitement logique.

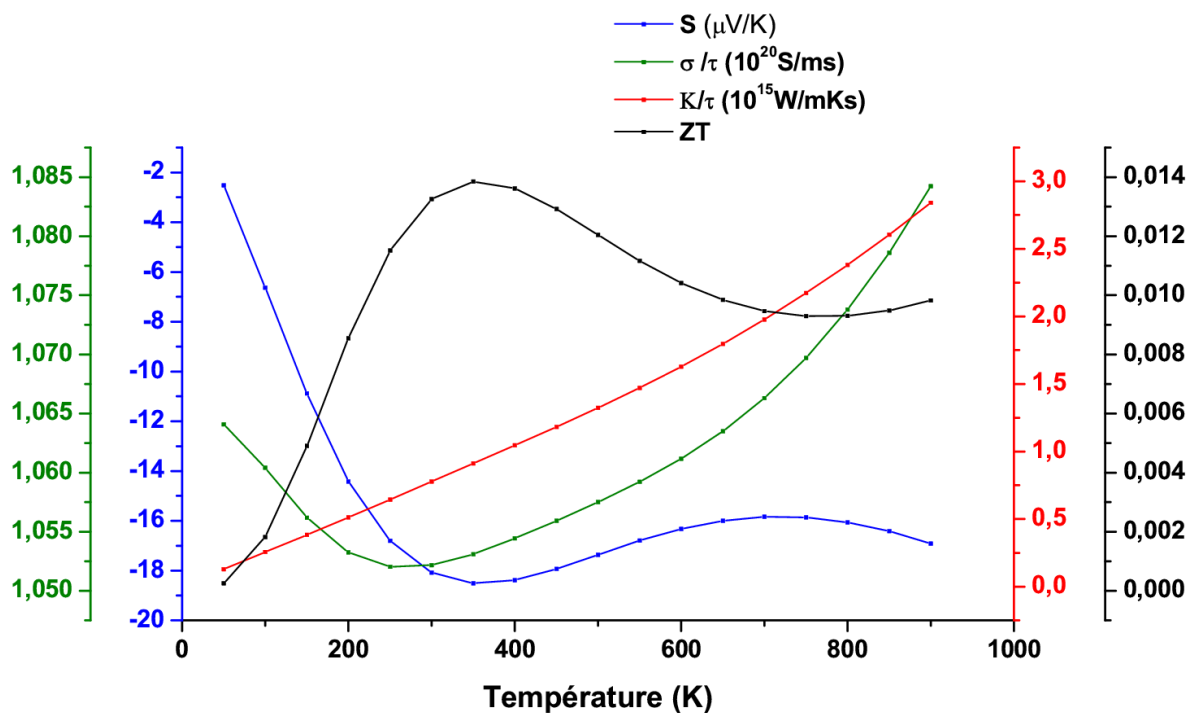


Figure III.28 Les paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour $U-E_F = -0.15$ eV

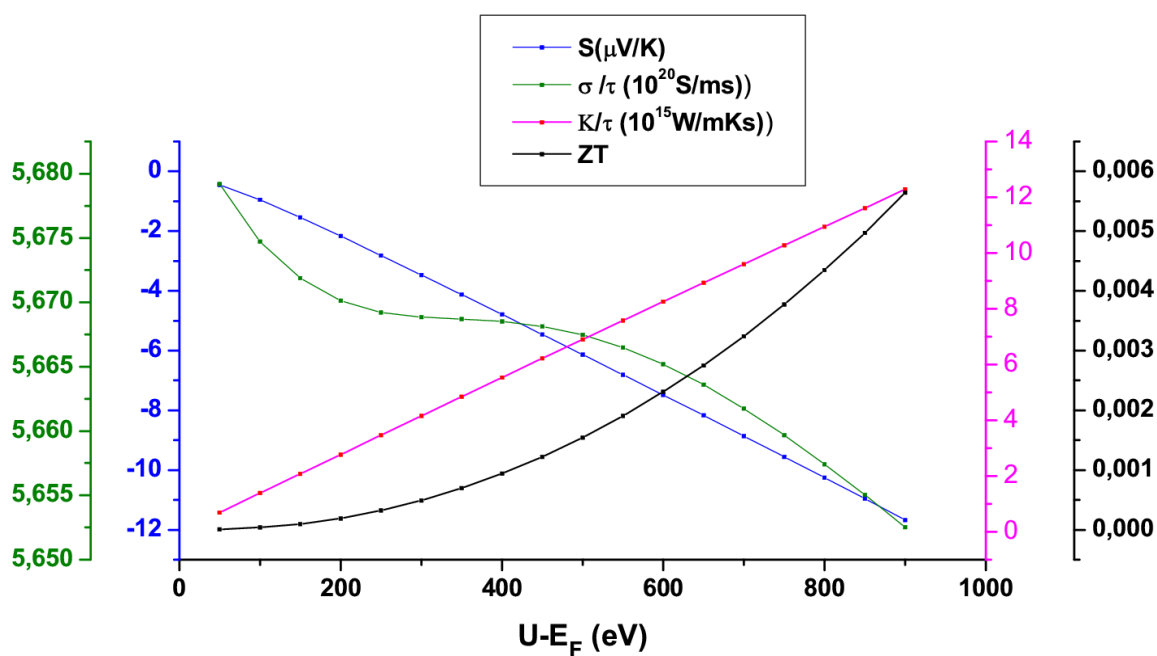


Figure III.29 Les paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour $U=E_F$

