

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département Sciences de la Matière



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique des Matériaux  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des matériaux  
Thème

**Propriétés Structurales et Electroniques des Alliages a  
Changement de Phase GeSbTe**

**Présenté Par : Melle. Bounouira Amina**

**Devant le jury composé de :**

Dr. Fekih Zakia	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Mr. Assem Hassen	M A A	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Examineur
Dr. Benyahia Karima	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Encadrante

*Année Universitaire 2020/2021*

## *Remerciements*

*Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je tiens à remercier vivement mon encadrante Dr. BENYAHIA KARIMA et lui énoncer ma gratitude, pour son soutien, son aide utile, ses indications réalistes et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidés à réaliser ce mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement Dr. Fekih Zakia qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Mr Assem Hassen D'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je tiens à remercier tous les professeurs qui ont supervisé mon enseignement tout au long de ces années spécialement le département physique, j'ai l'honneur d'être sous votre supervision.*

*Je tiens à remercier ma chère famille, je ne trouve pas les mots pour leur exprimer ma gratitude.*

*Je tiens à remercier mes chers frères Fouzi et Djelloul pour leur soutien et encouragements, a mes frères qui me poussent toujours au sommet merci du fond du cœur.*

*Un grand merci aussi a tous mes chers proches amis, Djoudi, Djihane, Rania, Hadjer, Sarah, Sofiane, Said merci pour vos encouragements et votre soutien moral, merci d'être dans ma vie.*

*Que Dieu vous bénisse tous*

## *Dédicace*

*A l'âme de mon père, qui a été et sera toujours la source de mon espoir et ma force jusqu'à la fin.*

*A ma mère, à qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodiguée; avec tous les moyens et au prix de toutes les sacrifices qu'elle a consentis à mon égard.. pour le sens du responsabilités qu'elle m'a enseignée depuis mon enfance, A une mère qui a promis un jour de la rendre fière de moi, que Dieu te guérisse ma chérie.*

*A mes chères sœurs Hadjira, Sarah et Naïma aucune dédicace ne peut exprimer mon amour pour vous*

*A mes belles sœurs Ismahane, Wafaa et Assia.*

*A mes chers frères Rafik, Ismail, Fouad, Djelloul, Fouzi, Abd Rahmane et Youcef.*

*A mes neveux et mes nièces que Dieu vous protège, je vous souhaite du succès dans votre vie et je vous soutiendrai jusqu'au bout.*

*A ma grand mère et mes chères tantes.*

*Sans vous, je ne serais pas arrivée là où je suis maintenant  
Merci beaucoup.*

## Abstract / Résumé / الملخص

### Abstract

Study of the structural and electronic properties of the phase change alloys of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  by the first principles calculations. We applied the plane waves (PW) and pseudo-potential approach in the Framework of density functional theory (DFT) using generalized gradient approximation (GGA) and gradient approximation Of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). The results of the structural and electronic properties are in good agreement with the experimental values.

### Keywords:

**DFT** : Density Functional Theory; **PP** : Pseudo-potential ; **PW** : Plane waves, **GST** : Germanium-antimony-tellurium, **PCM** : phase change materials.

### Résumé

Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage à changement de phase de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  par des calculs de premier principe. Nous avons appliqué l'approche des ondes planes (PW) et du pseudo-potential dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Les résultats des propriétés structurales et électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

### Mots- clés :

**DFT** : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ; **PP** : Pseudo-potential ; **PW** : Ondes Planes, **GST** : Germanium-antimoine-tellure ( $\text{GeSbTe}$ ), **PCM** : les matériaux à changement de phase.

### الملخص

دراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية لسبائك تغيير الطور لـ  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  بالمبدأ الأول . لقد طبقنا نهج الموجة المستوية (PW) والنهج شبه المحتمل في إطار النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب التدرج المعمم (PBE) Perdew-Burke-Ernzerhof . توافق نتائج الخصائص الإنشائية والإلكترونية مع نتائج التجربة بشكل جيد.

### الكلمات الدالة :

**DFT**: نظرية الكثافة الوظيفية. **PP**: إمكانات زائفة ؛ **PW**: موجات الطائرة

**GST**: جرمانيوم- أنتيمون - تيلوريوم .

**PCM** : مواد تغيير المرحلة الطور.

## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle densité.	<b>17</b>
<b>Figure II.1</b>	Schémas représentant :(à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes :(à droite) les pseudo potentiels correspondant correspondant à chaque état ainsi que les pseudo fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonction d'onde se rejoignent est désigné par $r_c$ .	<b>22</b>
<b>Figure III.1</b>	Photographie MET d'une coupe transversale de CD-RW.	<b>41</b>
<b>Figure III.2</b>	Ecriture et l'effacement de CD-RW.	<b>42</b>
<b>Figure III.3</b>	Transition cristalline d'une couche mince de GeSbTe par laser de 8Mw.	<b>43</b>
<b>Figure III.4</b>	Principe de dispositif de lecture optique.	<b>45</b>
<b>Figure III.5</b>	le code binaire correspond à un changement de flexion.	<b>45</b>
<b>Figure III.6</b>	Samsung 512 Mbit PCM en technologie 90 nm.	<b>47</b>
<b>Figure III.7</b>	Principe d'écriture dans la mémoire PCRAM.	<b>48</b>
<b>Figure III.8</b>	La caractérisation de lecture, écriture et l'effacement des données dans le <b>PCRAM</b>	<b>49</b>
<b>Figure III.9</b>	principe de la lecture des donnés dans les <b>PCRAM</b> .	<b>50</b>
<b>Figure III.10</b>	Schéma des principales familles de mémoires actuelles.	<b>51</b>
<b>Figure III.11</b>	Tableau périodique de Mendeleïev. Les chalcogénures sont les éléments de la colonne VI.	<b>54</b>
<b>Figure III.12</b>	Maille élémentaires des phases métastable du <b>CFC-GST</b> type NaCl.	<b>56</b>
<b>Figure III.13</b>	Maille élémentaires des phases stable du <b>Hcp-GST</b> .	<b>57</b>
<b>Figure III.14</b>	La Structure Hexagonale de <b>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub></b>	
<b>Figure III.15</b>	Maille élémentaires structure monoclinique.	
<b>Figure III.16</b>	Construction de Wigner-Seitz à deux dimensions.	<b>58</b>
<b>Figure III.17</b>	Première Zone de Brillouin du réseau <b>CFC</b> .	<b>59</b>
<b>Figure III.18</b>	Première Zone de Brillouin du réseau Hexagone.	<b>60</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure III.19</b>	Première Zone de Brillouin du réseau monoclinique	<b>61</b>
<b>Figure IV.1</b>	L'énergie Totale en fonction du volume de la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>71</b>
<b>Figure IV.2</b>	L'énergie Totale en fonction du rapport $c/a$ de la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>71</b>
<b>Figure IV.3</b>	L'énergie Totale en fonction du rapport $c/a$ de la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$	<b>72</b>
<b>Figure IV.4</b>	L'énergie Totale en fonction du volume de la structure Monoclinique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>73</b>
<b>Figure IV.5</b>	Totale en fonction du paramètre du réseau $a$ de la structure Monoclinique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>74</b>
<b>Figure IV.6</b>	L'énergie Totale en fonction du rapport $b/a$ de la structure Monoclinique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>74</b>
<b>Figure IV.7</b>	L'énergie Totale en fonction du rapport $c/a$ de la structure Monoclinique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>75</b>
<b>Figure IV.8</b>	Densité d'états totale pour la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .	<b>78</b>
<b>Figure IV.9</b>	PDOS Ge-p pour la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>79</b>
<b>Figure IV.10</b>	PDOS Te_d de la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>79</b>
<b>Figure IV.11</b>	PDOS Sb_p de la structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	<b>80</b>

## Liste des tableaux

---

### Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
<b>Tableau III.1</b>	La température de transition entre les différentes structures du matériau <b>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub></b>	<b>56</b>
<b>Tableau IV.1</b>	Les paramètres des réseaux ( $V_0, a_0, b_0$ et $C_0$ ) en ( $\text{Å}^\circ$ ), le groupe d'espace et le Volume ( $\text{Å}^\circ$ ) <sup>3</sup> de la structure Hexagonale de Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> .	<b>72</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Les paramètres des réseaux ( $V_0, a_0, b_0$ et $C_0$ ) en ( $\text{Å}^\circ$ ), le groupe d'espace et le Volume ( $\text{Å}^\circ$ ) <sup>3</sup> de la structure Monoclinique de Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	<b>75</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Configuration électronique des <b>3</b> éléments chimiques.	<b>76</b>
<b>Tableau IV.4</b>	l'Energie de Gap (eV) de la Structure Hexagonale de Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	<b>77</b>
<b>Tableau IV.5</b>	l'Energie de Gap (eV) de la Structure Monoclinique de Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	<b>77</b>

# TABLE DES MATIÈRES

## TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRAE</b>	
Introduction générale	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Théorie de la fonctionnelle de densité</b>	
I.1.Introduction	<b>3</b>
I.2. L'équation de Schrödinger	<b>4</b>
I.3.Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	<b>6</b>
I.3.1.Approximation de Born-Oppenheimer	<b>6</b>
I.3.2.Approximation de Hartree-Fock	<b>7</b>
I.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	<b>9</b>
I.4.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	<b>9</b>
I.4.1.a. Premier théorème	<b>9</b>
I.4.1.b. Deuxième théorème	<b>9</b>
I.4.2 Equation de kohn-Sham	<b>10</b>
I.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation	<b>12</b>
I.5.1 Approximation de la densité locale LDA	<b>13</b>
I.5.2. L'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA	<b>14</b>
I.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	<b>15</b>
I.5.4 Le cycle numérique de la DFT	<b>16</b>
I.7. Références	<b>18</b>
<b>CHAPITRE II : La Méthode des Ondes Planes (PW) et le Pseudo Potentiel</b>	
II.1 Introduction	<b>19</b>
II.2 Méthode des ondes planes (PW)	<b>19</b>
II.3 Méthode des ondes planes orthogonales (OPW )	<b>20</b>
II.4 La méthode de pseudo potentiel	<b>21</b>
II.5 Le pseudo potentiel empirique	<b>22</b>
II.6 Pseudo Potentiel Modèle	<b>23</b>
II.6.1 Le modèle local	<b>23</b>
II.6.2 Le modèle non local	<b>24</b>
II.7 pseudo potentiel à norme conservée (NCP)	<b>24</b>
II.7.1 Condition de la "norme conservée"	<b>25</b>

## TABLE DES MATIÈRES

II.7.2 Pseudo potentiel à norme conservée dépendant du moment cinétique	27
II.7.3 Correction de cœur non-linéaire (NLCC)	30
II.7.4 Séparation de Kleinmann-Bylander	31
II.8 Les bases de projections	32
II.8.1 Les fonctions gaussiennes	32
II.8.2 Les fonctions de type Slater	32
II.8.3 Les ondes planes	33
II.9 Quelque exemple de pseudo potentiel à norme conservée	34
II.9.1 Le pseudo potentiel de Troullier Martin	34
II.9.2 Le pseudo potentiel de Hartwizen Geodecker Hutter	36
II.10 Références	37
<b>CHAPITRE III : Généralités sur les Alliages GeSbTe</b>	
III.1 Introduction	39
III.2 Applications :	41
III.2.1 Les Disque Optiques Réinscriptibles	41
III.2.1.1 La gravure	41
III.2.1.2 La Lecture	44
III.2.2 PC-RAM	46
III.2.2.1 Ecriture et l'effacement des donnés PCRAM	47
III.2.2.2 La lecture PCRAM	49
III.3. Les mémoires	50
III.3.1 Les mémoires volatiles	51
III.3.2 Les mémoires non-volatiles	52
III.3.2.1 Les mémoires non-volatiles prometteuses	52
III.4 La mémoire à changement de phase	53
III.4.1 Historique sur les mémoires à changement de phase	53
III.5. L'alliage à changement de phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	55
III.5.1 Procédé de déposition	55
III.5.2 Structures du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	55
III.5.2.1 La Structure Cubique de face centrée	56

## TABLE DES MATIÈRES

III.5.2.2 La Structure Hexagonal compacte	57
III.5.2.3 La Structure Hexagonal monoclinique	58
III.6 Zone de Brillouin	59
III.6.1 Zone de Brillouin type cubique face centrée	61
III.6.2 Zone de Brillouin de type Hexagonale	62
III.6.3 Zone de Brillouin de type Monoclinique	63
III.7 Références	64
<b>CHAPITRE IV : Résultats et discussions</b>	
IV.1 Introduction	68
IV.2 Détails et Technique de travail	69
IV.3 Propriétés Structurales du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	69
IV.3.1 La Structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	70
IV.3.2. La Structure Monoclinique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	73
IV.4 Propriétés Electroniques	76
IV.4.1 Densité d'états Totale et Densités d'Etats Partielles du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	76
IV.4.2 Densité d'états Total du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	78
Densités d'états Partielles du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	78
Références	81
Conclusion Générale	83

# **Introduction Générale**

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs ....etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Les matériaux à changement de phase présentent un grand intérêt technologique pour leur application dans les mémoires optiques réinscriptibles comme les **CD-RW**, **DVD-RW**, **Blue Rays** et **DVD-RAM**. Au cours des dernières années, ces composés ont également été proposés comme matériaux actifs dans un nouveau type de mémoires électroniques non volatiles qui s'appelle la mémoire à changement de phase (**PCM**). Le principe de fonctionnement des **PCM** consiste en une transformation très rapide ( $\sim 50$  ns) et réversible entre les phases amorphe et cristalline d'une petite partie de la matière active. La transition est induite par chauffage à l'aide d'une impulsion laser dans des mémoires optiques ou par effet Joule en utilisant des impulsions électriques dans les **PCM**. Les matériaux à changement de phase de chalcogénure à base de germanium-antimoine-tellures (**GST-PCM**) ont montré des propriétés exceptionnelles dans les technologies de mémoire non volatile (**NVM**) en raison de leurs vitesses d'écriture et de lecture élevées, transition de phase réversible, degré élevé d'évolutivité, faible puissance consommation, bonne rétention des données et capacité de stockage à plusieurs niveaux. Les premiers matériaux présentant des propriétés de changement de phase ont été découverts à la fin des années 60 par **J. F. Dewald** et **S. R. Ovshinsky**, mais la vitesse de cristallisation de ces alliages était trop faible pour une application pratique. Dans les années 90, le besoin de disques optiques réinscriptibles plus rapides a conduit à la découverte de plusieurs composés à changement de phase à base d'alliages de chalcogénures. Néanmoins, la découverte des matériaux à changement de phase à base de germanium- antimoine-tellure **GeSbTe** par **Yamada** et al a radicalement inversé la tendance. Le premier produit d'un disque optique réinscriptible a été commercialisé en 1990 et la voie était ouverte à la «culture du disque optique». Les disques polyvalents (**DVD**) et les disques Blue-rays (**BD**) magnétoscopes ont été complètement remplacés.

L'alliage ternaire **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>** qui possède des phases différentes en fonction de la température, a été largement utilisé dans les disques optiques et a été ré-employé dans les mémoires à

## Introduction Générale

---

changement de phase pour sa vitesse de cristallisation rapide, son large contraste optique et électrique entre ses deux phases et la stabilité relative de sa phase amorphe assurant une bonne rétention. Les phases cubique et hexagonale du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été obtenues par chauffage de films déposés pendant 15 min à 200C et à 340C. Les propriétés structurales et électroniques de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées expérimentalement par **T. Kato** et **K. Tanaka** en utilisant une pulvérisation cathodique magnétron et par **Z. Ting** et al en utilisant **DRX** et **DSC**. **B. Qiao** et al ont utilisé la spectroscopie photoélectrique à rayons **X (XPS)** et la calorimétrie à balayage différentiel (**DSC**). Les propriétés électroniques, optiques et thermiques du chalcogénure hexagonal et de type NaCl  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées par **M. Xu** et **T. Tsafack** et al en utilisant **DRX** et à partir des calculs de premier principe en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Les propriétés thermiques, thermoélectriques et diélectriques du matériau ont été aussi exploitées par plusieurs techniques expérimentales telles que la spectroscopie électronique à balayage (**MEB**), microscopie à force atomique (**AFM**) et la diffraction des rayons X.

L'outil de base qui sert de « guide » à la technologie des semi - conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique qui peuvent prévoir le comportement des matériaux là où l'expérience réelle soit très couteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimal ce qui représente l'objectif principal de notre étude. Des méthodes **ab-initio** basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** ont été développées pour ce but et qui sont à ce jour des outils bien établis pour étudier les propriétés structurales et vibrationnelles des matériaux. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode du pseudo potentiel et des ondes planes (**PW+PP**) qui a donné de bons résultats avec une grande précision pour étudier en détail les propriétés du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres: Dans le premier chapitre, nous avons donné un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Dans le deuxième chapitre, une présentation sur le principe de la méthode des ondes planes PW et du Pseudo Potentiel. Dans le troisième chapitre, on a exposé des généralités détaillées sur le matériau et le quatrième chapitre concerne les résultats trouvés sur les propriétés structurales et électroniques des différentes structures du matériau. Enfin, nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale

# **Chapitre I**

## **La Théorie fonctionnelle de la Densité**

## La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### I.1 Introduction :

La description des propriétés structurales, électroniques et optiques des interactions entre les particules a toujours été un défi majeur pour la physique de l'état solide. Le problème réside dans le fait de comment déterminer les propriétés des systèmes multi-particules à partir des lois de la mécanique quantique. Des efforts ont été consacrés pour le développement d'une multitude de méthodes théoriques afin de déterminer les propriétés physiques ainsi que d'interpréter des mesures expérimentales. Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- ✓ **les méthodes empiriques** : qui, pour déterminer les propriétés physiques des matériaux, ont besoin des données expérimentales.
- ✓ **les méthodes semi-empiriques** : qui nécessitent la connaissance de données expérimentales ainsi que de paramètres atomiques.
- ✓ **les méthodes ab-initio** : qui n'ont besoin que de constantes atomiques pour déterminer les propriétés physiques des particules, qui se trouvent en interaction, en déterminant les valeurs propres et vecteurs propres associés aux régimes stationnaires d'un système donné, qui se fait par le biais de la résolution de l'équation de Schrödinger .

**La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)** : Elle a été développée au début des années 60 du siècle précédent [1]. La **DFT** est devenue parmi les méthodes les plus abordées lors des calculs quantiques de la structure électronique du solide. Le principe fondamental de **DFT** est de substituer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique est seulement fonction de trois variables. La fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables ou  $N$  est le nombre total des particules du système.

La **DFT** est basée sur la transformation du problème quantique à  $N$  corps à un problème quantique mono-corps où la densité électronique est considérée comme un variable.

## I.2. Equation de Schrödinger :

L'équation fondamentale à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par **Erwin Schrödinger** en 1925 [2], appelée l'équation de **Schrödinger**.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions +électron) à partir de la loi de mécanique à l'aide de l'équation de **Schrödinger** [3]

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

Où  $\Psi$  : c'est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contient toute l'information du système.

$\mathbf{H}$  : est l'opérateur Hamiltonien .

$\mathbf{E}$  : est l'énergie propre du système dans l'état considéré.

L'Hamiltonien exacte du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit comme suite :

$$\hat{\mathbf{H}} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

$$\text{❖ Energie cinétique des noyaux : } \mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=0}^{Na} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{I.3})$$

$$\text{❖ Energie cinétique des électrons : } \mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{❖ Energie d'attraction électrons-noyaux : } \mathbf{V}_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

$$\text{❖ Energie de répulsion électrons-électrons : } \mathbf{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

$$\text{❖ Energie de répulsion noyaux-noyaux : } \mathbf{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.7})$$

Avec :

- $e$  : la Charge de l'électron.  $C= 1.69 \cdot 10^{-19}$ .
- $m_e = 9.31 \cdot 10^{-31}$  Kg : Masse de l'électron .
- $M_i$ : Masse de noyaux .
- $r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement .
- $R_j$ : définissent les positions des noyaux (i) et (j) respectivement .
- $Z_i$  nombres atomique des noy .
- $\nabla$  : L'opérateur gradient de la particule .
- $\hbar$ : Constante de Planck réduite  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h = 6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$  J.s) .
- $\epsilon_0$ : Permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854\ 187\ 82 \times 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>) .