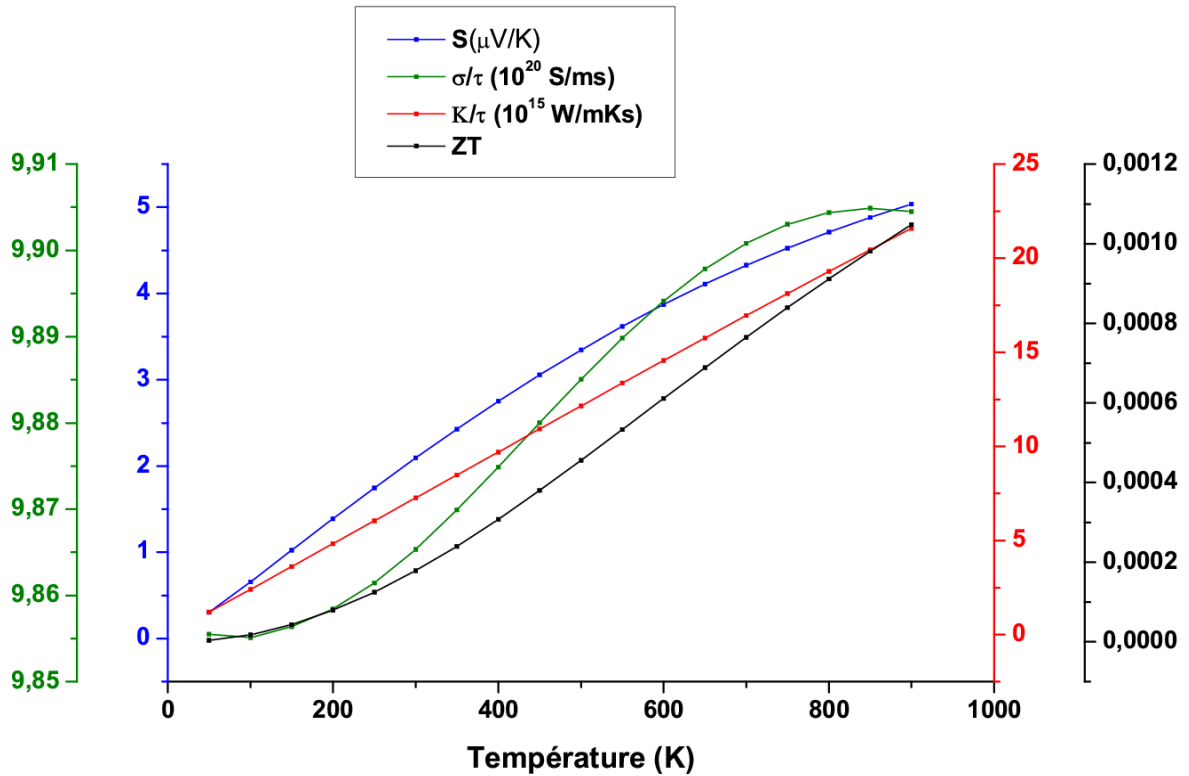


Figure III.30 Les paramètres thermoélectriques en fonction de la température pour $U-E_F = 0.15 eV$

Dans la figure III.31, on a représenté les paramètres thermoélectriques du NiSi en fonction de $U-E_F$ à température ambiante. On peut faire un constat intéressant pour le NiSi, c'est que le facteur de mérite ZT varie essentiellement avec la variation du Seebeck, ce qui est justifié par le fait que $ZT=f(S^2)$ et ne varie pratiquement pas avec les conductivités électriques et thermiques car au fait, ces deux paramètres varient de la même manière alors si comme si l'un annule l'effet de l'autre. Donc le ZT du NiSi est gouverné principalement par le coefficient de Seebeck. On remarque aussi que la conductivité électrique et la conductivité thermique varient considérablement en fonction du potentiel chimique, donc en fonction du nombre de porteurs positifs ou négatifs, ceci est expliqué par le fait que les deux conductivités sont assurées par les porteurs de charges. Les meilleures valeurs du coefficient de Seebeck et du facteur de mérite sont observées pour les plus faibles valeurs de la conductivité électrique et thermique.

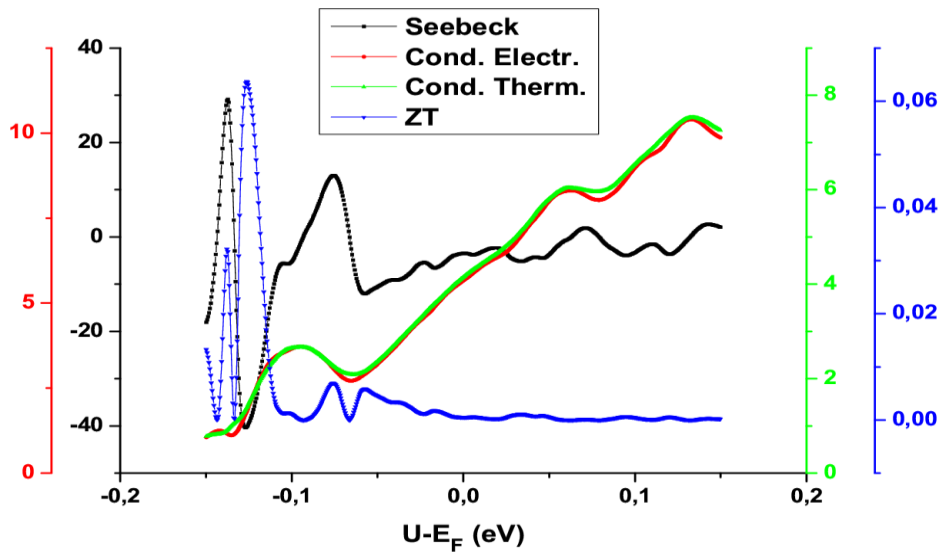


Figure III.31. Les paramètres thermoélectriques en fonction de $U-E_F$ à $T= 300 K$

En conclusion, on peut dire qu'à haute température, le NiSi possède un bon coefficient de Seebeck, qui lui procure un intérêt particulier pour un emploi dans les thermocouples industriels. Mais à température ambiante, le NiSi n'est pas intéressant pour les applications thermoélectriques, car celles-ci nécessitent un facteur de mérite $ZT \geq 1$. Toutefois, pour remédier à ce problème, on peut avoir recours à des opérations de dopage, en utilisant un dopage bien étudié, pour augmenter le nombre de porteurs, et ainsi avoir une meilleur mobilité de ces porteurs, ou d'addition par alliage d'éléments chimiques non métalliques et de préférence semiconducteurs (qui sont plus thermoélectriques que les métaux simples), pour améliorer le facteur de mérite pour des applications modernes et futures en thermoélectricité.

VII. Conclusion:

A partir de l'étude menée sur le composé NiSi, on peut résumer nos conclusions comme suit :

- La structure orthorhombique du NiSi est la plus stable par rapport à la structure hexagonale composé NiSi
- Entre les deux configurations ou arrangements atomiques, NiSi hexagonale est plus probable que SiNi.

- Le caractère métallique du NiSi
- 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.
- Concernant l'introduction du paramètre d'Hubbard, il a amélioré relativement les résultats concernant les paramètres de la structure.
- L'étude des surfaces de Fermi du NiSi a apporté une valeur ajoutée pour mieux comprendre ses autres propriétés et leur anisotropie.
- Le NiSi possède une bonne puissance mécanique et son module de Young du lui attribue une bonne élasticité, ce qui a permis son utilisation dans les microcapteurs (infrarouges) et les thermoéléments des capteurs, les capteurs de températures, et les microsystèmes en général [50].
- Les qualités optiques (surtout avec une réflectivité à 80 %, qui est un facteur important pour un métal) lui permettent un grand nombre d'applications.
- Le coefficient du Seebeck du NiSi (qui atteint 60 $\mu\text{V}/\text{K}$ en absolu) est plus grand que celui des autres métaux simples (qui est de l'ordre de 10 $\mu\text{V}/\text{K}$, en général). Le facteur de Mérite faible du NiSi le sanctionne vis-à-vis des applications thermoélectriques à facteur de mérite ≥ 1 , mais celui-ci peut être amélioré davantage par alliage avec des éléments semiconducteurs, pour augmenter le coefficient de Seebeck et ainsi avoir un bon ZT, pour des applications futures en thermoélectricité qui nécessite un ZT supérieur à 2.

Deuxième partie

Les intermétalliques de type

$R\text{Sn}_3$

Introduction

L'étude menée sur la série de composés intermétalliques de type $R\text{Sn}_3$ est fondamentale pour une meilleure connaissance de leur structure électronique pour exploiter leurs potentiels physiques fascinants.

Dans cette deuxième partie, on présente une étude des structures de bandes et des surfaces Fermi des composés non magnétiques $R\text{Sn}_3$. On essaie de fournir des preuves sur leur supraconductivité à travers une comparaison détaillée de leurs surfaces de Fermi. Aussi, on discute les implications de nos résultats et on fait une comparaison avec d'autres travaux.

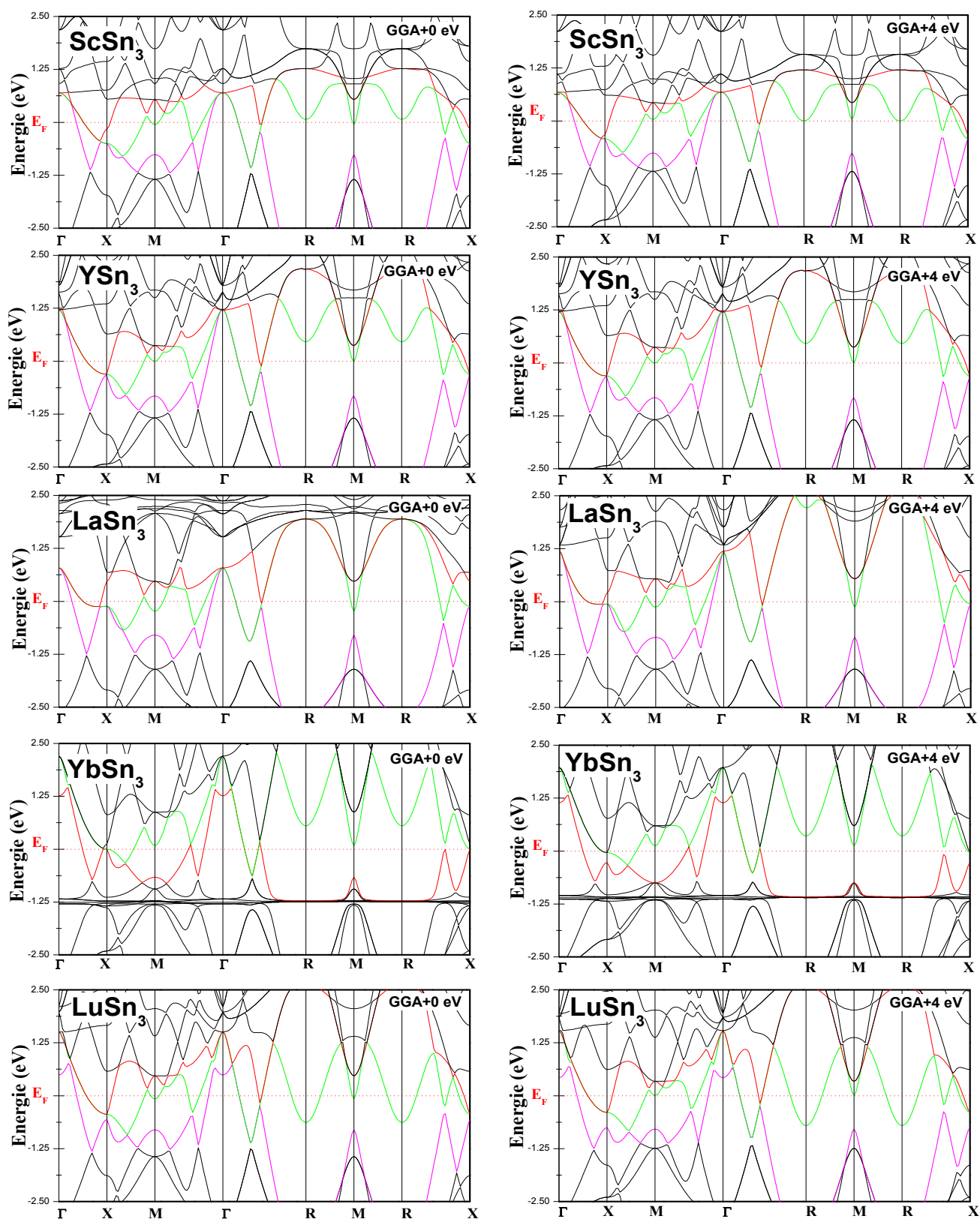
I. Les structures de bandes électroniques:

Dans l'étude [61], il est montré que la configuration non magnétique des composés $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$) est la plus stable que celle ferromagnétique et antiferromagnétique en utilisant l'approche GGA + U. ces résultats sont en accord avec les données expérimentales [62-65].

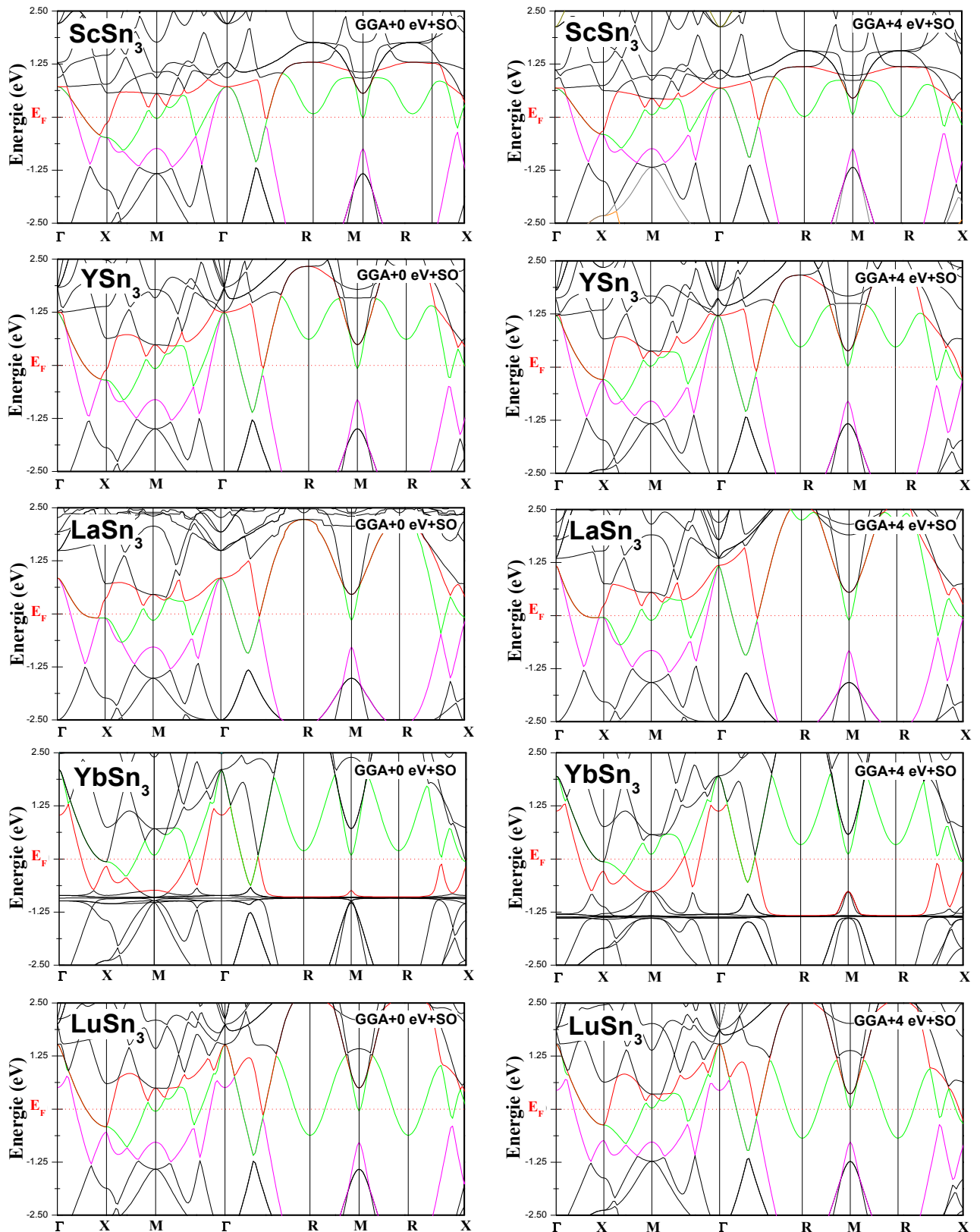
Les structures de bande calculées des composés $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}$ et Lu) à l'aide de la GGA et de la GGA + U, en association avec l'interaction spin-orbite, sont présentés dans la figure III.32 a et b. Selon cette figure, la région du niveau de Fermi est principalement dérivée de trois bandes pour tous les matériaux étudiés. Globalement, les structures de bandes de ces composés sont très similaires et sont en excellent accord avec les travaux de S. Ram et al. [66] et S. B. Dugdale et al. [67].