Donc, L'Hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=0}^{Na} \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{I.8})$$

La résolution exacte de l'équation de **Schrödinger** n'est possible que pour les Systèmes hydrogénites, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnel approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de **Schrödinger** indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

## I.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger :

### I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans cette approximation, on prend compte le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons (les noyaux ont un mouvement plus lent que celui des électrons) et donc on néglige le mouvement des noyaux et on ne prend en considération que celui des électrons. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  ainsi que l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux  $V_{n-n}$  seront négligées. Cette approximation est aussi appelée « adiabatique » du fait qu'elle consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. L'Hamiltonien sera réduit à :

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{I.9})$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.10})$$

Donc, l'équation de **Schrödinger** se résumera à :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.11})$$

Cette double simplification de **Born-Oppenheimer** permet de réduire de manière significative le degré de complexité à la résolution de l'équation de **Schrödinger** (I.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que  $\Psi$  dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des électrons (mono-électronique pour,  $T_e, V_{e-n}$  et bi-électronique pour  $V_{e-e}$ ). Malheureusement, la résolution analytique de cette équation (qui porte le nouveau nom équation électronique) reste encore trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrit l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels. Ces approximations ont localité généralement :

- Soit sur les fonctions d'ondes : la méthode d'**Hartree-Fock**, cette dernière fonctionne bien pour les molécules et les atomes, mais elle est moins précise pour l'état solide .
- Soit sur L'Hamiltonien : la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), dans lequel elle est bien adaptée pour le cas des solides.

### I.3.2 Approximation de Hartree-Fock :

Les différentes approximations servent à résoudre les problèmes d'interaction entre les électrons . en 1928 , **Hartree** [4] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à Supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux . le but de cette approximation est modifier le problème à N corps en interaction à un problème d'électrons indépendants .

On divise la fonction d'onde à N électrons  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  en multiples de fonctions d'ondes à un seul électron  $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$  :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) + \Psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \Psi_n(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.12})$$

La solution de l'équation de **Schrödinger** sont données pour tout les états qui satisfont aux conditions stationnaires :

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I.13})$$

Pour chaque fonction d'onde qui possède une particule considérée comme une solution de l'équation de **Schrödinger** à un électron :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.14})$$

Où :  $V_{ext}$  est le potentiel des noyaux .

$\varphi$  : Le champ moyen de l'interaction coulombienne avec les autres électrons donné par l'équation de poisson :

$$s\nabla^2\varphi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\Psi_j|^2 \quad (\text{I.15})$$

En 1930, **Fock** a démontré que la méthode de **Hartree** ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [5], en effet d'après le principe d'exclusion de **Pauli** : deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique, pour corriger ce défaut, **Fock** [6] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de **Pauli**, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminante de **Slater** .

Le résultat de cette modification est les équations de **Hartree-Fock** qui sont donné comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

Où :

$\Psi_i(\vec{r}_i)$ : est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  : est le facteur de normalisation .

Au cours de la mesure, la résolution du système d'équations (I.11) se fait d'une manière auto-cohérente, en plus le potentiel dépend des fonctions d'ondes. Cette approximation caractérisait par le traitement des systèmes avec un nombre limité des électrons car elle donne des bons résultats spécialement dans la physique moléculaire.

Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle est difficile à appliquer [7].

Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Theory Functional*).

## I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a été essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de **Schrödinger** indépendant du temps) et de l'approximation de **Born-Oppenheimer**. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas**[8] et **Fermi** [9] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

### I.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) est basé sur les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** [10] .

- **Le premier théorème:** Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  **Hohenberg** et **Kohn** ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique ( $\rho$ ) [10].

Par conséquent, l'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  soit :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.17})$$

Où :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.18})$$

Le terme  $V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de **Hohenberg** et **Kohn** (**FHK**) comme suite:

$$FHK[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.19})$$

- **Le deuxième théorème (principe variationnel) :** La fonctionnelle de **Hohenberg** et **Kohn** (FHK) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (*FHK est universelle*), mais pour un potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particulier, la fonctionnelle  $E(\mathbf{r})$  atteint

son minimum lorsque la densité  $\rho$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental. Cette valeur minimale,  $E_0$  est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (\text{I.20})$$

Le terme  $FHK(\mathbf{r})$  représenté par l'équation (I.20) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ( $\mathbf{r}$  et  $V_{e-e}(\mathbf{r})$ ) reste indéterminé, dans ce contexte, **Kohn et Sham** [11, 12] ont proposé l'équation  $F[\rho(\mathbf{r})]$  suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + EH[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.21})$$

Avec :

- $T_{gaz}$ : est l'énergie cinétique d'un gaz d'un électrons de densité  $\rho$  sans interactions .
- $EH$  : est l'interaction coulombienne d'Hartree
- $E_{xc}$  : est l'énergie d'échange-corrélation

Les théorèmes de **Hohenberg-Kohn** n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme  $E_{xc}$ .

#### I.4.2 Equation de Kohn-Sham :

**Kohn et Sham** [11] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont identifié l'énergie de l'état fondamental et la densité de la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  avec l'utilisation du principe variationnels. La forme de l'énergie fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit comme suit :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.22})$$

**Avec :**

- $T_0$ : Représente l'énergie cinétique du système sans interaction.
- $V_H$ : le terme de **Hartree** (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons)
- $V_{XC}$ : Représente le terme qui comprend les effets de l'échange et de corrélation.
- $V_{ext}$ : Représente l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Les états des électrons libres sont déterminés par le terme de **Hartree** et de l'énergie cinétique.

L'énergie d'échange et corrélation  $V_{XC}[\rho]$  représente la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant et la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de **Hartree**.

La forme de l'équation de **Schrödinger** est comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \int \frac{d^3 r_j}{|r_i r_j|} \rho(r_j) + V_{ext}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.23})$$

Où La fonctionnelle dérivée représente le potentiel d'échange et corrélation, il écrit sous la forme suivante :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.24})$$

La somme sur l'ensemble des orbitales occupées représente la densité de l'état fondamental, elle est donnée comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\Psi(r)|^2 \quad (\text{I.25})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.24), appelés équations de **Kohn** et **Sham**.

La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** constitue la base des calculs **DFT**, ce pendant la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel  $[\rho]$  est inconnu.

Cependant, quelques approximations ont été proposées.

## I.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de **Kohn** et **Sham** demeure exacte dans un formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $F_{XC}[\rho]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange -corrélations ont été envisagées [13].

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'échange la corrélation dynamique et les corrélations non dynamiques:

- Les effets d'échange résultent de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques, il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de **Hartree – Fock** à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde .
- L'effet de corrélation désigne les corrélations entre le mouvement électronique résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en  $\frac{1}{r^{\vec{r}+\vec{r}'}}$ . Il correspond essentiellement aux effets de corrélations pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est du la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.
- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la corrélation de « self-interaction » qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échangecorrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange –corrélation repose sur un certain nombre d'approximation .

### I.5.1 Approximation de la densité locale LDA :

Les premiers à avoir proposé cette approximation sont **Sham** et **Kohn** en 1965 [14] afin de résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $[\rho(\vec{r})]$  pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement homogène. Pour cela, deux hypothèses ont été proposées :

- ✓ Les effets de l'échange et de la corrélation sont dominés par la densité au point  $r$  .
- ✓ La densité est une fonction qui varie lentement .

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $(r)$ , et postule que la fonction d'échange-corrélation est de la forme suivant [15] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.26})$$

Sachant que  $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène de densité constant  $\rho(r)$ .

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] \quad (\text{I.27})$$

Enfin, le terme  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  de la relation (I.26) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation [16] :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{I.28})$$

Où le terme d'échange, terme dit « **d'échange de Dirac** » et donné par :

$$\varepsilon_x [\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I.29})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c [\rho(\mathbf{r})]$  quant à elle, ne peut pas exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échang-corrélation ont été développées par **Wigner, Vosko-Wilk-Nussair, Perdew-Zunger** à l'aide de calculs Monté carlo quantiques variationnels (**Variational Quantum Monté- Carlo VQMC**) effectué par **Ceperley et Alder** [17].

L'approximation de la densité locale **LDA** ignore complètement les corrections d'échange – corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène [18]. Cependant, la **LDA** est notamment efficace et son application aux atomes molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

### I.5.2. L'Approximation de la Densité Locale de Spin LSDA :

L'approximation locale de densité de spin (**LSDA**) est une simple généralisation du **LDA** afin d'inclure le spin électronique, en effet la **LSDA** utilise les mêmes principes que la **LDA** en différenciant les populations électronique de spin majoritaire et minoritaire  $\rho\uparrow(\mathbf{r})$  et  $\rho\downarrow(\mathbf{r})$  dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation. Ainsi, la fonctionnelle d'énergie Exc dépend à la fois des densités des spin hauts et spin bas:

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{hom} [\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{I.30})$$

Où  $\rho$  est la densité électronique et  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange et de corrélation du gaz à électron homogène (**HEG**) :

$$\varepsilon_{xc} = [\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] = \varepsilon_x [\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] + \varepsilon_c [\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] \quad (\text{I.31})$$

Avec :  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  celle de corrélation.

$\epsilon_x$  d'un HEG est obtenue en utilisant la formule suivante [19]

$$\epsilon_x = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} [\rho \uparrow^{4/3} + \rho \downarrow^{4/3}] \quad (\text{I.32})$$

Cette approximation s'est avérée incroyablement réussie et donne de bons résultats. Cependant, certaines quantités telles que le module et l'énergie cohésive sont fortement surestimées, d'autres telles que les paramètres de réseau et les longueurs de liaison sont sous-estimées, et donnent également une mauvaise description dans le cas de certains systèmes magnétiques.

### I.5.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Les deux approximations précédentes (**LDA** ou **LSDA**) donnent d'excellents résultats fiables et bien adaptés aux calculs d'un système avec une densité électronique uniforme. Cependant, expérimentalement il est très difficile de trouver des solides ou molécules avec une densité électronique uniforme puisqu'en réalité la densité électronique possède une variation spatiale. Pour cela, une autre méthode a été introduite, elle est appelée l'Approximation du Gradient Généralisé **GGA** (*Generalized Gradient Approximation*) [20], l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et du gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  comme suit :

$$[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\mathbf{r}) |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.33})$$

Où  $\epsilon_{XC}^{GGA}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électrons dans un système d'électrons en interactions mutuelle de densité inhomogène

Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et d'corrélacion est d'écrite comme suit :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) E_{XC}^{GGA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow(\mathbf{r}), \nabla\rho \downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.34})$$

En particulier, il existe plusieurs versions de la **GGA** : **WC** (Wu-Cohen) [21] et **EV** (Engel Vosko) [22], la plus utilisée actuellement physique du solide est la fonctionnelle **PBE** de **Perdew, Burke et Ernzerhof** [13]. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précises

La fonctionnelle **GGA** donne une énergie d'échange –corrélation plus faible que la **LDA** qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la **LDA**. Cependant, cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles. La **GGA** ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de **Vander Walls**, liées à des corrélations de longue portée.

#### I.5.4 Le cycle numérique de la DFT :

Pour simplifier les calculs, la résolution des équations de **Kohn et Sham** se fait pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Elle se fait alors d'une manière itérative en utilisant le cycle auto-cohérent de la figure (I.1) La processus commence par une superposition de densités atomiques pour introduire la densité cristalline initiale  $\rho_{in}(\mathbf{r})$ , puis on utilise cette densité pour calculer le potentiel  $V(\mathbf{r})$ . Puis une densité de charge de sortie  $\rho_{out}(\mathbf{r})$ , est construite. Des tests de convergence se font alors sur cette densité de charge de sortie. Si la convergence est vérifiée alors le cycle se termine sinon on mélange les deux densités de charge  $\rho_{in}(\mathbf{r})$ , et  $\rho_{out}(\mathbf{r})$ , suivant l'équation (I.41) et la procédure se répète jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.35})$$

Où  $\alpha$  représente le paramètre de mixage et  $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération.

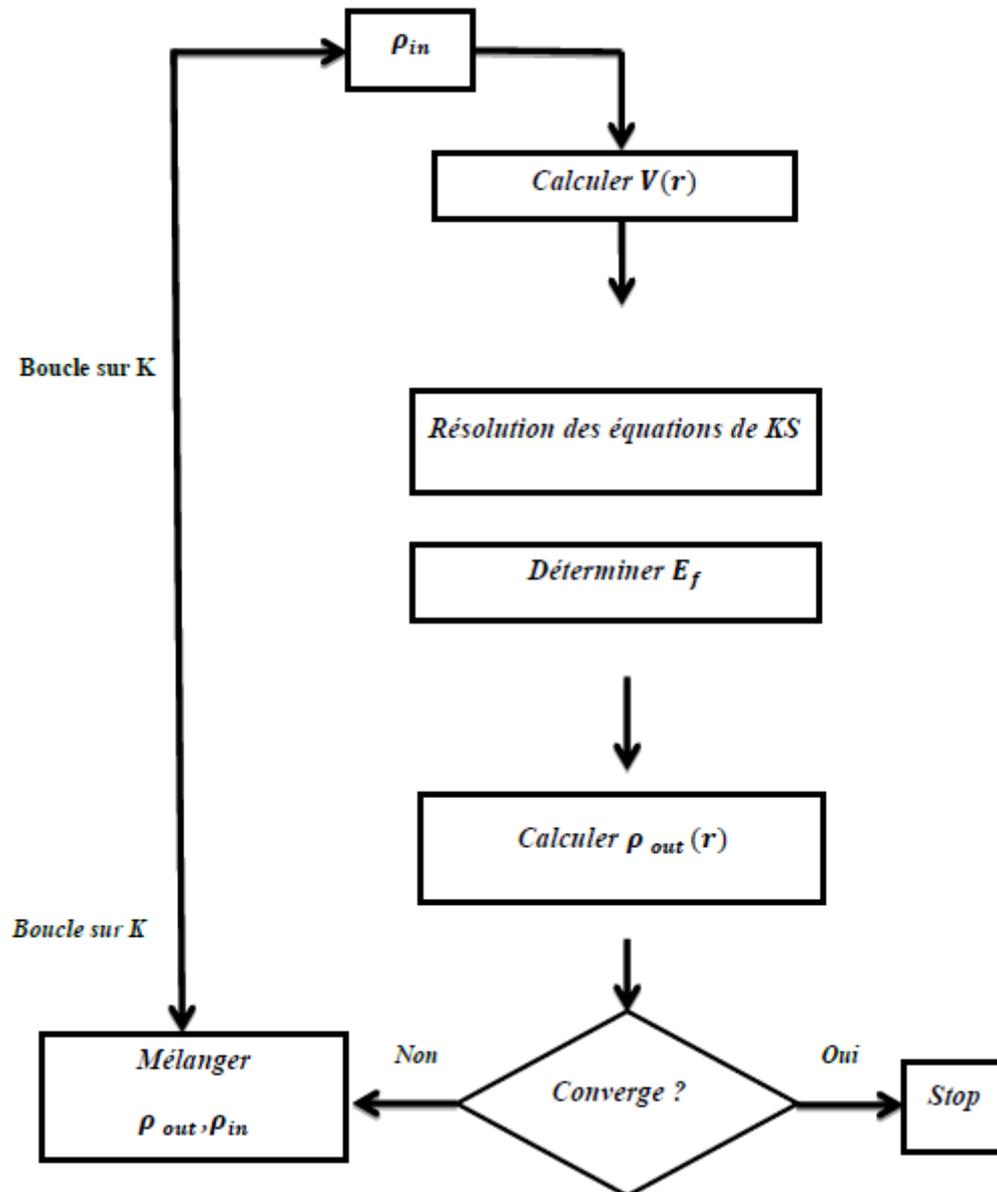


Figure I.1 :Diagramme de la théorie de la fonctionnelle densité (Cycle SCF).

## I.6 Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, (1964) 864. 15.
- [2] P. Blaha and K. Schwarz, Int. J. Quantum Chem.23 , (1983) 1535.
- [3] E. Schrödinger, « An undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules ». Phys. Rev. Vol. 28, (1926), p. 1049-1070.
- [4] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. 24 , 89 (1928).
- [5] V.Fock,Z.Phys.61.126(1930);ibid 62,795(1930).
- [6] L.Fast,J.M.Wills, B. Johansson, and O.Eriksson, Phys. Rev.B51(1995)17431.
- [7] N. Richard, CEA/DAM6Direction Ile de France (2002).
- [8] L. H. Thomas, Proc.Camb.Phil.Soc.23, 542(1927).
- [9] E. Z. Fermi, Phys. 48,73,140(1928).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn , Phys. Rev. B 136, 864 (1964).[11] W. Kohn and L.J. Sham Phys. Rev. 140, (1965) 1133.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham phys. Rev. 145, (1965) 1133.
- [12] L. J. Sham and W . Kohn. Phys. Rev. 145, (1966) 561.
- [13] J.P.Perdew, K.Burke , and M, Ernzerhoft, Phys.Rev . Lett77 , 3865 (1996)78 , 139 (E) (1976).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [15] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by stepintroduction, (2nd edition), ISBN 978-90-807215, (2002-2013) 1-7.
- [16] F. Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [17] D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, Vol. 45, 566, (1980).
- [18] S.Aouadi, Thèse de DOCTORAT, calcul ab initio des propriétés structurales, électronique, élastique et thermodynamique des semi-conducteurs III-V à base de phosphor Université Badji Mokhtar-ANNABA (2009).
- [19] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom", Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376.
- [20] J. P. Perdew, Phts. Rev. Lett. 55, (1985) 1665.
- [21] W.Zhigang and R. E. Cohen. Phs. Rev. B 73, 235116-2006).
- [22] Y. Wang and J.P.Perdew, Phys.Rev. B. 45, P 13298 (1992).

# **Chapitre II**

## **Méthode Pseudo-potentiel et les Ondes Planes**

## La Méthode des Ondes Planes (PW) et le Pseudo Potentiel

### II.1 Introduction :

Pour déterminer les propriétés électroniques, structurelles et magnétiques des matériaux à savoirs, les structures des bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...etc.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre les équations de **Kohn-Sham**. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la résolution de ces équations. Parmi ces méthodes on cite :

- Il y a des méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**LCAO**)
- Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (**OPW**) et leurs dérivées.
- Les méthodes du type onde planes augmentées (**APW**).
- Les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**).
- La méthode des ondes planes (**PW**) et la méthode pseudo potentiel.

### II.2 Méthode des ondes planes (PW) :

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, utilisée depuis 30 ans, on la retrouve dans de nombreux codes : **CASTEP**, **CPMD**, **Abinit**, **VASP**, ...

La résolution des équations de **Kohn** et **Sham** en base d'ondes planes est explicitée dans l'article de **Payne** et autre [1].

Dans le cadre de la théorie de la **DFT**, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques, très répandues, en particulier pour l'étude des solides, car elles satisfont par construction le théorème de **Bloch**. La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de **Fourier** comme suit :

$$\Psi_n(k, n) = \sum_G C_n(k, G) e^{i(k+G).r} \quad (\text{II. 1})$$

Où, la somme est sur le réseau réciproque de vecteur **G**. L'ensemble d'ondes planes est limité à une sphère dans l'espace réciproque représenté en termes d'énergie de coupure,  $E_{cut}$  tels que pour toutes les valeurs de **G** utilisées dans l'expansion :

$$\frac{k^2 |k + G|^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (\text{II. 2})$$

La convergence des calculs est contrôlée par le terme de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  (cutoff). Le seul inconvénient de l'utilisation de l'ensemble de base d'onde plane (**PW ; Planes Waves**) est qu'un grand nombre de fonctions de base est exigé pour la description précise des orbitales de **Kohn-Sham** [1].

Du point de vue mathématique et numérique le formalisme de la base des ondes planes est le plus simple pour l'application des cristaux [2]. Par conséquent la base des ondes planes est pratiquement toujours employée en même temps que les pseudo-potentiels, cette technique est devenue l'une des méthodes les plus populaires pour des calculs électroniques [3].

Autour de l'atome à l'extérieur d'une sphère de rayon  $R_c$ , l'égalité  $\Psi_i^{ps} = \Psi_i^p$ , par contre à l'intérieur de cette sphère la forme de  $\Psi_i^{ps}$  est choisie d'une manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'ortho normalisation des fonctions d'onde [1].

La technique des ondes planes et les pseudo-potentiels (**PP-PW ; Pseudo-Potential Planes Waves**) a été utilisée dans le code **CASTEP**, mais il existe d'autres bases, comme par exemple le choix des ondes planes orthogonales (**OPW ; Orthogonalized Plane Waves**), des ondes planes augmentées (**APW ; Augmented Plane Waves**), nous essayons d'explicitier ces méthodes dans ce qui suit.

### II.3 Méthode des Ondes Planes Orthogonales (OPW) :

La méthode des ondes planes orthogonales (**OPW ; Orthogonalized Plane Waves**) a été introduite par **Convers Herring** dans les années 1940 [4], cette méthode permet de mieux comprendre la nature de la structure de bande de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium et le germanium et fut la première à expliquer de manière théorique que le silicium est un matériau à gap indirect [5].

D'une manière concrète, la méthode des ondes planes orthogonales (**OPW**) est une approche générale qui vise à construire des fonctions de base pour la description des états électroniques de valence. Ces fonctions sont définies de la manière suivante :

$$\Phi_q^{opw} = \frac{1}{\Omega} \left[ e^{ikr} - \sum_j \langle u_j | q \rangle u_j(r) \right] \quad (\text{II. 3})$$

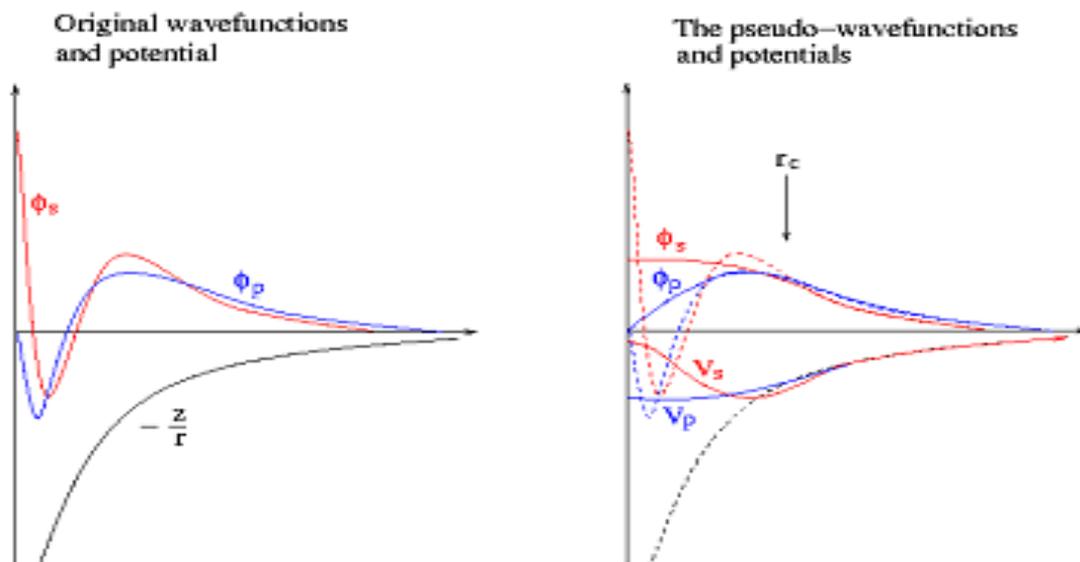
Les fonctions  $u_j$  sont arbitraires mais nécessitent d'être localisées autour des noyaux. De la définition précédente, il s'ensuit que les fonctions d'ondes planes sont bien orthogonales à toutes les fonctions  $u_j$  c'est-à-dire que pour tout  $u_j$  :

$$\langle u_j | X_Q^{opw} \rangle = 0 \quad (\text{II. 4})$$

Si les fonctions  $u_j$  sont correctement choisies, l'expression (II. 3) peut alors être vue comme étant la somme de deux contributions ; une partie lisse, c'est-à-dire ne comportant pas de nœuds, et une partie localisée [5].

## II.4 La Méthode de Pseudo Potentiel :

**Born** et **Oppenheimer** ont réussi à développer une approximation sert à retirer les variables qui déterminent les noyaux des atomes [6]. Mais il reste le problème à traiter le nombre important des électrons. Afin de résoudre ce problème, on utilise une base d'ondes planes pour exploiter la symétrie translationnelle du cristal. Pour mieux comprendre le principe du pseudo potentiel, on distingue deux ensembles d'électrons : les électrons de cœur qui sont chimiquement inertes, et les électrons de valence qui rentre dans les interactions chimiques, ce qui nous donne un modèle formé des électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence. Le pseudo potentiel regroupe toutes les interactions dans l'atome, soit les interactions entre le noyau et les électrons de valence, soit les interactions entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Le but de cette approximation est de minimiser le nombre des électrons dans notre système afin de réduire le nombre des équations à résoudre et s'affranchir des résultats les plus localisés qui nécessitent le plus grand nombre d'onde planes. (**Figure 1**)



**Figure 1 :** Schémas représentant :(à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes :(à droite) les pseudo potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonction d'onde se rejoignent est désigné par  $r_c$ .

## II.5 Le Pseudo Potentiel Empirique :

Dans le but de faciliter les calculs dans l'étape de construction et surtout pour les calculs d'applications, on commence par déterminer une forme locale paramétrée  $\mathbf{W}(\mathbf{r})$  d'une façon qu'il doit être lisse et petit pour des petites distances et tend asymptotiquement envers la somme  $-\frac{Zv}{r}$  pour des distances supérieures au rayon ionique [7]. La forme analytique de transformé de **Fourier** peut être garantit en évitant de compliquée l'expression de  $\mathbf{W}(\mathbf{r})$ . Concernant les paramètres, on les ajustant en basons sur les grandeurs macroscopiques selon leur étant thermodynamique données par l'expérience comme résistivité, la fréquence de photons, ou on base sur les grandeurs plus fondamentales mesurables comme la forme de la surface ou les grandeurs obtenu par des calculs basé sur la **DFT**.

## II.6 Modèle de Pseudo Potentiel :

Le pseudo potentiel a une large application comme outil de calcul pour obtenir la structure de bandes électronique des matériaux, dans ce cas le modèle de pseudo potentiel empirique est utilisé pour ajuster quelques propriétés des semi conducteurs et de leurs alliages [8].

### II.6.1 Le modèle local :

Il caractérisé par un potentiel local dépendant de la variable  $\mathbf{r}$ , ce qui nous permet de construire plusieurs formes de potentiels :

Le premier est construit par un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur, ce potentiel est défini par l'équation suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ \frac{-Ze}{r} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

$Z$  : Représente la valence atomique.

$r_c$  : Représente le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Une nouvelle modification a été introduite par Heime et Aberenkov. Cette modification est basée sur la construction d'un potentiel supposé constant dans la région du cœur, ce potentiel est de forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II. 6})$$

Après **Heime** et **Aberenkov**, un autre chercheur vient de proposé une autre forme de potentiel similaire : le scientifique **Aschkroft** qui va supposer un potentiel inoccupé dans la région du cœur. Ce potentiel est défini par l'équation suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

### II.6.2 Le Modèle non Local :

Dans la région du cœur, pour que le potentiel soit non local, il faut que chaque nombre quantique  $l$  correspondant avec des constantes différentes. La substitution de la constante  $A$  par  $A_l(E)$  garantie la dépendance en énergie. Alor, le pseudo potentiel non local est défini par l'équation suivante :

$$V^P = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{II. 8})$$

Ou :

$A_l(E)$ : Nommé l'énergie des états profonds, et qui représente la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

$P_l$  : Représente l'opérateur de projection de la  $l^{\text{ème}}$  composante des moments angulaires.

$f_l(r)$ : Représente la fonction qui décrit l'effet de l'état du cœur, elle possède des différentes formes comme la fonction gaussienne, carré, et la forme de **Ashcroft**.

### II.7 Pseudo Potentiel à Norme Conservée (NCP) :

Les pseudo potentiels produits par un calcul sur les atomes sont nommés "**ab initio**" car ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" prend une place spécifique dans le développement des pseudo potentiels ab initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être semblable. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur magnitude  $A$ , de manière qu'elles génèrent la même densité de charge.

A l'inverse de l'approche **PKA** (fonction, potentiel [9] et fonction [10,11]) ou les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence  $\Psi_l^v(\mathbf{r})$  à laquelle s'ajoute une autre fonction, les pseudo-fonctions à norme conservée  $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$  sont normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (**All Electron**). Dans l'application des pseudo potentiels aux systèmes complexes, comme les molécules, clusters, solides...ect.

Les pseudo-fonctions de valence satisfont la condition d'orthogonalité.

$$\langle \Psi_i^{\sigma,ps} | \Psi_j^{\sigma',ps} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (\text{II. 9})$$

Ainsi les équations de **Kohn Sham** ont la forme :

$$(H_{KS}^{\sigma,ps} - \varepsilon_i^\sigma) \Psi_i^{\sigma,ps}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II. 10})$$

### II.7.1 Condition de la "Norme Conservée" :

Les principales caractéristiques nécessaires à la construction d'un bon pseudo potentiel "ab initio" telles qu'elles ont été proposées par **Hamann, Schlüter et Chiang** 1979 [12] sont :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon  $\mathbf{R}_c$  (à l'intérieur de la région du cœur).
- La dérivée logarithmique au rayon  $\mathbf{R}_c$  est la même pour les deux types de fonctions d'onde.
- L'intégrale de la charge aux limites de  $\mathbf{R}_c$  est la même pour chacune des fonctions.
- La fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde ont la même première dérivée par rapport à l'énergie de la dérivée logarithmique.

Dès les deux premiers points, on constate spécifiquement que le pseudo potentiel à norme conservée vaut le potentiel atomique à l'extérieur de la région du cœur (de rayon  $\mathbf{R}_c$ ). Le troisième point est valable du moment que la fonction d'onde  $\Psi_l(\mathbf{r})$  et sa dérivée radiale

$\Psi'_l(\mathbf{r})$  sont continues à  $\mathbf{R}_c$  pour tout potentiel lisse. La dérivée logarithmique  $\mathbf{D}$  est définie par :

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv \frac{r\Psi'_l}{\Psi_l(\varepsilon, r)} = r \frac{d}{dr} \ln \Psi_l(\varepsilon, r) \quad (\text{II. 11})$$

Aux niveau de la limite de  $\mathbf{R}_c$  le pseudo potentiel et la pseudo orbitale radiale  $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$  charge de leurs équivalents dans le cas tout électron, mais le 4<sup>ème</sup> point impose que l'intégrale de la charge qui s'écrit :

$$Q_l = \int_0^{R_c} r^2 |\Psi_l(r)|^2 dr = \int_0^{R_c} \varphi_l(r)^2 dr \quad (\text{II. 12})$$

Soit semble pour  $\Psi_l^{ps}$  (ou  $\varphi_l^{ps}$ ) comme pour l'orbitale radiale  $\Psi_l$  (ou  $\varphi_l$ ) pour un état de valence. La conservation de  $Q_l$  assure que :

- (a) La totalité de la charge dans la région du cœur est correcte.
- (b) La pseudo orbitale normalisée est identique à la vraie orbitale au-delà de la  $\mathbf{R}_c$ .

En appliquant aux molécules ou aux solides, ces conditions assurent que le pseudo orbital normalisé soit correcte dans la région extérieure à  $\mathbf{R}_c$  (région inertielle) et que le potentiel au-delà de  $\mathbf{R}_c$  soit correct. Le 5<sup>ième</sup> critère constitue une étape primordiale dans la construction d'un bon pseudo potentiel. Ceci peut être produit dans un environnement simple comme un atome sphérique puis utilisé dans autre plus complexe. Pour une molécule ou un solide les fonctions d'onde et les valeurs propres changent, donc un pseudo potentiel qui satisfait le 5<sup>ième</sup> critère sera capable de régénérer ces changements à l'ordre linéaire dans le changement de la potentielle auto cohérente.

**Hamann, Schlüter** et **Chaing** [12] et autres [13,14] ont présenté que le 5<sup>ième</sup> critère est impliqué par le 4<sup>ème</sup>. La condition "norme conservée" peut être générer directement suivant la dérivation de **Shirley et al** [15] selon la relation introduite par **Luders** [16].

L'équation radiale d'un système (ion ou atome) sphérique peut être décrite par :

$$-\frac{1}{2} \varphi_l''(r) + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) - \varepsilon \right] \varphi_l(r) = 0 \quad (\text{II. 13})$$

$\varphi_l''$  Représente la dérivée seconde par rapport à  $r$ . On la variable  $x_l(\varepsilon, r)$  tel que :

$$x_l(\varepsilon, r) = \frac{d}{dr} \ln \varphi_l(r) = \frac{1}{r} [D_l(\varepsilon, r) + 1] \quad (\text{II. 14})$$

(II. 14) Devient :

$$x_l'(\varepsilon, r) + [x_l(\varepsilon, r)]^2 = \frac{l(l+1)}{r^2} + 2[V(r) - \varepsilon] \quad (\text{II. 15})$$

En dérivant cette équation par rapport à l'énergie on obtient

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l'(\varepsilon, r) + 2x_l(\varepsilon, r) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -1 \quad (\text{II. 16})$$

En alliant ceci avec la relation valide pour chaque fonction  $f(r)$  et chaque  $l$

$$f'(r) + 2x_l(\varepsilon, r)f(r) = \frac{1}{\varphi_l(r)^2} \frac{\partial}{\partial r} [\varphi_l(r)^2 f(r)] \quad (\text{II. 17})$$

En multipliant par  $\varphi_l(r)^2$  et en intégrant, on obtient à un rayon  $R$

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -\frac{1}{\varphi_l(R)^2} \int_0^R \varphi_l(r)^2 dr = \frac{1}{\varphi_l(r)^2} Q_l(R) \quad (\text{II. 18})$$

Cette relation correspond (en termes de dérivée logarithmique) à

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, r) = -\frac{R}{\varphi_l(R)^2} \int_0^R \varphi_l(r)^2 dr = \frac{R}{\varphi_l(r)^2} Q_l(R) \quad (\text{II. 19})$$

Si  $\varphi_l^{ps}$  a la même magnitude que la fonction  $\varphi_l$  (tous électrons) au rayon  $R_C$  et se conforme au principe de la conservation de norme ( $Q_l$  est la même), ceci implique que la première dérivée (par rapport à l'énergie) de  $x_l(\varepsilon, r)$  et  $D_l(\varepsilon, r)$  sera la même que celle de la vraie fonction d'onde (tout électron). De même, le pseudo potentiel à norme conservée a le même déphasage que celui dans le cas tout électron à un ordre linéaire en énergie autour de  $\varepsilon_l$  choisi

## II.7.2 Pseudo Potentiel à Norme Conservée Dépendant du Moment Cinétique :

La première phase dans la génération des pseudo potentiels est un calcul tout électron dans lequel chaque état  $l, m$  est traité séparément. Sauf, le fait que le potentiel total soit calculé d'une manière auto cohérente pour la configuration atomique donnée, ainsi que l'approximation d'échange-corrélation utilisée. La phase suivante consiste identifier les états

de valence et à générer le pseudo potentiel  $V_l(\mathbf{r})$  et le pseudo orbitales  $\Psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = r\varphi_l^{ps}(\mathbf{r})$ . Cette procédure change selon les approches distinctes, une étape préliminaire les unifie. Dans cette phase on trouve un pseudo potentiel total "écrané" agissant sur les électrons de valence dans l'atome, auquel on déduit la somme du potentiel de **Hartree** et celui d'échange-corrélation

$$V_{hxc}^{ps}(\mathbf{r}) = V_{hatree}^{ps}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{ps}(\mathbf{r})$$

$$V_l(\mathbf{r}) = V_{l,total}(\mathbf{r}) - V_{hxc}^{ps}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 20})$$

$V_{hxc}^{ps}(\mathbf{r})$  Est définie pour les électrons de valence dans leur pseudo orbital.

Il utile de développer le pseudo potentiel ionique en une partie locale du potentiel (indépendant de  $l$ ) et en termes non locaux.

$$V_l(\mathbf{r}) = V_{local} + \delta V_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 21})$$

Pour  $r > RC$  les valeurs propres et les orbitales devient être les même dans deux cas pseudo et tout électron, ainsi chaque potentiel  $V_l(\mathbf{r})$  égale le potentiel tout électron local (indépendant de  $l$ ) et  $V_l(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{-z_{ion}}{r}$  pour  $r \rightarrow \infty$ . Donc  $\delta V_l(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$  pour  $r > RC$  et les effets dus au potentiel de coulomb sont inclus dans le potentiel local  $V_{local}(\mathbf{r})$  tout le long.

Finalement l'opérateur semi local peut être écrit

$$\hat{V}_{SL} = \hat{V}_{local} + \sum_{l,m} |Y_{l,m} \rangle \delta V_l(\mathbf{r}) \langle Y_{l,m} | \quad (\text{II. 22})$$

Même si on exige la conservation de norme, il y a toujours une liberté de choix de la forme de  $V_l(\mathbf{r})$  dans la construction du pseudo potentiel.

On ne peut pas attribuer la notion "meilleur" à un seul pseudo potentiel pour un élément quelconque, car il peut y avoir plusieurs "meilleur" choix, chacun étant optimisé pour une utilisation particulière. En général, il y a deux facteurs permettant de juger de la pertinence d'un pseudo potentiel :

- La précision et la transférabilité mènent généralement au choix d'un rayon  $R_c$  petite des potentiels durs, dans le souci de décrire au mieux les fonctions d'onde près du noyau.

- La douceur des pseudo-fonctions résultantes quand à elle, conduit à la sélection d'un large rayon  $R_c$  et des potentiels doux (soft), pour décrire les fonctions d'onde en utilisant moins de base possible (ex : ondes planes).

**Starkloff et Jouannopoulos (Jouannopoulos et al 1977 [17], Starkloff et Jouannopoulos 1977 [18])** ont été les premiers à faire les tentatives pour construire ce type de pseudo potentiel. Ils ont introduit une classe de pseudo potentiels locaux, qui décrivent convenablement les énergies de valence et les fonctions d'onde de plusieurs atomes lourds.