La figure III.32 montre que les bandes de valence et de conduction se chevauchent considérablement et il y a absence de gap au niveau de Fermi pour tous ces composés. Par conséquent, on en déduit que ces composés $R\text{Sn}_3$ présentent un caractère métallique. Les fausses-bandes les plus basses sont dues aux états s-Sn dans les trois composés $R\text{Sn}_3$. Elles sont bien séparées des autres états. Les fausses-bandes situées au-dessus et juste au-dessous du niveau de Fermi sont principalement dues à des états p-Sn, qui sont hybridés avec les états d-R. Les états d-R traversent le niveau de Fermi et se propagent dans la région de conduction. Le caractère dominant dans les composés sans états f au niveau de Fermi est due aux états p-Sn, avec une hybridation significative avec les états d-R, alors que dans YbSn_3 , le caractère dominant au niveau de Fermi est due aux états f -Yb.

Selon la figure III.32, la corrélation des électrons 5d n'est pas forte dans les composés $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ et Lu). Les électrons 5d sont entièrement localisés, et leurs positions d'énergie ne varient pas avec la valeur U dans ces composés.



(a)



(b)

Figure III.32 Les structures de bandes des composés RSn_3 calculées par GGA et GGA+U: (a) sans couplage spin orbite, et (b) avec couplage spin orbite

La structure de bandes du composé YbSn_3 , avec le caractère f uniquement, nous permet d'identifier l'effet du potentiel d'Hubbard avec précision. La structure de bandes calculée en utilisant les approximations GGA + U et GGA + U + SO pour le composé YbSn_3 est présentée sur la figure III.33. On remarque que les électrons 4f dans YbSn_3 sont fortement corrélés. En utilisant l'approche GGA + U, les bandes 4f sont déplacées à une énergie plus basse. On peut voir que le couplage spin-orbite modifie la position de l'énergie des états 4f et provoque la disparition de la dégénérescence de spin, et donc, la structure de bandes des états 4f calculée par GGA + U est divisée en plusieurs composantes, mais le caractère de la structure de bandes reste inchangé autour du niveau de Fermi.

II. Les surfaces de Fermi :

D'après la structure de bandes du composé RSn_3 , il est clair que les trois bandes qui traversent le niveau de Fermi sont issues principalement des électrons d de l'atome de terre rare, et des états p de l'atome d'étain, avec une petite contribution des états s-Sn, et par conséquent, ces matériaux donnent trois surfaces de Fermi, en utilisant GGA et GGA + U avec et sans l'interaction spin-orbite. Les surfaces de Fermi des composés non magnétiques RSn_3 (R = Sc, Y, La, Yb et Lu) sont présentées dans la figure III.34. A partir de la similitude des structures de bande, on a trouvé des surfaces de Fermi identiques. Les surfaces de Fermi calculées consistent principalement en une grande surface de Fermi d'électrons et en une petite surface de Fermi de trous, presque sphérique centrée sur le point Γ . On note que (1) et (2) sont des poches de trous et que (3) est une poche d'électrons, ce qui est en excellent accord avec les études récentes [66, 67] (voir figure III.35). Dans le cas du composé YbSn_3 , seules deux bandes traversent le niveau de Fermi menant à deux surfaces de Fermi qui proviennent des électrons p-Sn, des électrons d-Yb, et certains états s-Yb. Ces résultats sont présentés sur la figure III.36.

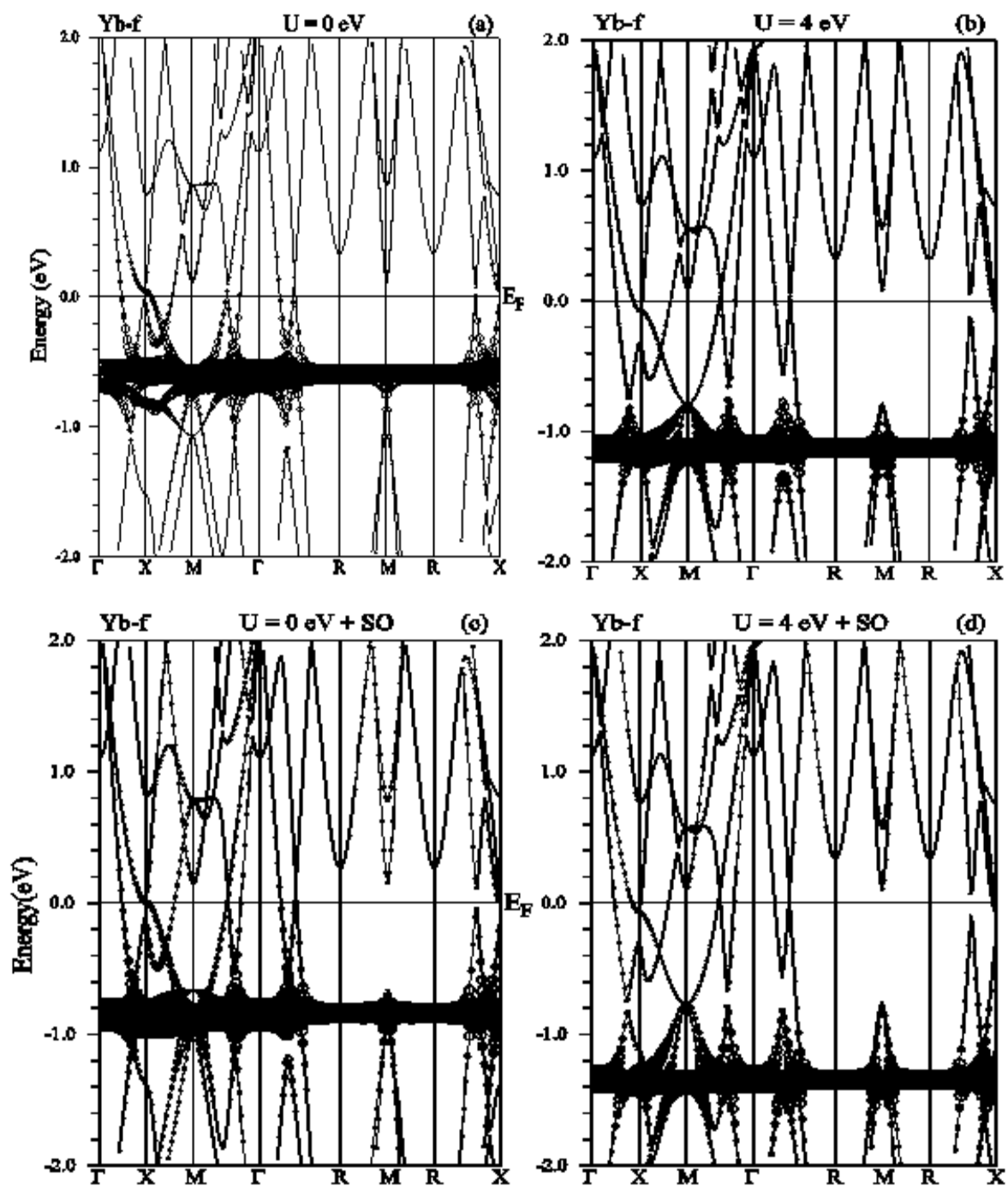


Figure III.33 La structure de bandes avec le caractère f de YbSn_3 calculée par (a) GGA, (b) GGA +4 eV, (c) GGA+SO, (d) GGA + 4 eV +SO

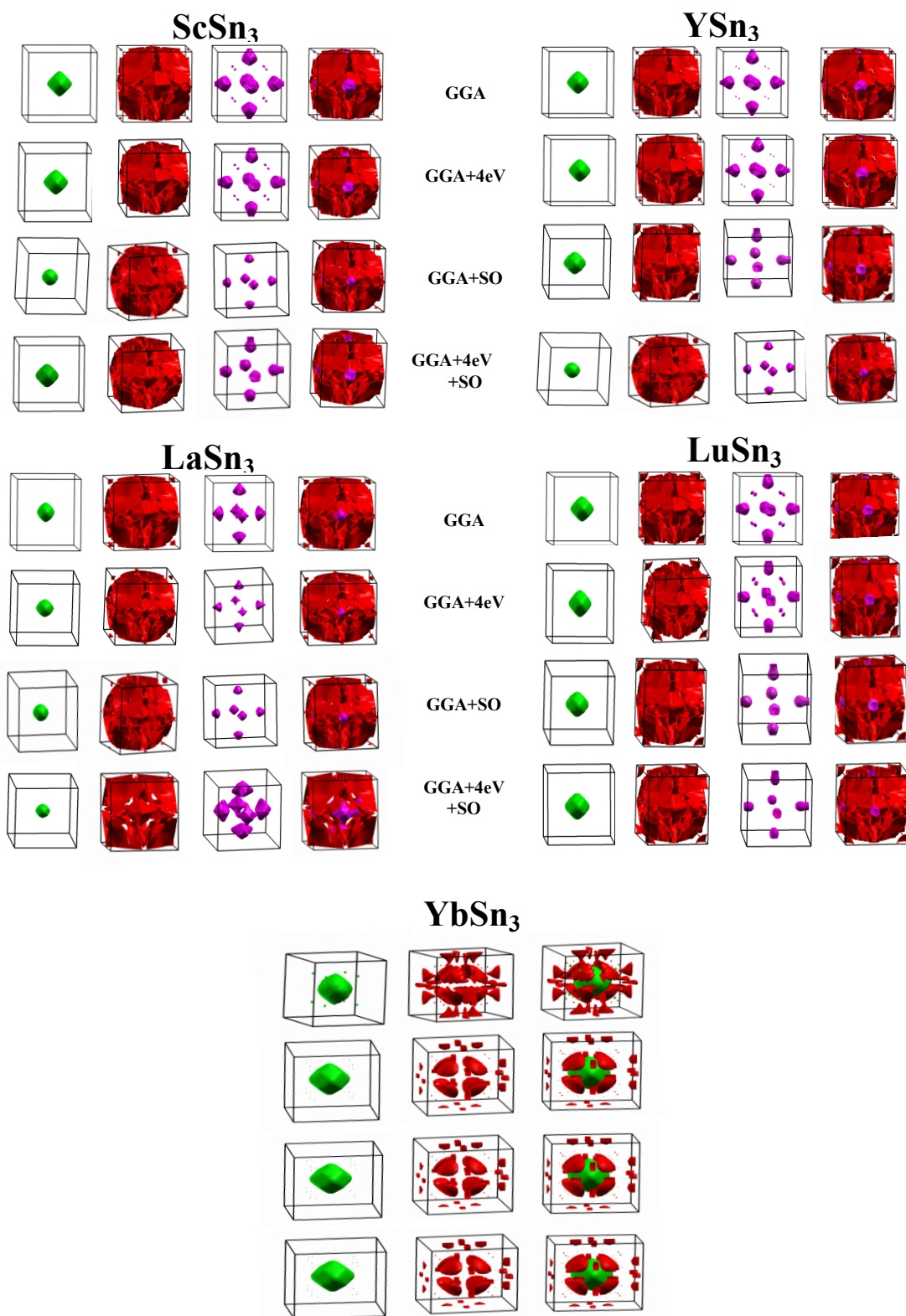


Figure III.34 Les surfaces de Fermi de tous les composés RSn_3 calculées par GGA et GGA+U avec et sans couplage spin orbite.