La diffusion par l'ion du cœur est en générale, mieux décrite par un pseudo potentiel non local, ceci utilise différents potentiels pour chacune des composantes du moment angulaire de ces fonctions d'onde. Différents groupes (**Redondo et al 1977[18]**; **Hamann et al 1979[12]**; **Zunger et Cohen 1979 [19]**; **Christiansen et al 1979 [20]**; **Kerker 1980 [21]**; **Bachelet et al 1982[22]** et **Shirley et al 1989 [15]**) ont introduit des pseudo potentiels non locaux de même type, qui ont fait leurs preuves. La méthode utilisée par Christiansen et al 1979[20] et **Kerker 1980 [21]** qui définit une pseudo-fonction d'onde  $\varphi_l^{ps}(r)$ , ayant les propriétés souhaités pour chaque  $l$  et ensuite à inverser l'équation de Schrödinger pour déterminer le potentiel  $V_l(r)$  pour lequel  $\varphi_l^{ps}(r)$  est une solution d'énergie  $E$ . La fonction d'onde vaut la vraie fonction au-delà de  $R_c$  et prend la forme d'une fonction analytique paramétrée à l'intérieur de région du cœur. Le potentiel obtenu pour chaque  $l$  s'écrit :

$$V_{l,local}(r) = -\frac{\hbar}{2m_e} \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{\varphi_l^{ps}(r)} \frac{d^2 \varphi_l^{ps}(r)}{dr^2} \right] \quad (\text{II.23})$$

La forme analytique utilisée par **Kerker** est  $\varphi_l^{ps}(r) = e^{P(r)}$ ,  $r < R_c$ , avec  $P(r)$  décrit par un polynôme de  $4^{ème}$  degré, les coefficients de polynôme sont calculé en assumant la conservation de la norme et qu'en exigeant la suite de la première et la deuxième dérivées pour  $r = R_c$ . **Troullier et Martin [23]** ont étendu la méthode de **Kerker** dans l'optique de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

Les pseudo-fonctions de valence et le pseudo potentiel total, dans la construction des pseudo potentiels ab initio, sont très liés. Il est nécessaire donc de déterminer le pseudo potentiel (non

écrané) correspondant pour chaque moment orbital  $l$ . Dans le cas où le potentiel d'échange-corrélation effectif est une fonction linéaire de la densité, l'équation (22) devient :

$$V_{l,local}(\mathbf{r}) \equiv V_l(\mathbf{r}) + V_{Hartree}([n^{ps}], \mathbf{r}) + V_{xc}([n^{ps}], \mathbf{r}) \quad (\text{II. 24})$$

Où  $n^{ps}$  désigne un pseudo densité électrique construite à partir des pseudo-fonctions d'onde. Ce développement est vrai pour le potentiel de **Hartree**, le fait que  $V_{xc}$  soit une fonctionnelle non linéaire de la densité (et peut être non locale) soulève des difficultés et des ambiguïtés [24,25].

### II.7.3 Correction de Cœur Non-Linéaire (NLCC) :

Puisque la fonctionnelle d'échange-corrélation implique la densité et ses gradients à chaque point, l'opération précédente peut être effectuée en définissant le potentiel effectif d'échange-corrélation sous la forme suivant :

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc} + [V_{xc}([n^{ps} + n^{core}], \mathbf{r}) - V_{xc}([n^{ps}], \mathbf{r})] \quad (\text{II. 25})$$

Le second terme de l'équation présente une correction de cœur (core-correction) qui évolue de manière importante la transférabilité du pseudo potentiel [24]. Mais la variation rapide de la densité de cœur  $n^{core}$  représente un inconvénient dans la méthode des ondes plane. Ce problème peut être surmonté en définissant une densité de cœur partielle plus lisse  $n_{partial}^{core}(\mathbf{r})$  qu'on peut introduire dans (II.24). Sa forme originale a été proposée par Louie, **Froyen** et **Cohen**[24] :

$$n_{partial}^{core}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r}, & r < r_0 \\ n^{core}(\mathbf{r}), & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 26})$$

Où **A** et **B** sont déterminés à  $r = r_0$ , valeur pour laquelle  $n^{core}$  correspond à **1** à **2** fois  $n^{valence}$

Les effets relativistes (couplage spin-orbite, décalage des niveaux dans les éléments lourds,...) peuvent être pris en compte [26,22], mais ils ne donnent lieu la plupart du temps qu'à des corrections mineures [27] qui sont rarement considérés.

### II.7.4 Séparation de Kleinmann-Bylander :

**Kleinmann** et **Bylander** (**KB**) [28] ont proposé la possibilité de construire un opérateur séparable du pseudo potentiel. Leur méthode est fondée sur la séparation totale des termes en  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  dans  $\delta V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , en le considérant sous la forme  $\sum_l f_l(\mathbf{r}) g_l(\mathbf{r}')$ . **KB** ont remplacé les effets du terme semi local  $\delta V_l(\mathbf{r})$  dans (II.21) par une meilleure approximation, utilisant un opérateur séparable  $\delta \hat{V}_{NL}$ , ré représentant ainsi le pseudo potentiel total sous la forme :

$$\hat{V}_{NL} = V_{local} + \sum_{lm} \frac{|\Psi_{lm}^{ps} \delta V_l\rangle \langle \delta V \Psi_{lm}^{ps}|}{\langle \Psi_{lm}^{ps} | \delta V | \Psi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (\text{II. 27})$$

Le second terme de l'équation  $\delta \hat{V}_{NL}(r, r)$ , à l'inverse de celui de (II.20), est totalement non local, dans sa dépendance de  $\theta, \varphi$  et  $r$ .  $\delta \hat{V}_{NL}(r, r)$  agit de la même manière que  $\delta V_l(r)$  sur les états atomiques de référence  $\Psi_{lm}^{ps}$  et présente une excellente approximation dans le cas du solide ou des molécules. L'avantage de la forme séparable reste dans le fait que les éléments de matrice requièrent seulement les produits des opérations de projection,

$$\langle \Psi_i | \delta \hat{V}_{NL} | \Psi_j \rangle = \sum_{lm} \langle \Psi_i | \Psi_{lm}^{ps} \delta V_l \rangle \frac{1}{\langle \Psi_{lm}^{ps} | \delta V | \Psi_{lm}^{ps} \rangle} \langle \delta V_l \Psi_{lm}^{ps} | \Psi_j \rangle \quad (\text{II. 28})$$

A l'inverse des cas semi local ou ils nécessaire de faire une intégrale radiale pour chaque paire de fonctions  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$ . Permettant de réduire considérablement les ressources numériques.

L'avantage pratique qu'apporte la forme de **Kleinman-Bylander** n'est pas sans impacte. Son développement mène une étape supplémentaire qui, dans quelques cas, donnent des résultats non physiques. A l'inverse de la forme semi locale, la forme totalement séparable du pseudo potentiel peut produire la création d'états artificiels dits "fantômes", spécialement dans le cas où  $V_{local}(\mathbf{r})$  est attractif et  $\delta V_l(\mathbf{r})$  est répulsif ou il est possible d'apparaître des états fantômes à faibles énergies. Dans ce cas, des mesures supplémentaires sont à prendre en considération. Plusieurs approches ont été avancées afin d'aboutir à une forme généralisée [15], [29,30] de celle de **Kleinman-Bylande**.

Le théorème de **Hohenberg** et **Kohn**, par conséquent les équations de **Kohn-Sham**, ont été élaborés seulement dans le cas d'un potentiel effectif local, nécessitant de généraliser la

théorie dans le cas du pseudo potentiel non-local. Ce point a été éclairci dans le travail de **Pickett** [25], ainsi que l'expression généralisée de l'énergie totale (**LDA**) appropriée au pseudo potentiel non-local [31,32].

## II.8 Les Bases de Projections :

Pour transformer la fonction d'onde multiélectronique à une forme algébrique, on utilise des différentes méthodes. Ces méthodes sont basées sur le concept des fonctions centrées sur les atomes qui a une signification chimique, ces fonctions sont appelées : orbitales.

### II.8.1 Les Fonctions Gaussiennes :

La définition cartésiennes de ces fonctions **G.T.O** (**Gaussian Type Orbitals**) par :

$$x_{l,a} = V x^l y^m z^n \exp(-a|r^2|) y_{l,m} \quad (\text{II. 29})$$

**a**: représente la largeur de diffusion de la fonction.

**L**: représente la sommation de l, m et n, sert à classer les fonctions par rapport à leur symétrie.

C'est-à-dire : **L=0** pour une fonction sphérique ou de type **s**.

**L=1** pour trois fonctions de type **p**.

**L=2** pour une fonction de type **s** et cinq fonctions de type **d**.

Physiquement, les fonctions les plus proches sont de type **Slater**.

### II.8.2 Les Fonctions de Type Slater :

La définition en coordonnées sphériques des fonctions **S.T.O** (**Slater Type Orbitals**) s'écrit de la forme suivante :

$$x_{n,l,m,\xi} = C r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II. 30})$$

$\xi$ : représente le paramètre de décroissance exponentielle.

$Y_{l,m}$ : Harmonique sphérique de forme complexe, elle est définie par cette équation :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)}{4\pi(l+m)}} P_m^l(\cos\theta) \exp(im\varphi) \quad (\text{II. 31})$$

Avec :

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-x)^{\frac{m}{2}} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} [(x^2-1)^l] \quad (\text{II. 32})$$

A cause de la complexité de la fonction **S.T.O** et elle prend beaucoup de temps dans les calculs, on la remplaçait par une autre fonction nommée gaussiennes contractées, cette dernière est obtenu par une combinaison linéaire de fonctions **G.T.O**, elle définit par l'équation suivante :

$$x_\tau = \sum_{L=1}^A d_{L,\tau} x_{L,a} \quad (\text{II. 33})$$

Avec :

$d_{L,\tau}$ : représente les coefficients choisis pour s'approcher d'une fonction S.T.O.

$x_{L,a}$ : représente les G.T.O.

### II.8.3 Les Ondes Planes :

Dans le cas d'un système périodique, le théorème de **Bloch** est utilisé pour obtenir les fonctions d'ondes multiélectroniques en basant sur la périodicité du système. Cette théorie montre que : si l'hamiltonien est de la forme  $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})$ . (cas de l'équation de **Kohn** et **Sham** de la forme :  $\left\{-\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r))\right\} \Psi_j(k, r) = E_j(k) \Psi_j(k, r)$  ), on peut écrit la fonction d'onde  $\Psi_i$  sous forme d'un produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  par un fonction  $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$  possède la périodicité du système :  $u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{i,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ .

$\vec{k}$ : représente le vecteur d'onde.

**I** : représente l'indice de bande.

$\vec{R}$ : représente le vecteur du réseau direct.

Les conditions de **Born Von Karman** arbitrent les paramètres des vecteurs propres, alors l'équation se la fonction d'onde sera modifie de la façon suivante :

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left( \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \right) \quad (\text{II. 34})$$

$$\mathbf{u}_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \left( \sum_{\vec{g}} C_{\vec{k}+\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \right) \quad (\text{II. 35})$$

$\vec{g}$  : représente un vecteur de réseau réciproque, il est définie par l'équation suivante : (II.50)

$\vec{g}\cdot\vec{R} = 2\pi m$  Ou  $m$  : représente un entier.

## II.9 Quelques exemples de Pseudo Potentiel à Norme Conservée :

### II.9.1 Le Pseudo Potentiel de Troullier Martin :

Pour la région du cœur, le moment orbital  $l$  a un pseudo fonctions d'onde de la forme suivante [34] :

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{II. 36})$$

$$\text{Ou : } P(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} \quad (\text{II.37})$$

Les conditions pour déterminer les coefficients  $C_n$  sont :

1. A l'intérieur de la région de cœur ( $r < r_c$ ), on applique la condition de conservation de la norme :

$$\int (R_l^{ps}(r))^2 dr = \int (R_l(r))^2 dr \quad (\text{II. 38})$$

2. Au point  $r_c$ , selon les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées :

$$\frac{d^n R_l^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (\text{II. 39})$$

- Continuité de la fonction d'onde :

$$R_l^{ps}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = R_l(r_c) \quad (\text{II. 40})$$

$$P(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (\text{II. 41})$$

- La continuité de la première dérivée de la fonction d'onde :

$$\frac{dR_l^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} P'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{ps}(r) + P'(r) R_l^{ps}(r) \quad (\text{II. 42})$$

D'où :

$$P'(r_c) = \frac{dR_l(r_c)}{dr} \frac{1}{R_l^{ps}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (\text{II. 43})$$

- La continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, la forme de l'équation est comme suit :

$$P''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2\frac{l+1}{r_c}P'(r_c) - [P'(r_c)]^2 \quad (\text{II. 44})$$

- La continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction, on obtient l'équation par la dérivation directe de l'expression de  $P''(r_c)$  :

$$P'''(r_c) = 2V'(r_c) + 2\frac{l+1}{r_c^2}P'(r_c) - 2\frac{l+1}{r_c}P'''(r_c) - 2P'(r_c)P''(r_c) \quad (\text{II. 45})$$

$$P''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4\frac{l+1}{r_c^2}P'(r_c) - 2\frac{l+1}{r_c^2}P''(r_c) - 2\frac{l+1}{r_c}P' \quad (\text{II. 46})$$

- La condition  $V''(0) = 0$  qui se transforme à la condition :

$$C_2^2 + C_4(2l+5) = 0 \quad (\text{II. 47})$$

Par conséquence, on peut construire un pseudo potentiel intermédiaire «écrané» qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde par inversement de l'équation de **Schrödinger** radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps} = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_l^{ps}(r)] \quad (\text{II. 48})$$

Le moment orbital  $l$  a un pseudo potentiel, ce dernier est la résultat de soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo potentiel écrané :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps} - V_H\{n^{ps}(r)\} - V_{xc}\{n^{ps}(r)\} \quad (\text{II. 49})$$

Ou  $n^{ps}(r)$  représente une pseudo-densité électronique obtenue à partir des pseudo-fonctions d'onde.

### II.9.2 Le Pseudo Potentiel de Hartwizen Geodecker Hutter :

On définit la partie locale par l'équation suivante [35] :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)\right] \times \left[ C_1 + C_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (\text{II.50})$$

$\operatorname{erf}$ : représente l'erreur fonction.

$Z_{ion}$ : représente la charge ionique du cœur atomique, (la charge total moins la charge de valence).

L'équation de la contribution non locale au pseudo potentiel est la forme :

$$V_l(r, r') = \sum_{l=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-1}^{+l} Y_{l,m}(r) P_l^l(r) h_l^l P_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.51})$$

$Y_{l,m}$ : représente les harmoniques sphériques.

$l$ : représente le moment angulaire.

$P_l^l(r)$  Représente la fonction gaussiens, elle défini par l'équation suivante :

$$P_l^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(l-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4l-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4l-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.52})$$

$r$ : est la fonction gamma.

A l'intérieur de la région de cœur, dans le cas de l'atome et le pseudo atome, pour trouver les paramètres, il faut minimiser la différence entre les valeurs propres et les charges. A propre de pseudo potentiel, il est caractérisé par le calcul direct des paramètres, en utilisant les valeurs propres et les charges calculées en faisant intervenir tous les électrons.

## II.10 Références :

- [1] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.* , 64 , 1045-1097 (1992).
- [2] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohn, *J. Phys. C* 12 , 4409(1979).
- [3] W. E. Pickett, "Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications". *Comput. Phys. Rep.* , 9 , pp 115–198, (1989).
- [4] W. C. Herring, « a new method for calculating wave functions in crystal » , *Phys. Rev.* 57 ( 12 ), p. 1169-1177 (1940).
- [5] F. Bassani, « Energy band structure in silicon crystals by the orthogonalized plane-wave method » , *Phys. Rev.* 2 , p. 263-264 (1957).
- [6] J. Koringa, *Physica*13, 392(1947).
- [7] F. S. Ham, B.Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [8] F. Mezrag, thèse de magister ; univ Mouhamed Boudiaf de M'sila (2003).
- [9] J. C. Phillips, and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.* 116:287, 1959.
- [10] E. Antoncik, "A new formulation of the method of nearly free electrons," *Czech.J.Phys.* 4 :439, 1954.
- [11] E. Antoncik, "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method," *J.Phys. Chem. Solids* 10:314, 1959.
- [12] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43: 1494, 1979.
- [13] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, 1979, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450.
- [14] M. Krauss and W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35:357, 1984.
- [15] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 40: 3652, 1989.

- [16] G. Lüders, "Zum Zusammenhang zwischen S-Matrix und Normierungsintegranden in der Quantenmechanik," *Z. Naturforsch.* 10A:581, 1955.
- [17] J. D. Joannopoulos, T. Starkloff, and M. A. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* 38: 660, 1977.
- [18] T. Starkloff, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16: 5212, 1977.
- [19] A. Redondo, W. A. Goddard III, and T. C. McGill, *Phys. Rev. B* 15: 5038, 1977.
- [20] A. Zunger, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 20, 4082, 1979.
- [21] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 71:4445-4450, 1979.
- [22] G. Kerker, *J. Phys. C* 13: L189, 1980.
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* 26: 4199, 1982.
- [24] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient Pseudopotentials for plane wave calculations," *Phys. Rev. B* 43:1993-2006, 1991.
- [25] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26:1738-1742, 1982
- [26] E. Engel, A. Hock, R. N. Schmid, R. M. Dreizler, and N. Chetty *Phys. Rev. B* 64:125111-125122, 2001.
- [27] W. E. Pickett, "Pseudopotential methods in condensed matter applications," *Computer Physics Reports* 9:115, 1989.
- [28] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 34:2920, 1986.
- [29] L. Kleinmann and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48:1425-1428, 1982.
- [30] X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 44:8503, 1991.
- [31] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 41:5414-5416, 1990.
- [32] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41:7892, 1990.
- [33] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993(1991).

# **Chapitre III**

## **Généralités Sur les alliages a changement de phase GeSbTe**

## Généralités sur les Alliages GeSbTe

### III.1 Introduction :

Le stockage des données a toujours été une composante essentielle de l'informatique. Il a connu de nombreuses évolutions depuis les premières cartes perforées : disques durs inventés au milieu des années 50, bandes magnétiques, mémoires **RAM** (*random access memory*) créées par Intel en 1969 pour équiper son premier microprocesseur, disquettes, disques optiques. Plusieurs éléments montrent que ce secteur connaîtra des évolutions plus ou moins à long terme.

Cette évolution n'est pas sans fin et les techniques d'enregistrements actuels vont rencontrer des limites. Elles peuvent être physique (stabilité des domaines magnétiques à l'échelle nanométrique, diffraction et longueur d'onde pour les techniques optiques) ou (techniques de réalisation d'entrefer magnétique nanométrique, suivi de piste avec des bits d'information de très petite taille). Afin de poursuivre l'augmentation de densité, de nouveaux concepts voient le jour [1-2] et doivent satisfaire une délicate équation capacité, débit, et temps d'accès.

Le caractère non volatile (**NVM**) d'une mémoire est essentiel : il permet d'une part de diminuer considérablement la consommation énergétique de l'appareil (puisque'il n'est pas nécessaire de réécrire en permanence l'information pour ne pas la perdre), et d'autre part de conserver sans alimentation des instructions essentielles au fonctionnement de l'appareil électronique, notamment son allumage. De nombreuses recherches sont donc actuellement l'Électronique menées afin de développer des mémoires qui soient capables de cumuler les avantages des mémoires Flash et des **RAM** actuelles, ce qui pourrait révolutionner l'industrie de l'Électronique.

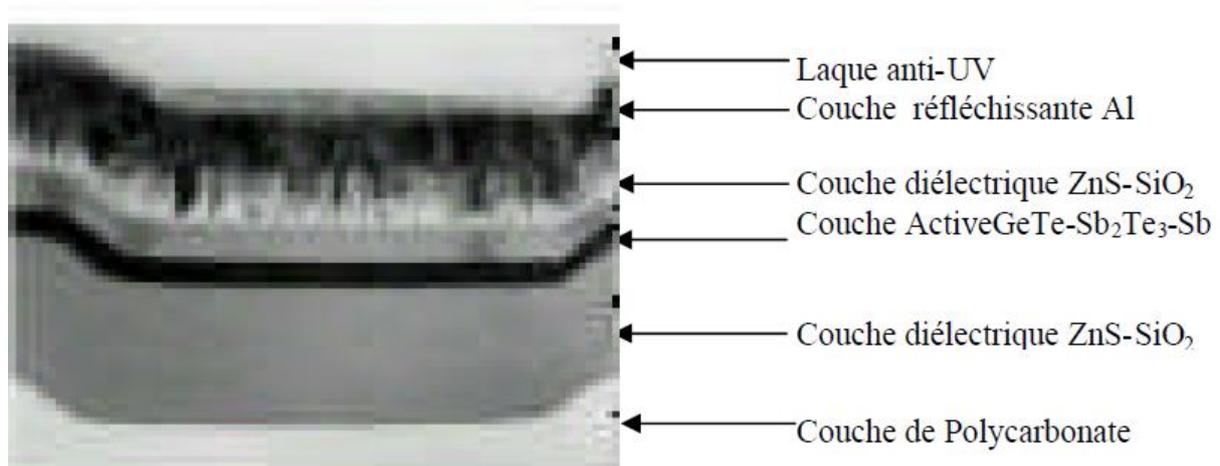
En effet, les technologies de stockage de l'information évoluent et une nouvelle voie de recherche arrive à maturité. Il s'agit d'une technologie basée sur le changement de phase de nouveaux matériaux semi-conducteurs à des échelles nanométriques. Les matériaux de mémoires à changement de phase (**PCM** : *phase change memory*) présentent une importante variation de certaines propriétés physiques lors du passage d'un état vitreux (pas d'ordre atomique à longue distance) à un état cristallin (état organisé) dont le principe de stockage est basé sur la différence de conductivité électrique entre les phases cristallines et vitreux de

matériaux chalcogénures (type **GeSbTe**). L'utilisation de matériaux à changement de phase dans le domaine de la microélectronique n'est pas nouvelle. La technologie **RW** (*ReWritable*) pour les **CD** (*Compact Disk*) et les **DVD** (*Digital Video Disks*) emploie des alliages **GeSbTe**, le principe de ce type de stockage consiste à exploiter la réponse optique contenue dans la composante réfléchie d'un laser focalisé sur une zone de disque. Le paramètre qui définit les valeurs du bit correspondent à l'état vitreux « transparent » et à l'état cristallin « opaque ».

## III.2 Applications :

### III.2.1 Les Disque Optiques Réinscriptibles :

Le cas des **CD-RW** est spécial à la différence du **CD-R** pour lequel l'information, une fois gravée, est définitive, le **CD-RW** permet quant à lui des réécritures (1000 au moins). Cette différence s'explique à l'échelle microscopique, dans la composition de ce **CD**. Ce n'est pas comme dans le **CD-R** un colorant organique qui va noircir à la chaleur du laser, mais une couche cristalline (composée de **germanium-antimoine-tellure**) qui va changer d'état physique lors du processus d'écriture ou d'effacement [3] (ce processus sera détaillé dans la suite). Cette couche est comprise entre deux couches diélectriques limitant l'altération de la très fragile couche réfléchissante par des décharges d'électricité statique ou par la chaleur.

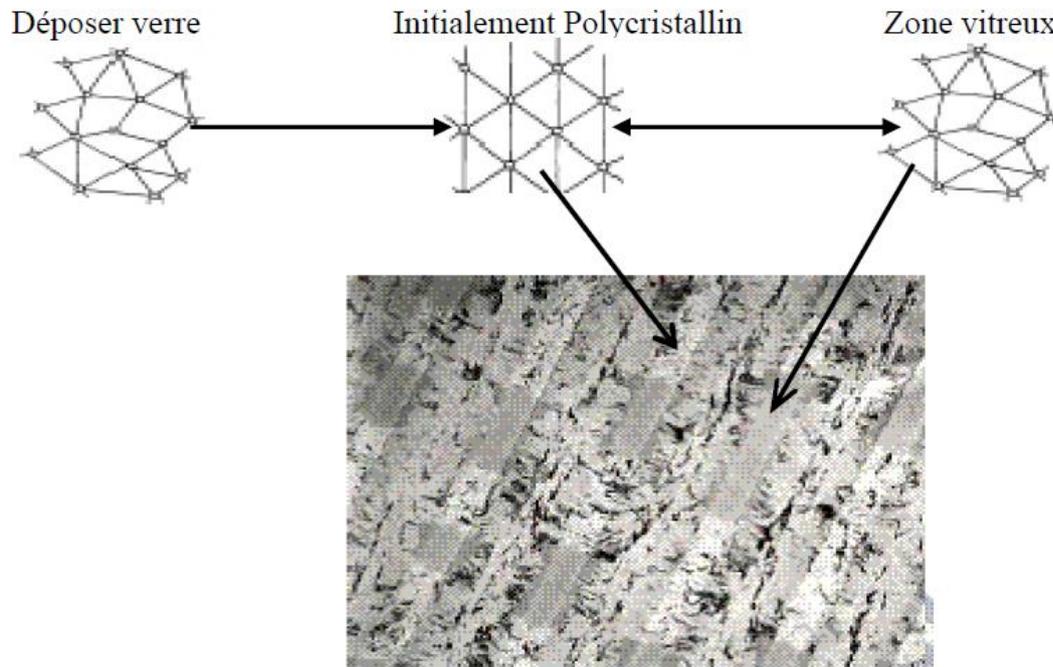


**Figure III.1** Photographie MET d'une coupe transversale de **CD-RW** [4]

#### III.2.1.1 La gravure :

Dans le **CD-RW**, le système d'écriture reste le même, le laser va créer des zones moins réfléchives. Pour cela il utilise les propriétés de la couche cristalline. En effet celle-ci réagit différemment selon la température qu'elle reçoit. Pour inscrire des informations sur un **CD-RW**, la couche cristalline est chauffée jusqu'à 600°C, subit un refroidissement rapide, afin que les atomes ne se réorganisent pas en cristaux, c'est l'état vitreux, dont le pouvoir réflecteur est très inférieur à celui de la couche cristalline. Cette trempe rapide est obtenue grâce à une couche métallique qui joue le rôle d'un puits thermique de vitesse de

refroidissement de  $3.4^{\circ}\text{K/ns}$  [5]. La couche est opaque, et l'information est inscrite. (FigureIII.2)



**FigureIII.2:** Ecriture et l'effacement de **CD-RW**

Mais un **CD-RW** est réinscriptible donc la réécriture directe consiste simplement à enregistrer une nouvelle information à un endroit qui avait déjà été enregistré et ce sans effacement préalable de la première information. Pour cela le matériau doit posséder deux propriétés primordiales. Premièrement, la transition doit être extrêmement rapide, la structure des matériaux effaçables par le changement de phase est facile à transformer dans les deux sens [6] au moyen d'impulsion d'une durée de 50 nanosecondes. (Figure III.3)

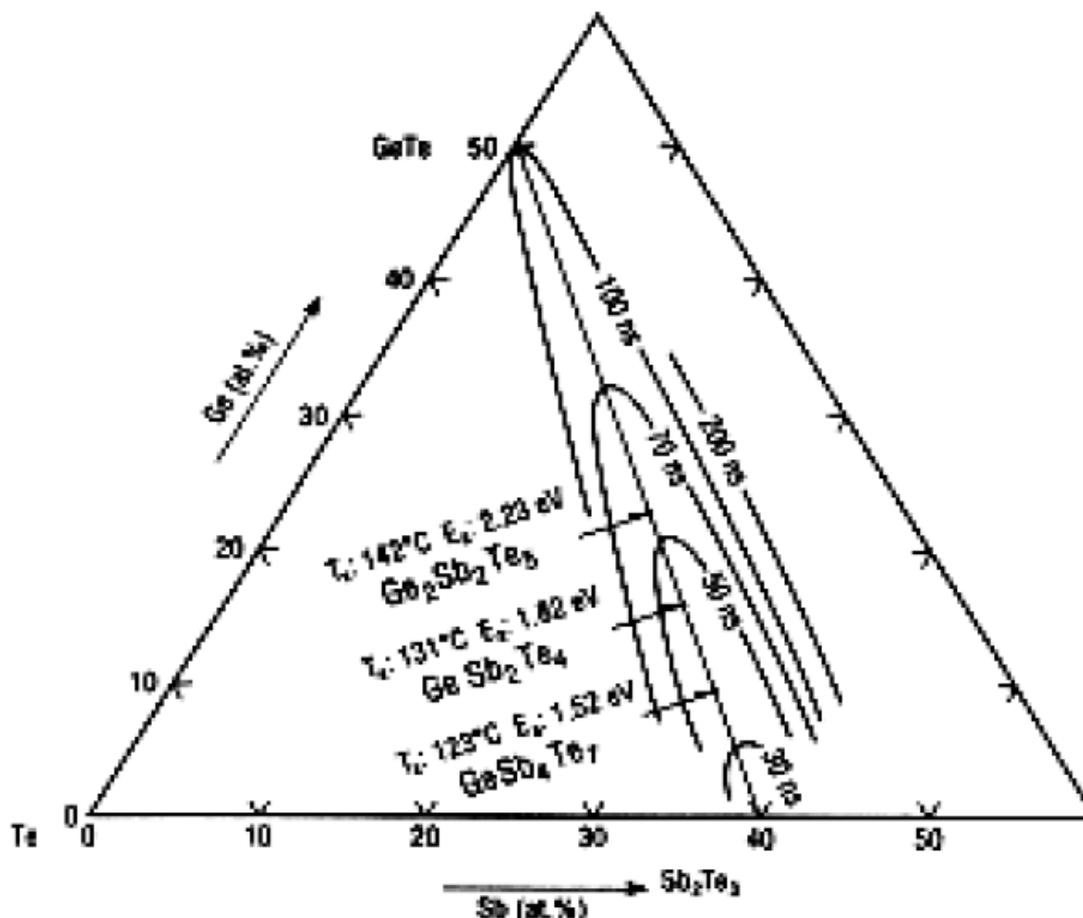


Figure III.3: Transition cristalline d'une couche mince de **GeSbTe** par laser de 8Mw [7].

Deuxièmement, l'énergie émise par le rayon laser pour conduire à l'état amorphe ou l'état cristallin, doit être absorbée de la même façon par le matériau à changement de phase, qu'il soit dans l'un ou l'autre de ses deux états structuraux. Si le matériau possède ces propriétés, lors d'un refroidissement progressif de 600°C à 200°C, les atomes se réorganisent en cristaux, la couche est transparente et la lumière peut la traverser : le **CD-RW** est alors à nouveau vierge [8-9].

Les deux couches diélectriques encadrant la couche d'inscription permettent de protéger la couche de réflexion, très fragile, de la chaleur. En effet, à 600°C, la couche de réflexion se détériore et peut endommager le polycarbonate, les couches diélectriques permettent donc de limiter la propagation de la chaleur et ainsi de protéger la couche d'enregistrement à changement de phase ainsi que la couche de réflexion.

### III.2.1.2 La Lecture :

Le principe du dispositif de lecture d'un disque optique est représenté sur la (figure III.4). ce dispositif est constitué d'un laser à **AlGaAs** ( $\lambda = 780\text{nm}$ ). Les **DVD** utilisent des diodes à **AlGaInP** émettant à ( $\lambda = 650\text{ nm}$ ), la nouvelle génération **HD-DVD** par un laser bleu **GaN** ( $\lambda = 410\text{ nm}$ ) [10], dont le faisceau traverse un collimateur puis un séparateur, le faisceau passe ensuite dans un prisme de polarisation constitué de deux prismes avant d'être focalisé sur le disque. Le laser est focalisé sur le disque suivant la spirale, après avoir passé la couche de polycarbonate. Avec l'action de la plaque quarte d'onde, le faisceau réfléchi par le disque sera polarisé parallèlement à la surface et sera réfléchi à  $90^\circ$  par le prisme.

Il atteindra ensuite la photodiode en passant dans une lentille cylindrique qui permet la focalisation dans le détecteur. Le signal renvoyé par le laser est épuré pour être transcrit en code binaire (0 ou 1) [11] comme le décrit le schéma (figure III.4).

Lorsque le signal réfléchi change, la valeur binaire est 1. Lorsque la réflexion est constante, la valeur est 0. Les zones amorphosés par le rayon laser (*mark*) ont des tailles variables mais normalisées : 3T à 11T. L'unité T est égale à 231,4 ns pour  $0.277\text{ }\mu\text{m}$ . Un pit est synonyme de mark de 4T donnera trois valeurs de 0 (l'occurrence des valeurs 0 est de  $nT-1$ ) d'où l'information est contenue dans l'intensité du faisceau réfléchi [12].

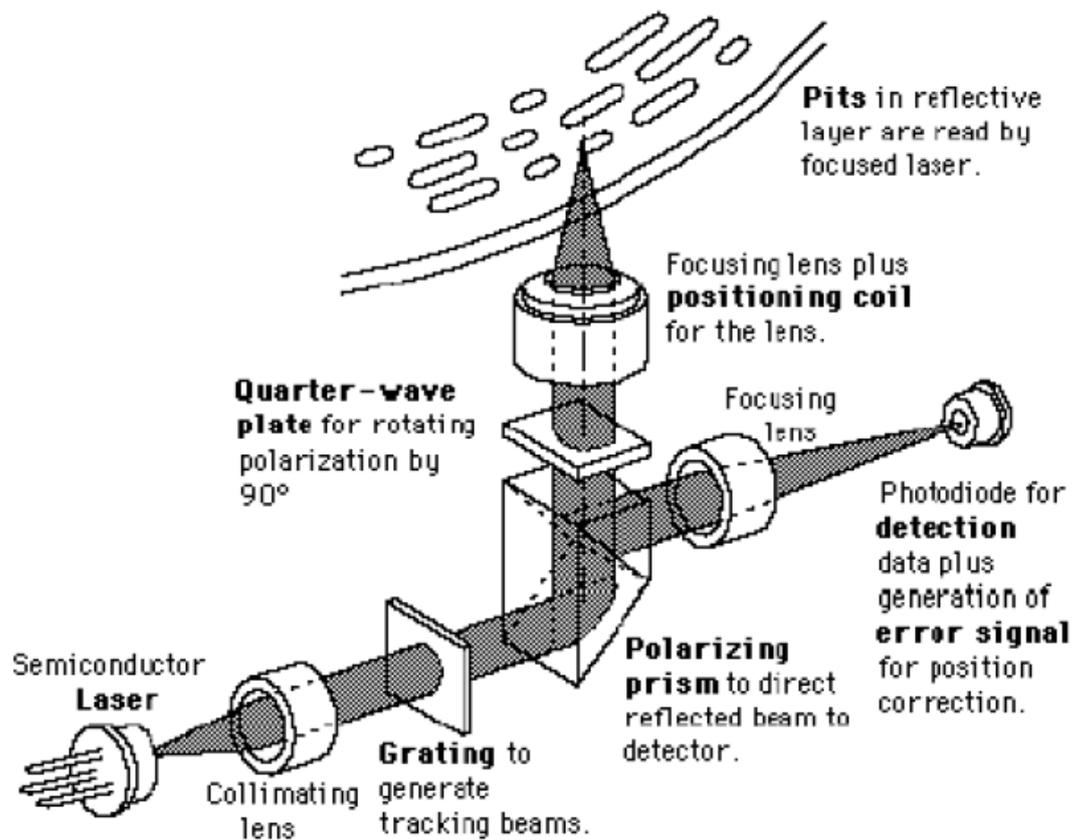


Figure III.4 : Principe de dispositif de lecture optique [13-14]

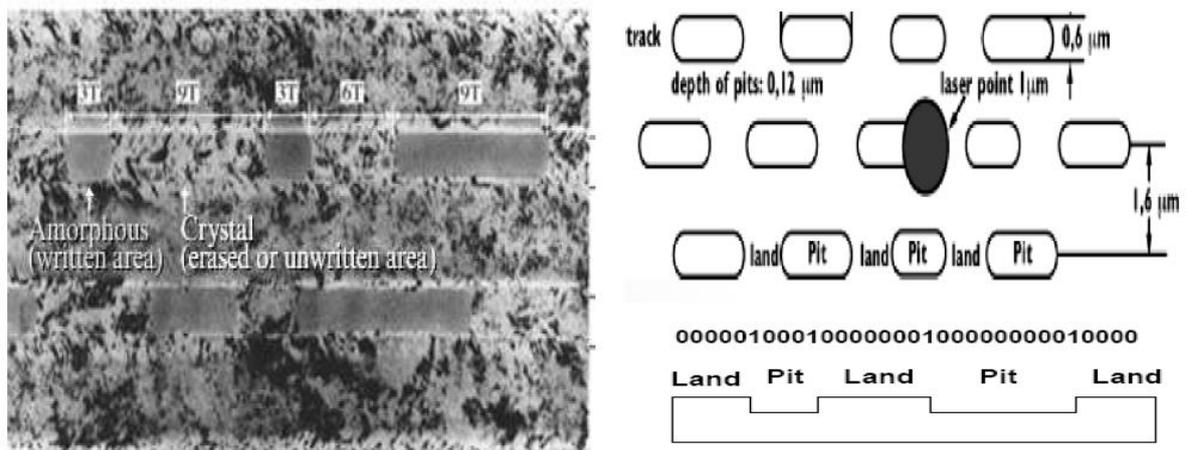


Figure III.5 : le code binaire correspond à un changement de flexion.

### III.2.2 PC-RAM :

Une application semblable est proposée avec le stockage haute densité sous micropointes, l'énergie est alors apportée par une impulsion électrique grâce à un réseau de micropointes du type de celle d'un microscope à force atomique (AFM), et la lecture de l'état du matériau utilise la variation de résistance. Les innovations les plus récentes tendent à vouloir utiliser les propriétés des matériaux à changement de phase pour des applications de systèmes cognitifs qui seront sensés imiter le comportement synaptique des neurones du cerveau humain [15]. Enfin, dans les mémoires **PC-RAM** non volatiles, un volume micronique ou submicronique de matériau est encapsulé entre deux électrodes permettant d'appliquer les impulsions d'écriture, d'effacement, et de lecture [16-17].

**Intel** et **Ovonyx** ont publié dès 2001 [16,17] des résultats communs concernant la fabrication de mémoires **PC-RAM** appelées aussi **OUM** (*Ovonic Unified Memory*), et en particulier d'un démonstrateur de 4 Mb en 180 nm, un enjeu pour le développement de mémoires **OUM** est de diminuer la taille du design afin d'obtenir des mémoires plus denses. On peut se demander jusqu'à quel point deux cellules mémoires peuvent être proches sans que l'état de l'une n'influence celui de l'autre. **Ovonyx**, avance que ceci ne devrait pas poser trop de problèmes car en diminuant la taille des cellules, la chaleur nécessaire l'écriture d'un bit de donnée diminuera aussi, et donc le profil thermique restera globalement identique.

Ces **PC-RAM** sont en phase de pré production chez **Samsung**, Intel échantillonné dès 2007 des composants de 128 Mb en technologie 90 nm idem pour **Numonyx** en 2008 à voir sur la **figure III.6**.