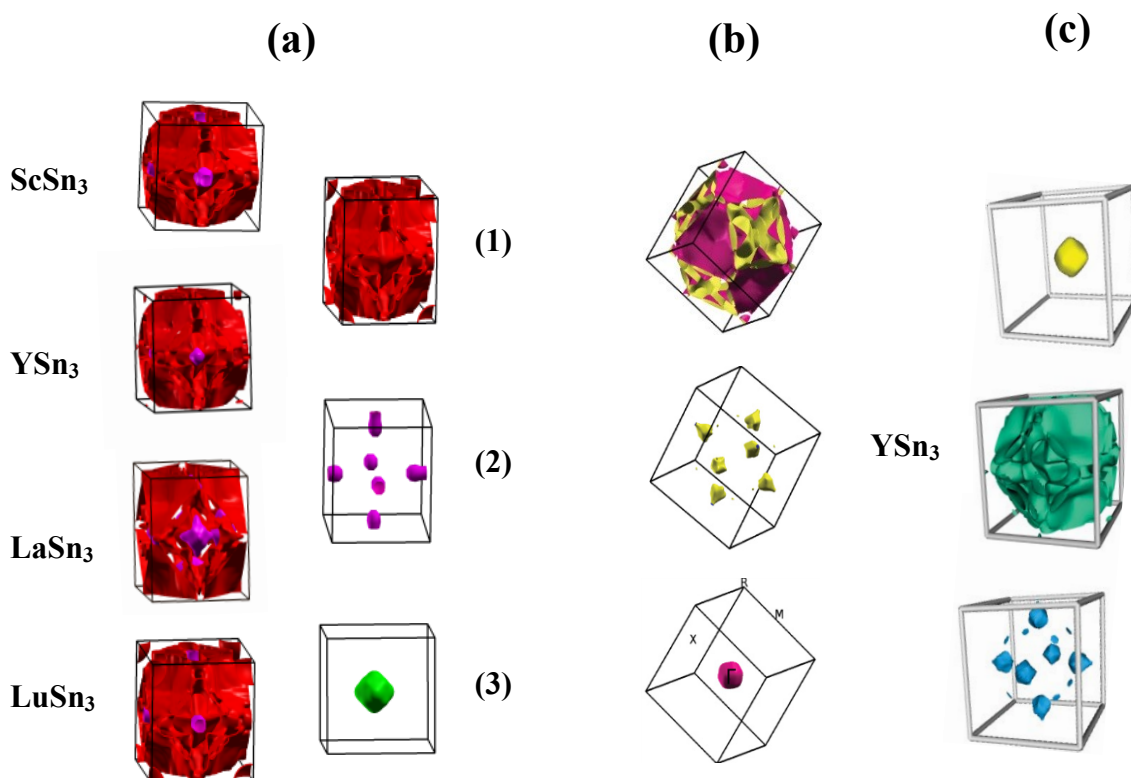


Figure III.35 Les surfaces de Fermi : (a) des composés RSn_3 ($R=Sc, Y, La$ et Lu) calculées par GGA+U+SO, (b) de YSn_3 calculées par S. Ram et al. [66] et (c) de YSn_3 calculées par S.B. Dugdale et al. [67]

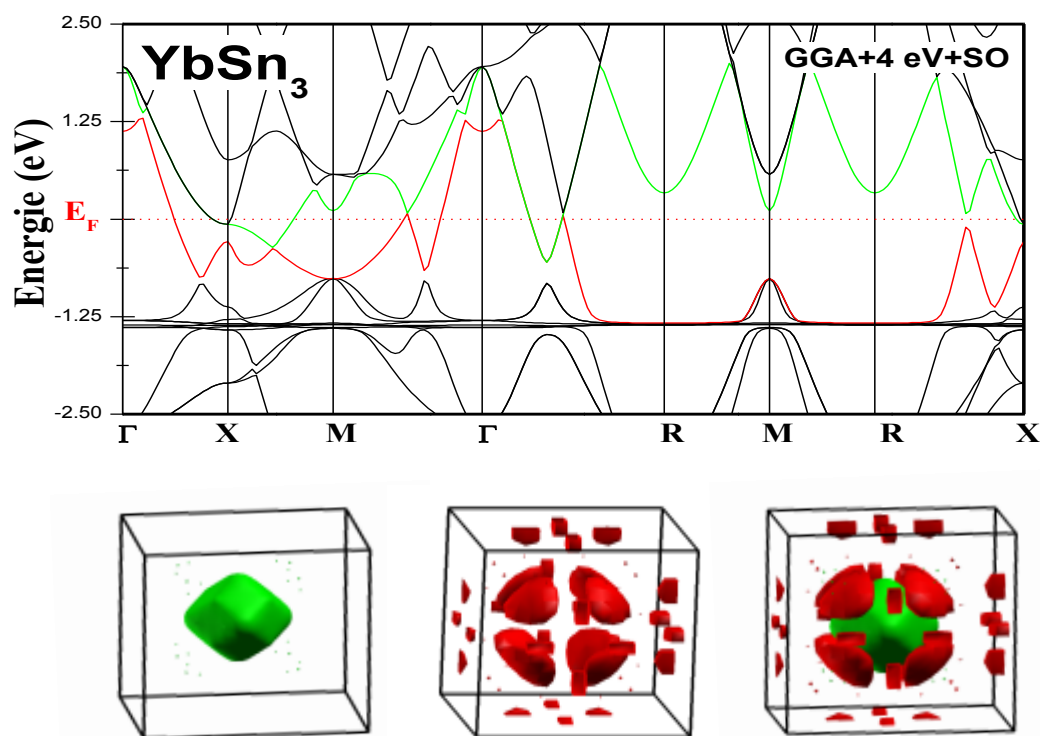


Figure III.36 La structure de bandes et les surfaces de Fermi de $YbSn_3$ par GGA+U+SO

La cavité des trous est presque sphérique, et son centre est au point Γ , alors que celle des électrons est constituée de petites poches fermées. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Tatetsu et al. [68]. Sakamoto et al. [69] ont montré que le composé YbSn_3 est un semi-métal et ses surfaces de Fermi sont composées de petites poches d'électrons et de trous. La caractéristique importante dans la structure de bande du composé YbSn_3 correspond à l'emplacement des électrons f au-dessous du niveau de Fermi et, par conséquent, il n'y a pas de contribution des états f dans cette région. On remarque que la contribution des états f de l'élément Yb est plus dominante au-dessous du niveau de Fermi, et par conséquent ne participent pas à la construction des surfaces de Fermi de ces composés.

III. Métaux compensés et métaux non compensés :

Sakamoto et al. [69] ont conclu que le composé YbSn_3 est un métal compensé avec un nombre d'électrons et des trous égal. En général, il existe deux types de matériaux, des métaux non compensés tels que les composés RSn_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) [66, 67] et des métaux compensés tels que les composés YbSn_3 [68, 69]. Le nombre total d'électrons coïncide avec celui des trous dans le métal compensé alors que cela ne l'est pas dans le métal non compensé. Par exemple, la configuration électronique de l'atome Yb est $4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2$ et, par conséquent, les électrons de valence sont $6s^2$. En considérant les électrons $5s^2 5p^2$ comme électrons de valence de l'atome d'étain, le nombre total d'électrons de valence est de 14 dans YbSn_3 , révélant un métal compensé. Dans le cas du composé LaSn_3 , le nombre total d'électrons de valence est 15, ce qui est un nombre impair, ce qui signifie que ce matériau est un métal non compensé. Ce critère est utilisé comme facteur clé dans cette étude pour classer ces matériaux en comparaison avec les autres travaux expérimentaux et/ou théoriques. Il faut rappeler que la notion de métal compensé ou non compensé est d'une utilité extrême pour prédire les propriétés de transport (électrique et thermique) des matériaux.