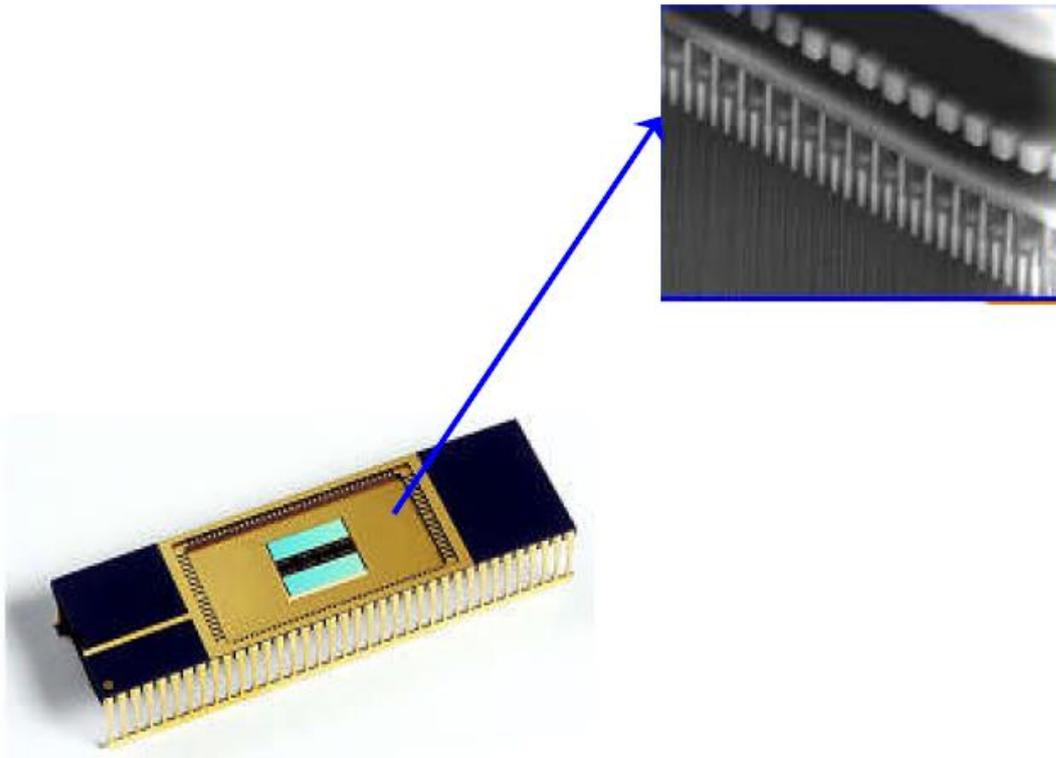


Figure III.6 Samsung 512 Mbit PCM en technologie 90 nm.

### III.2.2.1 Ecriture et l'effacement des données PCRAM :

Le principe de fonctionnement des mémoires **PC-RAM** repose donc sur la transition verre-cristal d'un matériau à changement de phase (**GeSbTe**) placé en sandwich entre deux contacts électriques. Chacun de ces contacts appartient généralement à un conducteur, et le matériau à changement de phase se trouve à la croisée entre deux conducteurs qui sont sensiblement perpendiculaires. Une mémoire comporte plusieurs éléments de mémoire ainsi formés. Dans ce type de mémoire, le signal de lecture résulte de la différence de résistivité électrique entre les deux phases verre, cristal. L'écriture correspond à l'étape de la transformation de phase cristal-verre se fait de manière thermique et électrique pour le point mémoire considéré, Il faut alors appliquer un courant de l'ordre de quelques centaines de micro-ampères ( $\mu\text{A}$ ) qui chauffe le point mémoire au-dessus de sa température de fusion ( $\sim 600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) entre les électrodes, qui encapsulent le matériau à changement de phase, pendant un temps très court (de l'ordre de quelque nanosecondes), pour générer un

échauffement du matériau à changement de phase par effet Joule ( voir figure III.7), la coupure de l'impulsion électrique provoque une trempe rapide qui conduit à la phase vitreuse du matériau à changement de phase (état fortement résistant ou non- conducteur). Cette mémoire à accès aléatoire est bien plus rapide que les Flash (écriture en moins de 100 ns) et nécessite des tensions d'écriture bien plus faibles (~1-2 V).

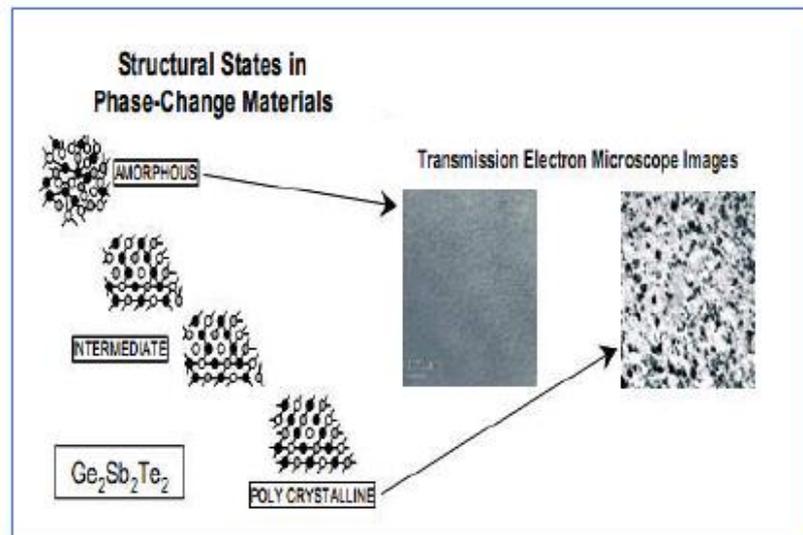
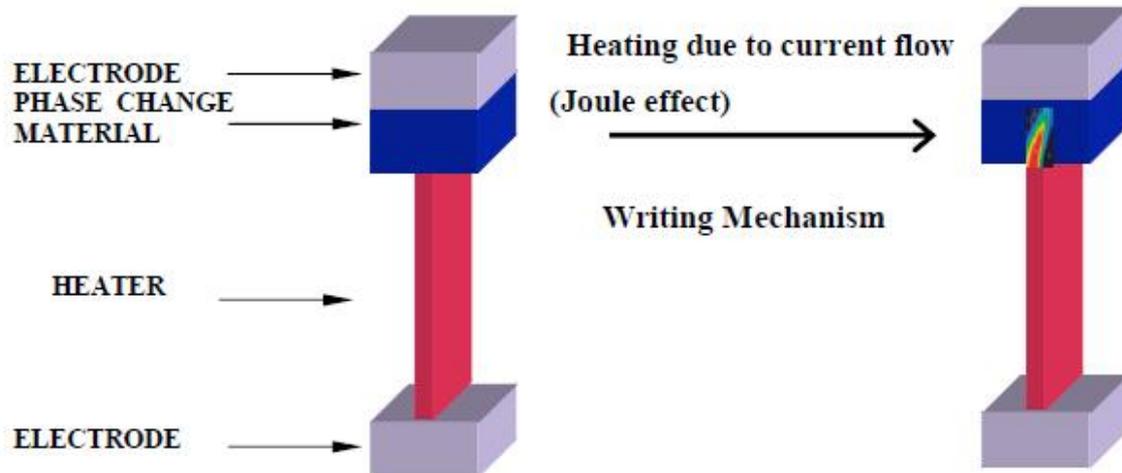
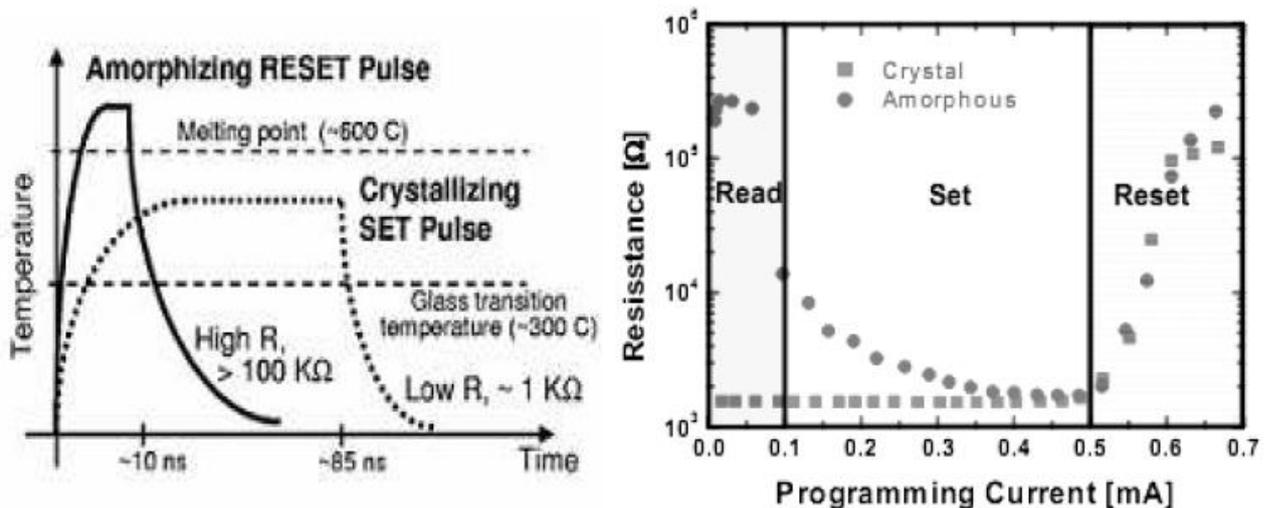


Figure III.7 Principe d'écriture dans la mémoire PCRAM [18]

l'effacement correspond au retour à l'état initial c'est à dire à la transformation de phase verre- cristal pour le point mémoire considéré. Il faut pour cela appliquer une impulsion de plus faible intensité entre les électrodes qui encapsulent le matériau à changement de phase, pendant un temps de l'ordre de dizaine de nanosecondes avec un palier de tension de faible valeur, pour échauffer le matériau à changement de phase par effet Joule. Lorsque la

température au sein du matériau à changement de phase dépasse la température de cristallisation, qui est d'environ 150°C pour la composition GeSbTe. Cette impulsion provoque la cristallisation du matériau à changement de phase (état faiblement résistant ou conducteur) Ceci est représenté sur la figure III.8 .



**Figure III.8** La caractérisation de lecture, écriture et l'effacement des données dans le PCRAM [19].

### III.2.2.2 La lecture PCRAM :

La phase vitreuse du matériau chalcogénure est semi-conductrice et présente donc une forte résistivité électrique, alors que la phase cristalline est semi-métallique et présente donc une faible résistivité électrique. Le procédé de lecture consiste donc à utiliser une impulsion de faible tension pendant un temps quelconque, simplement pour lire la résistance du point mémoire. Si cette résistance est forte, le point est amorphe et l'on a affaire à un bit 0, alors que si la résistance est faible, le point est cristallisé et l'on a affaire à un bit 1. Cette lecture est d'autant plus facile que le contraste de résistivité électrique entre la phase amorphe et la phase cristalline est très grand (2 à 3 ordres de grandeurs, comme indiqué sur la figure III.9).

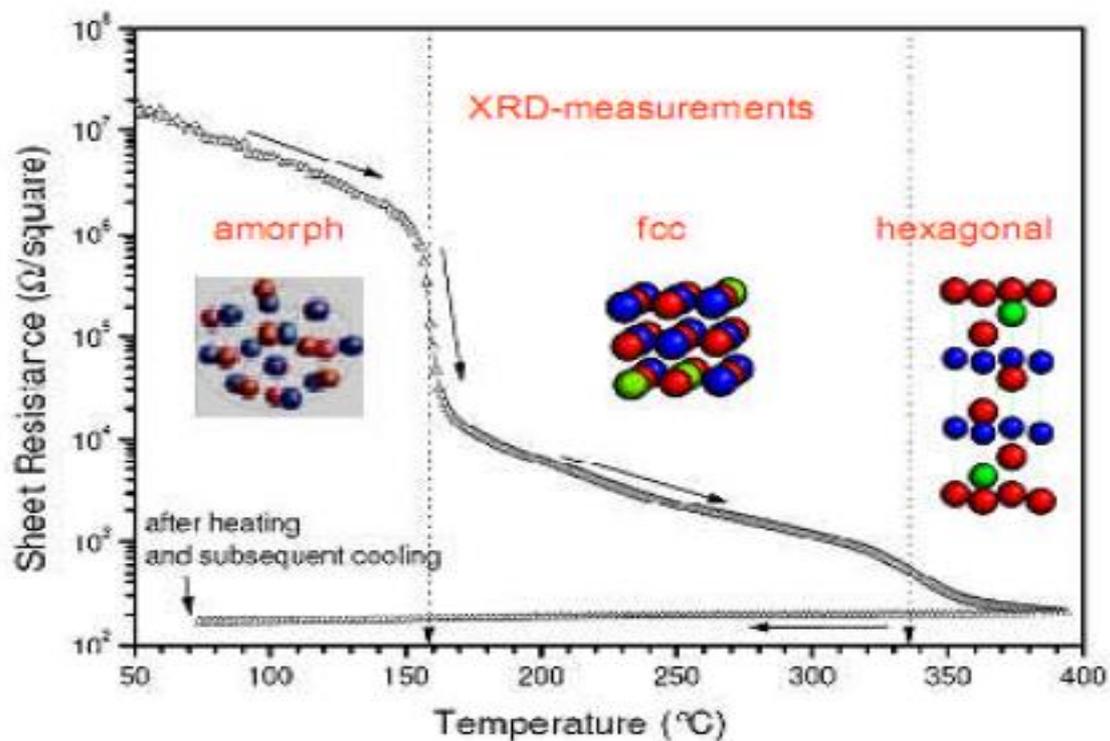


Figure II.9: Principe de la lecture des données dans les PCRAM.

La facilité de lecture des mémoires **PC-RAM** est tout à fait intéressante, surtout si on la compare les mémoires magnétiques **MRAM**. Sur cette même figure, nous voyons également une chute très importante de la résistivité de l'amorphe sur les 50 premiers degrés à partir de la température ambiante, ce qui est une caractéristique remarquable de cette phase amorphe. Le point d'inflexion de la courbe marque la transformation amorphe -cristal fcc, donc indique la température de cristallisation.

### III.3. Les mémoires :

Les mémoires commercialisées actuellement sont divisées en deux branches, toutes deux basées sur la technologie **CMOS** (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*), et sont présentées dans la figure III.10 [20]. Les mémoires dites **volatiles** portent ce nom car les informations stockées durant le fonctionnement sont perdues lors de l'arrêt de l'alimentation électrique contrairement aux mémoires **non-volatiles** qui permettent de conserver les données. L'avantage majeur des mémoires volatiles est leur temps de programmation très

court (1 à 10 ns) alors que celui des mémoires non-volatiles est beaucoup plus long (de la microseconde à la milliseconde).

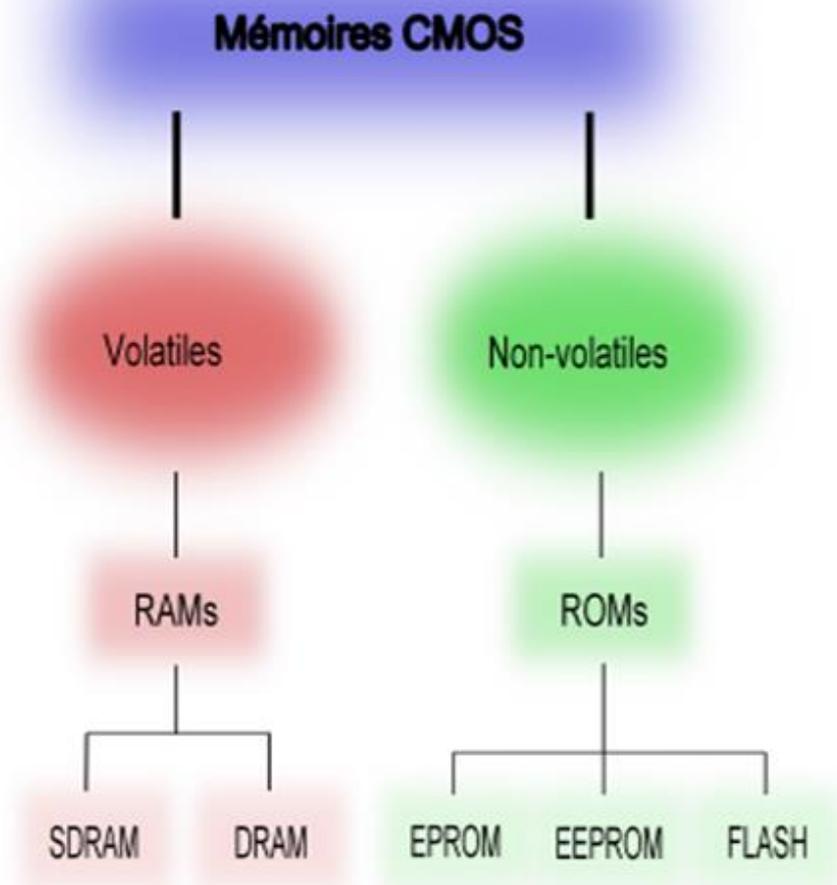


Figure III.10 : Schéma des principales familles de mémoires actuelles [20].

### III.3.1 Les mémoires volatiles :

Les mémoires volatiles sont, pour la plupart, des mémoires à accès aléatoires **RAM** (*Random Access Memories*), aussi appelées mémoires vives. Elles sont désignées par l'acronyme **RAM** car elles permettent un accès à n'importe quel endroit et dans n'importe quel ordre contrairement à une **mémoire** à accès séquentiel où les données sont lues dans un ordre prédéfini (dans une bande magnétique par exemple). Il existe deux grandes familles de mémoires volatiles **RAM**. La mémoire **SRAM** (*Static RAM*) et le mémoire **DRAM** (*Dynamic RAM*).

### III.3.2 Les mémoires non-volatiles :

Les mémoires non-volatiles sont aussi appelées mémoires mortes ou **ROM** (*Read Only Memories*) en opposition aux mémoires **RAM**. Le terme **ROM** peut prêter à confusion car il désigne à la fois l'ensemble des mémoires non-volatiles ainsi qu'une mémoire spécifique qui ne peut être ni programmée ni effacée par l'utilisateur. Les mémoires Flash, qui constituent l'essentiel du marché des mémoires non-volatiles, sont des mémoires effaçables et reprogrammables qui permettent d'accéder aux données n'importe où. C'est pourquoi le terme **NVRAM** (*Non-Volatile RAM*) peut aussi être rencontré pour les mémoires non-volatiles.

La volatilité des mémoires a toujours été un problème important et les recherches technologiques menées pour le résoudre ont conduit, au fur et à mesure, de mémoires mortes figées à des mémoires programmables, puis reprogrammable.

#### III.3.2.1 Les mémoires non-volatiles prometteuses

Le domaine des mémoires est aujourd'hui en quête d'une mémoire dite \_ idéale \_. Celle-ci combinerait différentes caractéristiques dont les plus importantes sont listées ci-dessous :

- ✓ Un caractère non-volatile.
- ✓ Un temps d'accès très rapide.
- ✓ Un temps de rétention élevé.
- ✓ Une cyclabilité importante.
- ✓ Une faible consommation électrique.
- ✓ Une tenue aux hautes températures (pour les mémoires embarquées).
- ✓ Une grande capacité (densité d'intégration importante).
- ✓ Une immunité aux bruits.
- ✓ Une compatibilité avec l'architecture **CMOS**.

### III.4. La mémoire à changement de phase

#### III.4.1 Historique sur les mémoires à changement de phase :

Le phénomène de changement de phase a donc été découvert dans les années **1950** à la suite des travaux menés par **Stanford Ovshinsky** [21]. Les premières études réalisées se concentraient sur de fines couches à base d'oxyde de tantale présentant des commutations réversibles entre un état conducteur et un état très résistif. Dans les années 1960, **Stanford Ovshinsky** s'est intéressé aux matériaux chalcogénures, éléments de la colonne **VI** du tableau périodique de **Mendeleïev** (figure III.11), connus pour présenter de grandes différences de propriétés optiques et électriques entre leurs phases amorphe et cristalline ainsi qu'une relative facilité à s'amorphiser. Suite à ses travaux sur les alliages à base de tellure (Te) et notamment le composé binaire  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$  dopé avec des éléments comme l'antimoine (Sb), le soufre (S) ou le phosphore (P), il réalise la première mémoire à changement de phase capable de commuter à partir d'un certain seuil électrique [22].

Cependant, les vitesses de cristallisation obtenues sont de l'ordre de la microseconde et l'utilisation du phénomène de changement de phase ne va pas se révéler bénéfique à cette époque. La recherche sur les changements de phase des matériaux chalcogénures s'est ensuite poursuivie essentiellement au Japon en utilisant des impulsions laser.

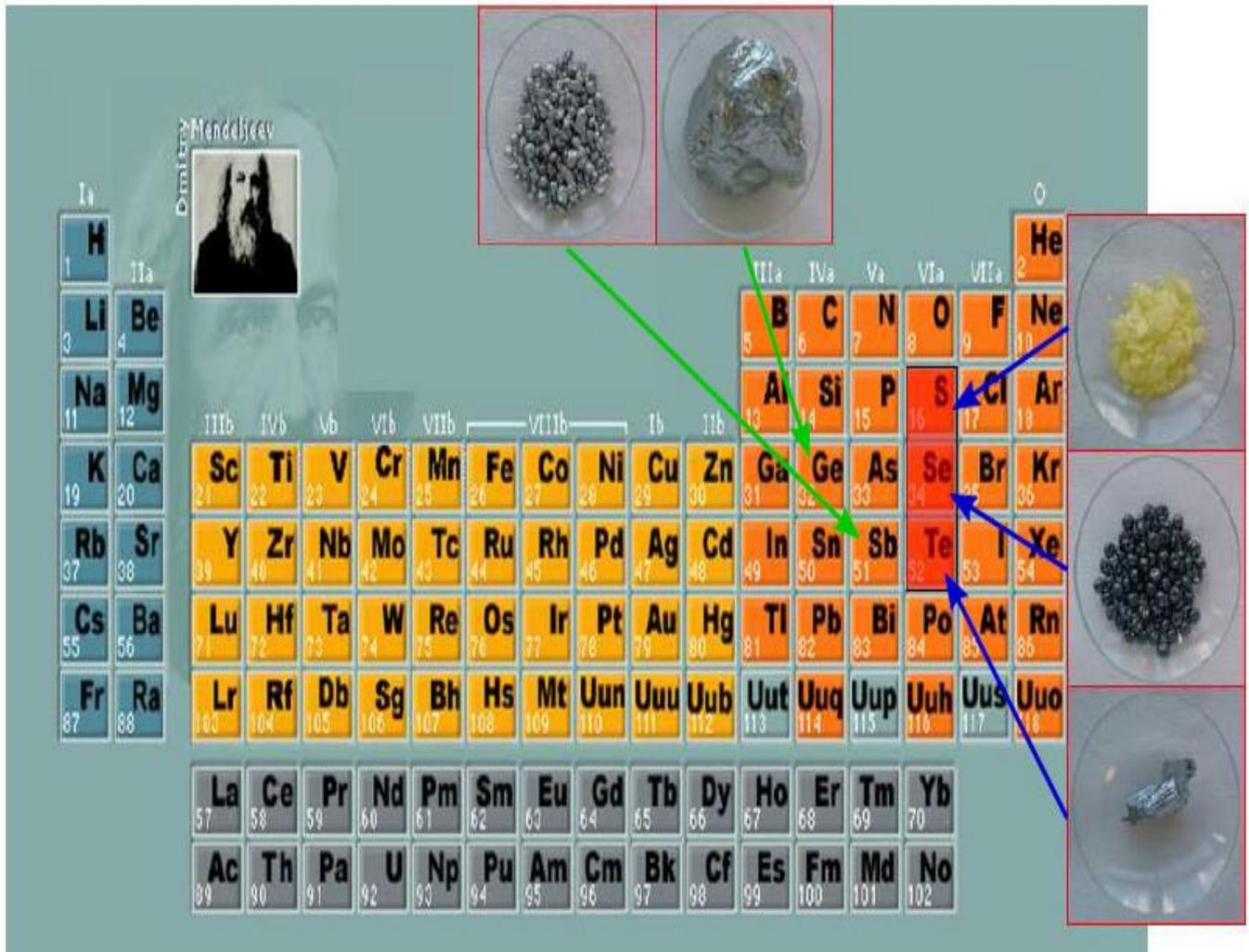


Figure III.11 : Tableau périodique de Mendeleïev. Les chalcogénures sont les éléments de la colonne VI.

### III.5 L'alliage à changement de phase Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>

Le matériau **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>** est issu des recherches menées à la fin des années 80 dans le domaine du disque optique sur le système **GeSbTe** pour des applications **CD** (*Compact Disc*) et **DVD** (*Digital Versatile Disc*) réinscriptibles (RW, *ReWriteable*). En effet, les matériaux issus du système **GeSbTe** possèdent les propriétés nécessaires à la réalisation de mémoires à changement de phase, c'est-à-dire :

- ❖ Une cristallisation rapide.
- ❖ Une phase amorphe métastable à température ambiante.
- ❖ Une énergie d'activation suffisamment élevée pour assurer la stabilité de la phase amorphe à des températures supérieures à la température ambiante.
- ❖ Une grande différence de réflectivité entre états cristallin et amorphe perdurant lors des cycles écriture/effacement.

#### III.5.1 Procédé de déposition :

La mise en œuvre du **GST** dans les mémoires se fait en compartimentant l'alliage dans des cellules de faibles dimensions (de l'ordre de la dizaine de nanomètres). On utilise pour cela des techniques de déposition assez diverses : la pulvérisation cathodique, l'**ALD** [23] ou le **CVD** et plus particulièrement les procédés **MOCVD** et **PECVD** [24, 25]. Parmi ces procédés, la pulvérisation cathodique est idéale pour obtenir des dépôts amorphes sur des surfaces planes. Cependant, la mise en œuvre des **PRAM** (*Parameter Random Acces*) nécessite de compartimenter l'alliage. Ainsi, pour le dépôt du **GST** sur des géométries complexes, on lui préfère l'**ALD** ou le **MOCVD** permettant de réaliser des dépôts de **GST** cristallins. De plus, ces techniques permettent de contrôler plus aisément la stœchiométrie du dépôt [26].

#### III.5.2 Structures du Matériau Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> :

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins' Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau.

Le matériau **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>** peut exister sous deux formes cristallines différentes

- 1- La structure cubique **CFC** (type **NaCl**)
- 2- La structure hexagonale compact **hcp**.
- 3- La structure monoclinique.

la température de transition entre les différentes structures est donnée dans le tableau suivant:

<b>Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub></b>	<b>Température</b>	<b>Réf</b>
<b>Amorphe-CFC</b>	<b>130°C</b>	<b>[27]</b>
<b>CFC-Hcp</b>	<b>300°C</b>	<b>[27]</b>
<b>Hcp-Monoclinique</b>	<b>350°C</b>	<b>/</b>

**Tableau III.1** : La température de transition entre les différentes structures du matériau **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>**

### III.5.2.1 La Structure Cubique de face centrée :

Dans la structure cubique **CFC** Les atomes de Tellure constituent le réseau *cf* (site **(4a)**), tandis que les atomes d'antimoine et de germanium alternent avec des espaces vacants (site **(4b)**) l'occupation des sites octaédriques ces espaces vacants permettent ainsi d'insérer les éléments en vue de doper l'alliage. Le paramètre de maille d'un tel réseau est 6,02 Å [28, 29, 30]. Cette phase cristalline est cependant métastable (voire figure III.12).

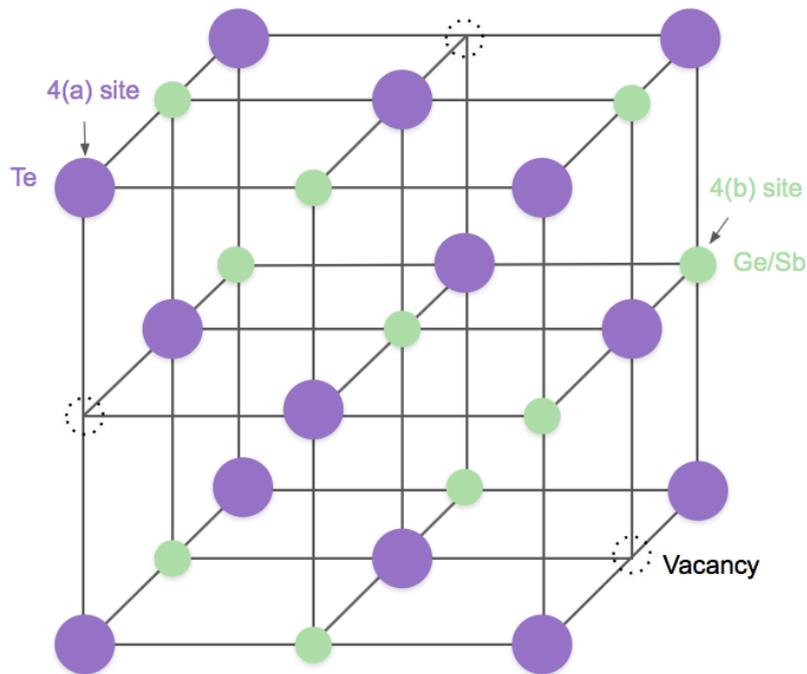


Figure III.12 : Maille élémentaires des phases métastables du **CFC-GST** type NaCl [31].

### III.5.2.2 La Structure Hexagonale compacte:

La phase cristalline stable est un système hexagonal compact, aussi la transition *cfc/hcp* se produit-elle aux alentours de 350°C (voir figure III.13). Les paramètres de maille  $c$  et  $a$  de ce système sont respectivement de 16,96 et 4,22 Å et ce sont les atomes de tellure qui commandent la structure hexagonale [32].

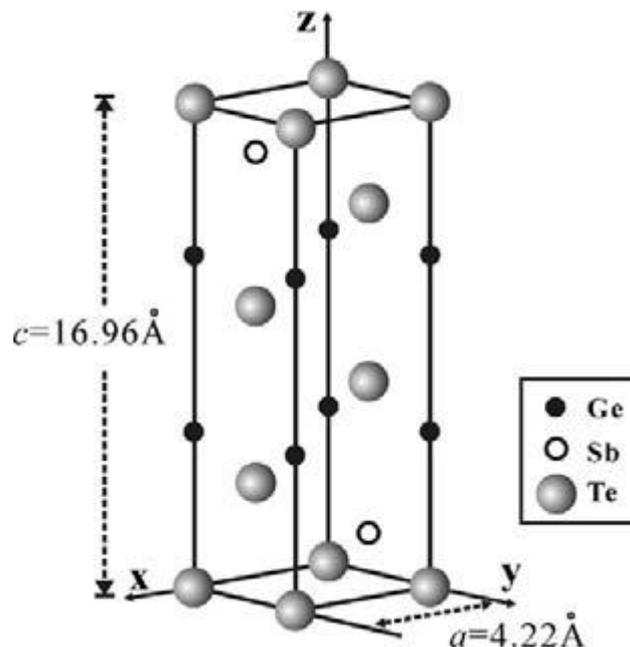


Figure III.13 Maille élémentaires des phases stable du **Hcp-GST** [33].

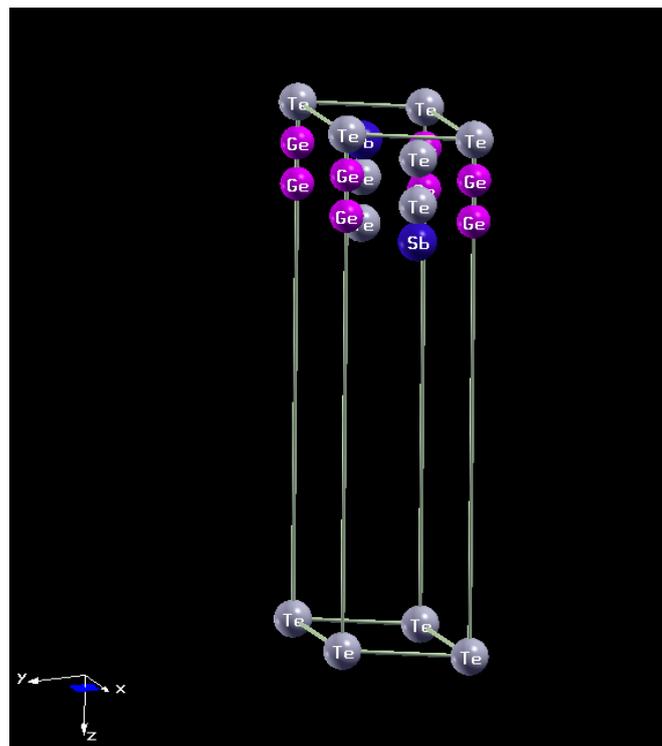
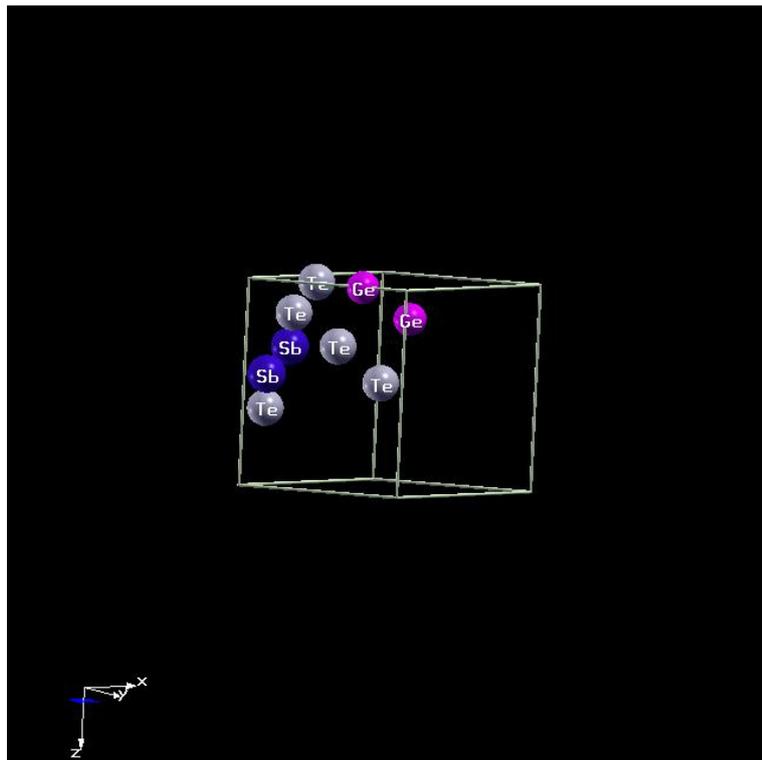


Figure III.14 : La Structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

### III.5.2.3 La Structure Monoclinique:

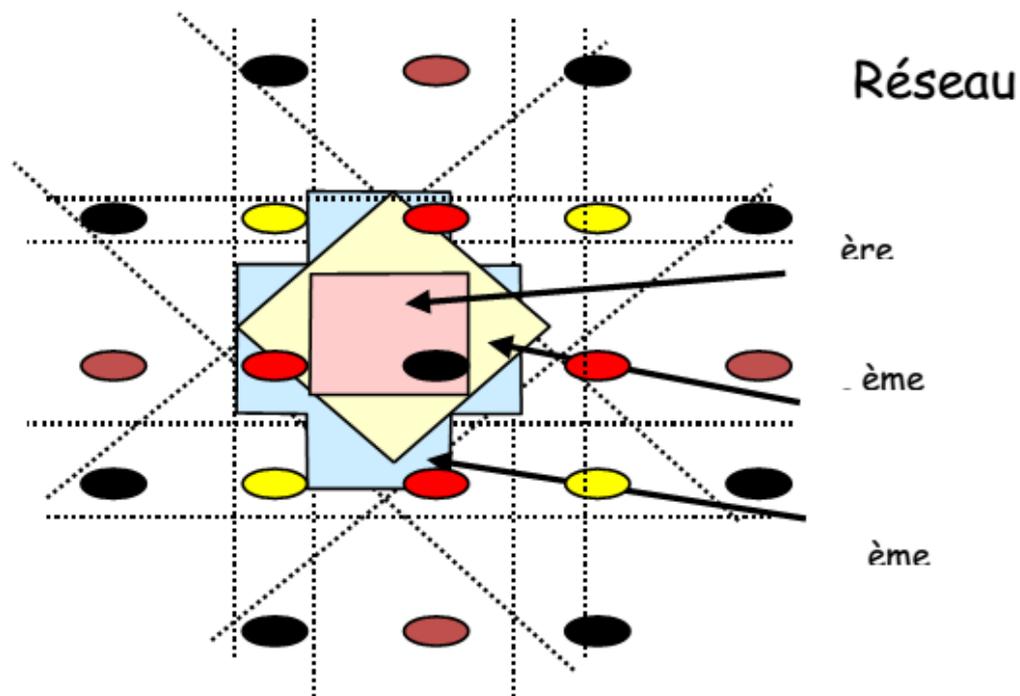
La phase cristalline stable est un système hexagonal compact, aussi la transition *hcp/monoclinique* se produit-elle aux alentours de 350°C (voir figure III.15). Les paramètres de maille  $a$   $b$  et  $c$  de ce système sont respectivement de 7,495, 7,490 et 9,672 Å



**Figure III.15** : La Structure Monoclinique de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>

### III.6. Zone de Brillouin

La cellule de Wigner-Seitz est la première maille primitive dans le réseau direct qui pave tout l'espace. Pour la construire, on part d'un point du réseau [34, 35] et on joint ce point à ses plus proches voisins par un segment; les plans médiateurs de ces segments définissent un polyèdre qui est appelé cellule de Wigner-Seitz. A deux dimensions, la cellule de Wigner Seitz est un polygone, un carré pour le réseau carré, un hexagone pour le réseau triangulaire (figure III.16).



**Figure III.16:** Construction de Wigner-Seitz à deux dimensions.

Le nombre de faces définit le nombre de premiers voisins, c'est pourquoi on appelle parfois la cellule W-S "polyèdre de coordination".

La première zone de Brillouin, par définition est la maille équivalente de la maille W-S dans le réseau réciproque. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde  $k$  dans cette maille primitive de l'espace réciproque. À l'intérieur de cette zone, les bandes sont continuées tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur  $k$  où se produisent les diffractions de Bragg. Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est

impératif d'intégrer sur les points  $k$  dans la zone de Brillouin. Pour une fonction  $f_i(k)$  où  $i$  définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$f_i = \frac{1}{N_i} \sum_k f_i(k) = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^2} \int_{ZB} f_i(k) dk \quad (III.1)$$

Avec  $\Omega_{cell}$  est le volume de la maille primitive dans l'espace réel  $\frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^2}$  le volume de la zone de Brillouin. Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points  $k$ . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points, on citera à titre d'exemple **Baldereschi [36]** et **Chadi et Kohen [37]**.

### III.6.1-Zone de Brillouin de type cubique de face centrée [38] :

Les vecteurs primitifs du réseau direct son :

$$a_1 = \frac{a}{2} (1,1,1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2} (-1,1,1)$$

$$a_3 = \frac{a}{2} (-1, -1,1)$$

Tandis que les vecteurs de réseau réciproques sont:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} (1.0.1)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} (-1.0.1)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a} (0. -1.1)$$

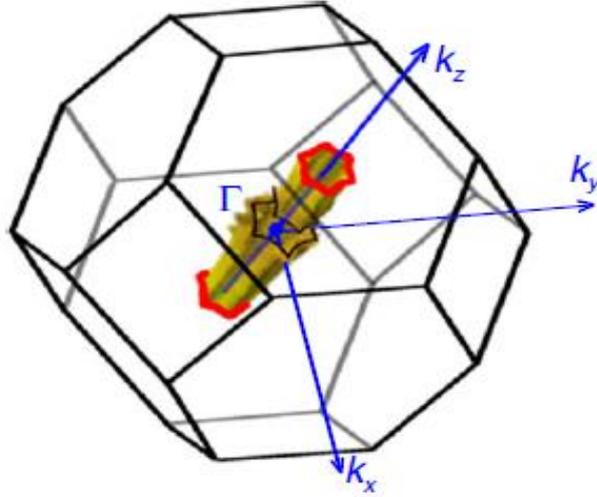


Figure. III.17: Première Zone de Brillouin du réseau CFC [39].