IV. Conclusion :

Dans cette deuxième partie du travail, nous avons étudié les structures de bandes et les surfaces de Fermi des composés intermétalliques non magnétiques $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$).

En plus de l'introduction du paramètre d'énergie de Coulomb U , la corrélation électronique $4f$ a été étudiée. L'effet d'interaction spin-orbite est également impliqué dans ces calculs. Les structures de bandes électroniques calculées montrent un caractère métallique, et sont comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux, et qui montrent un bon accord. Nous avons présenté également les propriétés des surfaces de Fermi des composés $R\text{Sn}_3$ sans états $4f$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) et ceux ayant des états $4f$ (YbSn_3 et LuSn_3). Les structures de bandes électroniques et les surfaces de Fermi calculées de ces composés intermétalliques non magnétiques nous ont permis de les classer en deux catégories: le YbSn_3 est un métal compensé tandis que les autres composés $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ et Lu) sont des métaux non compensés. Enfin, nous avons reproduit avec succès les surfaces de Fermi de tous les composés supraconducteurs synthétisés.

Bibliographie :

- [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] Y. Okada, Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56**, 314 (1984)
- [4] D. F. Wilson and O.B. Cavin, Scr. Metall. Mater. **26**, 85 (1992)
- [5] M. Rabadanov, M. Ataev, Crystallography Reports **47**, N°1, 33-38 (2002)
- [6] C. Detavernier, C. Lavoie and F.M.d'Heurle, J. Appl. Phys. **93**, 2510 (2003)
- [7] C. Rivero, P. Gergaud, O. Thomas et al, Appl. Phys. Lett. **87**, 041904 (2005)
- [8] J. Teyssier et al. Journal of Alloys and Compounds **465**, 462–467 (2008)
- [9] D. Connétable and O. Thomas, Phys. Rev. B **79**, 094101 (2009)
- [10] D. Connétable and O. Thomas, Phys. Rev. B **81**, 075213 (2010)
- [11] A. Dahal et al.; journal of alloys and compounds **672**, 110-116 (2016)
- [12] C. Kittel, Introduction to solid state physics, ed. Wiley, New York, (1996)
- [13] 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)
- [14] J. Donohue, the *Structures of the Elements*, ed. Wiley, New York, 191–199 (1974)
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (ed. Holt, Reinhart and Winston, New York, 1976).
- [16] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, phys. Rev. B **54**, 4519 (1996)
- [17] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Applications*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, ed. Wiley, London, Vol. 1 (1994)
- [18] R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **50**, 14694 (1994)
- [19] D. Connétable and O. Thomas, Journal of Alloys and Compounds, **509** (6), 2639-2644 (2011)

- [20] G. K. H. Madsen and P. Novak, *Europhys. Lett.* **69**, 777 (2005)
- [21] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991)
- [22] J. Y. Dai, D. Mangeliinck and S. K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2214 (1999)
- [23] M. Kh. Rabadanov and M. B. Ataev, *Inorganic Materials*, **38**, No. 2, 120–123 (2002)
- [24] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944)
- [25] Z. Mao et al. *Applied Physics Letters* **99**, 013106 (2011)
- [26] F.M. d’Heurle et al., *J. Appl. Phys.* **55**, 4208 (1984)
- [27] P. H. T. Philipsen and E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **54**, 5326 (1996)
- [28] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* **59**, 12860 (1999)
- [29] O. Bisi, C. Calandra, *J. Phys. C* **14** (1981) 5479.
- [30] A. Franciosi, J.H. Weaver, F.A. Schmidt, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 546.
- [31] N. Kawasaki et al., *Ultramicroscopy* **108**, 399-406 (2008)
- [32] H. Wu, P. Kratzer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **72**, 144425 (2005)
- [33] Ali H. Reshak, Morteza Jamal, *Journal of Alloys and Compounds* **543**, 147–151(2012)
- [34] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **63**, 134112 (2001).
- [35] Y. Zhao et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **640**, 233- 239 (2015)
- [36] M. Born, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **36**, 160 (1940).
- [37] F. Mouhat and F. X. Couder, *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014)
- [38] S.F. Pugh, "*The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7*", *Philosophical Magazine*, **45**, N°367, pp. 823 – 843, (1954).
- [39] Encyclopedie online Wikipedia
- [40] M. Mattesini, R. Ahuja and B. Johansson, "Cubic Hf₃ and Zr₃N₄: A Class of Hard Materials", *Phys. Rev. B* **68**, 184108 (2003).
- [41] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, B.G. Teubner, (1928).
- [42] A. Reuss, *Z. Angew. Berchung der Fliegrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizittsbedingung für Einkristalle*, *Math. Mech.* **9**, 49–58 (1929).

- [43] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proc. Phys. Soc. A **65**, 349 (1952).
- [44] R. Hill, "Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles", J. Mech. Phys. Solids **11**, 357 (1963).
- [45] T. Tian, X.F. Wang and W. Li, "Ab Initio Calculations on Elastic Properties in L12 Structure Al₃X and X₃Al-Type (X=Transition or Main Group Metal) Intermetallic Compounds", Solid State Communications, **156**, 69–75 (2013).
- [46] F. Kong, Y. Hu, Y. Wang, B. Wang and L. Tang, "Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of anti-ReO₃ Type Cu₃N under Pressure from first Principles", Computational Materials Sciences, **65**, 247 – 253 (2012).
- [47] J. Haines, J.M. Leger and G. Bocquillon, "Synthesis and Design of Superhard Materials", Annual Review of Materials Research, **31**, 1–23 (2001).
- [48] A. J. Wang, S. L. Shang, Y. Du, Y. Kong, L. J. Zhang, L. Chen, D. D. Zhao and Z. K. Liu, "Structural and Elastic Properties of Cubic and Hexagonal TiN and AlN from First-Principles Calculations", Computational Material Science, **48**, N°3, 705 – 709 (2010).
- [49] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, "Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook", in: I.N. Frantsevich (Ed), Naukova Dumka, Kiev, (1983).
- [50] M. Qin, M. C. Poon and C. Y. Yuen, sensors and Actuators, **87**, 90-95 (2000)
- [51] M. G. Blaber, M. D. Arnold and M. J. Ford, Journal of Physics: Condensed Matter, **22**, 14 (2010)
- [52] Qi-Jun Liu, Zheng-Tang Liu, Xing-Sen Che, Li-Ping Feng and Hao Tian, "First-Principles Calculations of the Structural, Elastic, Electronic, Chemical Bonding and Optical Properties of Zinc-Blende and Rocksalt GeC", Solid State Sciences, **13**, N°12, 2177 – 2184 (2011).
- [53] Jean-Sebastien Filhol, cours GMCH207: « Propriétés optiques des matériaux », université de Montpellier 2; France, <http://mon.univ-montp2.fr>
- [54] M. S. Dresselhauss, "optical properties", partie II, " Solid State Physics", cours en ligne, université MIT, usa.

- [55] M. Amiotti et al., Phys. Rev. B **42** (14), 8939 (1990)
- [56] Djalila Boudemagh. Synthèse et Etude des Matériaux Thermoelectriques du Système Mg₂Si_{1-x}Sn_x. Physique [physics] Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. < tel-00488411 >
- [57] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, Computer Physics Communications, **175**, 67-71 (2006)
- [58] Wika data sheet, technical information, IN00.23, 09/2016, Allemagne
- [59] M. C. Poon, F. Deng, M. Chan, W. Y. Chan, S. S. Lau, Applied surface Science, **157**, issues 1-2, 29-34 (2000)
- [60] B. Meyer et al., J. Alloys Compounds **262-263**, 225-237 (1997).
- [61] A. Benidris, A. Zaoui, M. Belhadj, M. Djermouni, S. Kacimi, J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 2215–2222 (2015)
- [62] T. Tsuchida, W. E. Wallace, J. Phys. Chem. **43**, 3811 (1965)
- [63] E. Weitzer, K. Hiebl, R. Rogl, J. Solid State Chem. **98**, 291 (1992)
- [64] P. Lethuillier, J. Pierre, K. Knorr, W. Drexel, J. Phys. **36**, 329 (1975)
- [65] J. C. P. Klaasse, W. C. M. Mattens, E. R. De Boer, P. E. De Châtel, Phys. B+C **86-88**, 234 (1977)
- [66] S. Ram, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, S. B. Dugdale, N. E. Christensen, Phys. Rev. B **85**, 174531 (2012)
- [67] S. B. Dugdale, Phys. Rev. B **83**, 012502 (2011)
- [68] Y. Tatetsu, T. Maehira, J. Physical Soc. Jpn. **82**, 034709 (2013)
- [69] I. Sakamoto, S. Ohara, I. Oguro, S. Maruno, Physica B: Condensed Matter **230-232**, 286–289 (1997)

Conclusion générale

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on a effectué des calculs de premiers principes de deux familles de matériaux, qui sont très intéressants théoriquement et pratiquement. Théoriquement par ce qu'ils sont d'une classe de matériaux riches par les effets et les phénomènes de forte corrélation électronique, ce qui nécessite un traitement spécifique par l'emploi d'approximations qui tiennent compte de ces effets et phénomènes (l'introduction du paramètre de l'énergie de Coulomb et du couplage spin orbite). Pratiquement, parce 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 ; quant aux composés de type $R\text{Sn}_3$, ils sont susceptibles d'être supraconducteurs et donc pourront faire l'objet d'applications futures très variées allant de l'électrotechnique (transport et stockage d'électricité), à l'imagerie médicale par résonance magnétique, ou IRM, en passant par les trains à sustentation magnétique, etc.

La première partie de ce travail, concernant le composé NiSi (un métal de transition et un semiconducteur) a été réalisé par l'emploi des approximations LDA, LDA+U, GGA et GGA+U, avec et sans spin polarisé, après calcul du paramètre U spécifique à la structure NiSi et non pris à partir de la littérature, pour l'étude des propriétés structurales des composés : Si, Ni et NiSi (orthorhombique et hexagonale), et des propriétés électroniques du NiSi (orthorhombique et hexagonale) ainsi que ses propriétés magnétiques et les propriétés optiques du NiSi orthorhombique et calculer ses constantes élastiques 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 et qu'entre les deux configurations du NiSi hexagonal, c'était la configuration NiSi qui est la plus probable énergiquement et non la configuration SiNi.

Après une série de calcul d'optimisation, on a constaté que la GGA et la GGA+U donnaient les meilleurs résultats, ce qui confirme l'utilité du traitement des états 3d du Ni par l'application du potentiel de Coulomb.

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 :

- 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.
- La faible densité d'état au niveau de Fermi, qui explique l'absence du magnétisme dans le NiSi malgré le magnétisme de l'atome Ni pure.
- Les surfaces de Fermi du NiSi sont complexes et ouvertes avec des poches, ce qui explique l'anisotropie relevée pour toutes les propriétés du NiSi.
- Du point de vue optique, le NiSi se comporte comme un métal typique avec une réflectivité qui atteint 80 %, ce qui est intéressant pour une large gamme d'applications, surtout comme revêtement réflecteur pour les guides d'ondes.
- De point de vue mécanique, le NiSi a un grand degré d'anisotropie. Il possède un bon module de Young et une bonne puissance mécanique (très élastique), ce qui lui permet un grand nombre d'applications dans microcapteurs et les thermoéléments des capteurs, et les microsystèmes en général.
- De point de vue thermoélectrique, le NiSi possède un coefficient de seebeck supérieur à $30 \mu\text{V}/\text{K}$, donc relativement élevé par rapport aux autres métaux, 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 trois, 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 guide d'onde pour les fours microondes, etc., mais souffre toujours d'une faible stabilité thermique lors de sa formation, ce qui nécessite plusieurs études pour essayer de comprendre bien les processus de formation du NiSi, pour résoudre ce problème, et maîtriser cet handicap. Une solution a vu le jour tout récemment, et elle consiste en l'addition d'éléments d'alliage par l'Arsenic, le Platine ou le Palladium, mais elle doit être bien enrichie et consolidée dans l'avenir proche.

Dans la deuxième partie, notre objectif était de comprendre les caractéristiques électroniques et combien la localisation des électrons f est affectée par le paramètre U et le couplage spin-orbite, car l'effet de corrélation des électrons f des éléments lourds ne peut pas être négligé dans ces systèmes. Pour ce faire, nous avons étudié les structures de bandes et les surfaces de Fermi des composés intermétalliques non magnétiques de type $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}, \text{Lu}$), ayant une structure de type AuCu_3 , par l'utilisation de la méthode APW + l_0 dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA et GGA + U .

En plus de l'introduction du paramètre d'énergie de Coulomb U , la corrélation électronique $4f$ a été étudiée. L'effet d'interaction spin-orbite est également impliqué dans ces calculs. Les structures de bandes électroniques calculées montrent un caractère métallique, et sont comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux, et qui montrent un bon accord. Nous avons présenter également les propriétés des surfaces de Fermi des composés $R\text{Sn}_3$ sans états $4f$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) ainsi que ceux ayant des états $4f$ (YbSn_3 et LuSn_3), et qui sont discutés pour la première fois, et qui seront testé expérimentalement à l'avenir. Les structures de bandes électroniques et les surfaces de Fermi calculées de ces composés intermétalliques non magnétiques nous ont permis de les classer en deux catégories: le YbSn_3 est un métal compensé tandis que les composés $R\text{Sn}_3$ ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ et Lu) sont

des métaux non compensés. Cette propriété est une robuste indication théorique pour établir une comparaison entre les propriétés physiques des matériaux non synthétiques; mais dans ce cas, l'expérience est beaucoup plus sollicitée pour confirmer ou non la supraconductivité dans ces systèmes.

En dépit des grands efforts pour concevoir de nouveaux matériaux supraconducteurs, la compréhension de la théorie de la supraconductivité persiste encore comme un défi à relever pour les scientifiques.