### III.6.2-Zone de Brillouin de type Hexagonale [38] :

Les vecteurs primitifs du réseau direct son :

$$a_1 = a (1,0,0)$$

$$a_2 = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$$

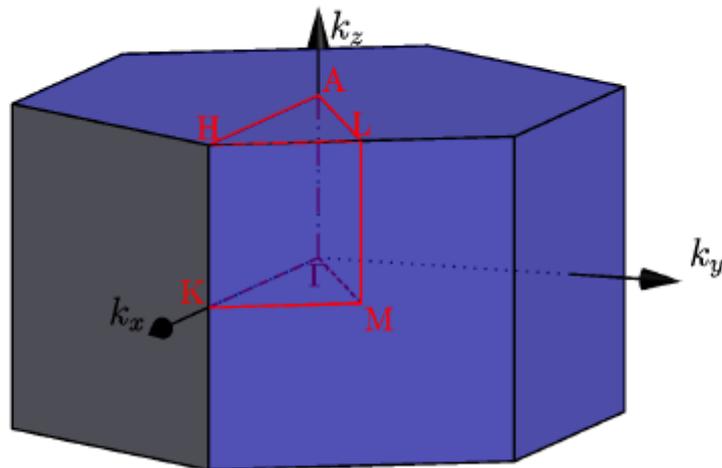
$$a_3 = a \left(0,0,\frac{a}{c}\right)$$

Tandis que les vecteurs de réseau réciproques sont:

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

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a} \left(0,0,\frac{a}{c}\right)$$



**Figure III.18** Première Zone de Brillouin du réseau Hexagonal [38]

### III.6.3 Zone de Brillouin de type monoclinique [38]

Les vecteurs primitifs du réseau direct son :

$$a_1 = a (1.0.0)$$

$$a_2 = a \left( \frac{b}{a} \cos\gamma, \frac{b}{a} \sin\gamma, 0 \right)$$

$$a_3 = a \left( 0.0, \frac{c}{a} \right)$$

tandis que les vecteurs de réseau réciproques sont:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} \left( 1, \frac{\cos\gamma}{\sin\gamma}, 0 \right)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \frac{a}{b \sin\gamma}, 0 \right)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a} \left( 1.0, \frac{a}{c} \right)$$

La zone Brillouin c'est:

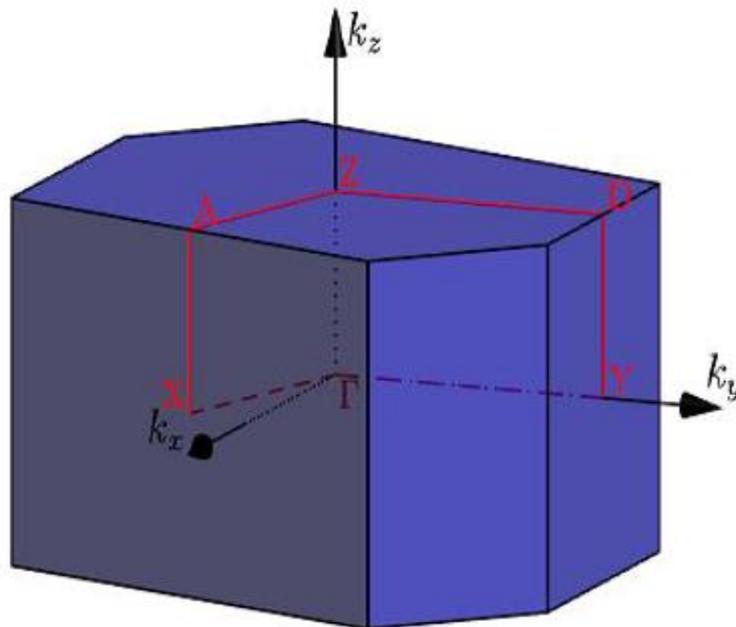


Figure III.19 : Première Zone de Brillouin du réseau monoclinique

### III.7 Références

- [1] H. Fritzsche, 14th Internat. Symposium on Non-Oxide Glasses, Florida 2004, Lecture [2] B. Hyot, L. Poupinet, P. Desre, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 803 HH3.3.1 (2004).
- [3] Panasonic Catalog, "Multifunction rewritable optical disk" LF-7110 (1990).
- [4] T. Ohta, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 3, No. 3, September 2001.
- [5] T. Ohta, K. Inoue, S. Furukawa, T. Akiyama, M. Uchida, S. Nakamura, "Cooling rate and the amorphous mark length of the phase-change optical disk" Electro. & Commun. Technical Research Meeting Rep. CPM89-84(1989).
- [6] J. Gonzalez-Hernandez, B. S. Chao, S. R. Ovshinsky, D. Pawlik et P. Gasiorowski, Crystallization Studies, Applied Physics Communications, 11(4), 557-581 (1992).
- [7] N. Yamada and E. Ohno and K. Nishiuchi and N. Akahira, J. Applied Physics. 69 (5) 2849 (1991).
- [8] H. Mathieu, Physique des semiconducteur et Composants pour l'électronique, DUNOD 5eme édition, Avril 2001, p 792.

- [9] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao :Proc . Int.Symp.Optical Memory, 1987, Jpn J. Applied Physics.26 (1987) Suppl. 26-4, p 61.
- [10] K. Unchino, K. Takada , T. Ohna, H. Yoshida and Y. Kobayashi, J.Applied Physics. Vol. 32 part 1 No. 11B, November (1993) p p, 5354-5360.
- [11] M. Ichinose, T. Ishida, Y. Takagi, M. Ito, S. Ohara, I. Satoh, Y. Okazaki and R.Imanaka J.Applied Physics.Vol.32part 1 No. 11B ,November (1993)p p, 5320-5323
- [12] N.Miyaga,Y.Gotoh,E.Ohno,K.Nishiuchi and N.Akahira, J.Applied Physics.Vol.32part 1 No. 11B, November (1993)p p, 5324-5328.
- [13] S. Fujimoto, K. Ikeda, T. Taguchi, H. Hasegawa, H. Kobori, H. Satoh, T. Sugaya, T. Kobayashi and K. Suzuki, J. Applied Physics.Vol.32part 1 No. 11B , November (1993)p p, 5317-5319.
- [14] H. Satoh, T. Taguchi, K. Shimura and T. Sugaya, Proc.SPIE 1663 (1992)p, 288.
- [15] Ovshinsky “The Ovonic cognitive computer : a new paradigm”, EPCOS 2004, Bolzers, Liechtenstein, 4 au 7 septembre 2004.
- [16] L. P. Gill, « Ovonic Unified Memory : a high performance for stand alone memory and embedded application », présentation IEEE 2002 (international solid state circuits conference) du 4 au 6 février 2002.
- [17] L. Lai, « OUM : a 180 nm non volatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications », présentation IEDM 2001 (international electron devices meeting), décembre 2001, Washington.
- [18] Cho et al , IEEE J, Solid State Circuits, vol, 40,p.293,2005.
- [19] G. Wicker, S. Tyson, T. Lowrey, R. Pugh, « non-volatile, high density, high performance phase change memory” SPIE, vol 3891, p. 2 à 9, oct 1999.
- [20] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti. Introduction to \_ash memory. Proceedings of the IEEE, 91(4) :489\_502, 2003.
- [21] R. Stanford . Ovshinsky. Electrical control device and process (ovitron), 1959.
- [22] R. Stanford, Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. Physical Review Letters, 21(20) :1450, November 1968.
- [23] A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag\_Pr0.7Ca0.3MnO3 interface. Applied Physics Letters, 83(5) :957, 2003.

- [24] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura. Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide schottky junction SrRuO<sub>3</sub>/SrTi<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 86(1) :012107, 2005.
- [25] J. G. Simmons and R. R. Verderber. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 301(1464) :77\_102, October 1967.
- [26] M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, and M. J. Sánchez. Nonvolatile memory with multilevel switching : A basic model. *Physical Review Letters*, 92(17) :178302, April 2004.
- [27] T. Kato, K. Tanaka, Electronic properties of amorphous and crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 7340.
- [28] W. K. Njoroge. Phase Change Optical Recording - Preparation and X-ray Characterization of GeSbTe and AgInSbTe films. PhD thesis, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 200.
- [29] N. Yamada and T. Matsunaga. Structure of laser-crystallized ge<sub>2</sub>sb<sub>2</sub>+xte<sub>5</sub> sputtered thin films for use in optical memory. *Journal of Applied Physics*, 88 :7020, 2000.
- [30] Y. Park, J. Lee, M. Youm, Y. Kim, and H. Lee. Crystal structure and atomic arrangement of the metastable ge<sub>2</sub>sb<sub>2</sub>te<sub>5</sub> thin film deposited on sio<sub>2</sub>/si substrates by sputtering method. *Journal of Applied Physics*, 97 :093506, 2005.
- [31] Guo, P., Sarangan, A. M., & Agha, I. (2019). A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators. *Applied sciences*, 9(3), 530.
- [32] Y. Park, J. Lee, and Y. Kim. A transmission electronmicroscopy study on the atomic arrangement and grain growth of hexagonal structured ge<sub>2</sub>sb<sub>2</sub>te<sub>5</sub>. *Applied Surface Science*, 253 :714–719, 2006.
- [33] Schick, V. (2011). *Caractérisation d'une mémoire à changement de phase: mesure de propriétés thermiques de couches minces à haute température* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- [34] J. Buergerm. The precessionmethod. Wiley, New-York (1964).
- [35] J. Jacques Rousseau and A. Gbaud. *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*. Dunod, Paris (2007).
- [36] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*23: 5048, (1981).
- [37] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*13: 5188, (1976).
- [38] Points inside the Brillouin zone Notes by Andrea Dal Corso (SISSA-Trieste).

[39] J. Kellner, G. Bihlmayer, M. Liebmann, S. Otto, C. Pauly, J. E. Boschker, .. & Morgenstern, M. (2018). Mapping the band structure of GeSbTe phase change alloys around the Fermi level. *Communications Physics*, 1(1), 1-11.

# Chapitre IV

## Résultats et Discussion

## Résultats et Discussions

### IV.1 Introduction

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés structurales et électronique et la simulation joue un rôle important dans la détermination de ces Propriétés

Les propriétés structurales et électroniques du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées expérimentalement par **T. Kato** et **K. Tanaka** en utilisant une pulvérisation cathodique magnétron, un film déposé a été confirmé comme étant amorphe par mesure de diffraction des rayons **X**. Les phases cubique et hexagonale ont été obtenues par chauffage de films déposés pendant 15 min à 200C et à 340C, les températures étant choisies parmi les résultats électriques des rayons X. [1]. L'étude expérimentale a été aussi faite par Z. Ting et al en utilisant **DRX** et **DSC** [2] et par **B. Qiao** et al en utilisant la spectroscopie photoélectrique à rayons X (**XPS**) et la calorimétrie à balayage différentiel (**DSC**) [3].

Les propriétés optiques du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées expérimentalement par **M. Xu** et al en utilisant **DRX** et théoriquement en utilisant la **DFT** [4]. Elles ont été étudiées aussi par **J. H. Kim** et **M. R. Kim** expérimentalement [5] et par F. Yang en utilisant la simulation et **ab-initio Vienna** code [6].

Les propriétés thermiques du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées expérimentalement par **V. SCHICK** et les mesures sont réalisées par thermo-réfectomètre en temps résolu. L'estimation des propriétés thermiques a été faite en utilisant un modèle basé sur la loi de **Fourier** [7].

Les propriétés électroniques, optiques et thermiques du chalcogénure hexagonal et de type NaCl de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées par **T. Tsafack** et al à partir des calculs du premier principe en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et la méthode des ondes planes implémentée dans le code **Quantum espresso** [8]

Les propriétés thermoélectriques du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées par **S. H. Kang** et al. La structure cristalline des couches minces a été examinée par diffraction des rayons **X**, l'épaisseur correcte des échantillons recuits à différentes températures a été mesurée en utilisant la spectroscopie électronique à balayage (**MEB**), la rugosité des films recuits a été mesurée par microscopie à force atomique (**AFM**) [9]. **M. Kumar** et al ont aussi étudié expérimentalement ces propriétés par la pulvérisation cathodique magnétron **DC** [10].

Les propriétés diélectriques du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ont été étudiées expérimentalement par **E. Prokhorov** et al en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron **DC** à partir d'une cible composite selon la diffraction des rayons **X** [11].

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques obtenues pour le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

## IV.2 Détails et Technique de travail :

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basés sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes (**PP-PW**), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [12,13] implémentée dans le code **Quantum Espresso** (**QE**) [14] qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux.

Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (**GGA**) [15,16] paramétrée par **Perdew, Burke et Enzerhof** [17,18]. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par **Hartwigsen-Goedecker-Hutter** [19]. L'énergie potentielle d'interaction entre d'une part les électrons du coeur et les noyaux et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potential de type ultra-soft. Les orbitales du **Ge** ( $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2 4p^2$ ), **Sb** ( $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$ ) **Te** ( $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$ ) sont traités comme des électrons de valence.

## IV.3 Propriétés Structurales du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ :

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre du composé ternaire; à savoir le paramètre du réseau (**a**), le module de compressibilité (**B**) et de sa dérivée (**B'**). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de

l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage des paramètres d'équilibre et qui sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de **Murnaghan [20, 21]** donnée par paramètre expérimental

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{BV}{B'(B'-1)} \right] \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

$E_0$ : c'est l'énergie.

$B$ : c'est le module de compressibilité.

$B'$  La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression respectivement.

$V_0$ : le volume d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est donnée par relation qui suit:

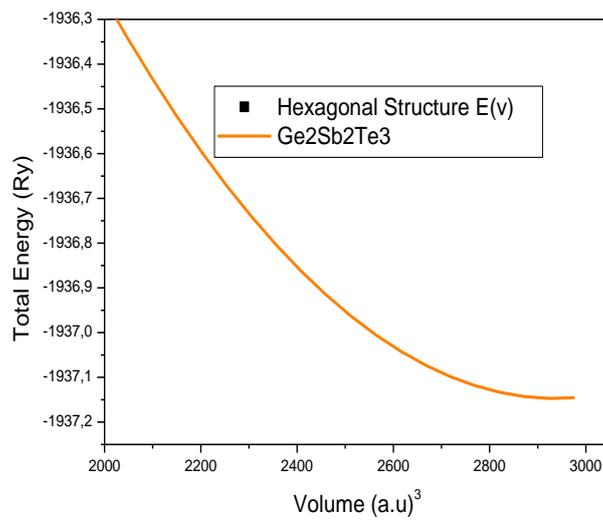
$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV.3})$$

Le volume d'équilibre est donné par relation qui suit:

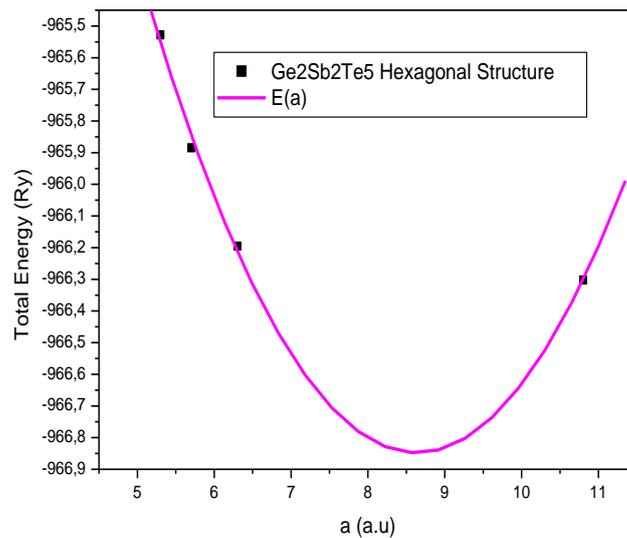
$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV.4})$$

### IV.3.1. La Structure Hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ :

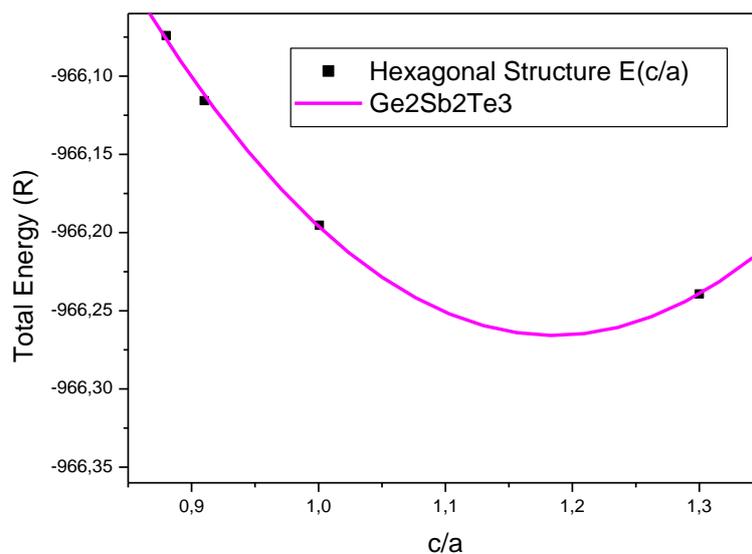
La figure IV.1 montre la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Hexagonale pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau  $a$  (Fig. IV.2), la variation de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$  (Fig. IV. 3). a partir des quelles on peut obtenir les grandeurs à l'équilibre ( $V_0, a_0, b_0$  et  $C_0$ ) calculées par la méthode des ondes et qui sont résumées dans le tableau IV.1 ci-dessous.



**Fig. IV. 1 :** L'énergie Totale en fonction du volume de la structure Hexagonale de **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**



**Fig. IV. 2 :** L'énergie Totale en fonction du paramètre du réseau *a* de la structure Hexagonale de **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>**



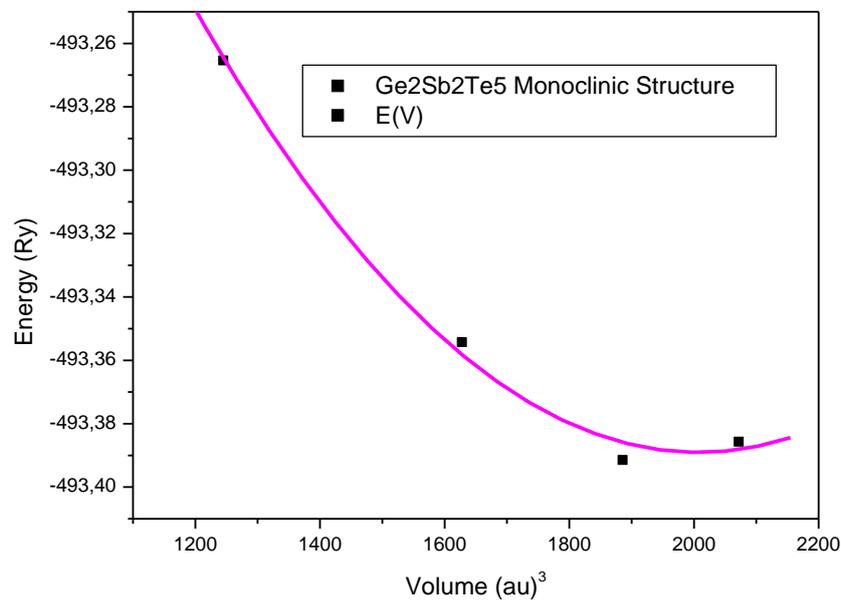
**Fig. IV. 3 :** L'énergie Totale en fonction du rapport  $c/a$  de la structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$

**Tableau IV.1 :** Les paramètres des réseaux ( $V_0, a_0, b_0$  et  $c_0$ ) en ( $\text{Å}$ ), le groupe d'espace et le Volume ( $\text{Å}^3$ ) de la structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

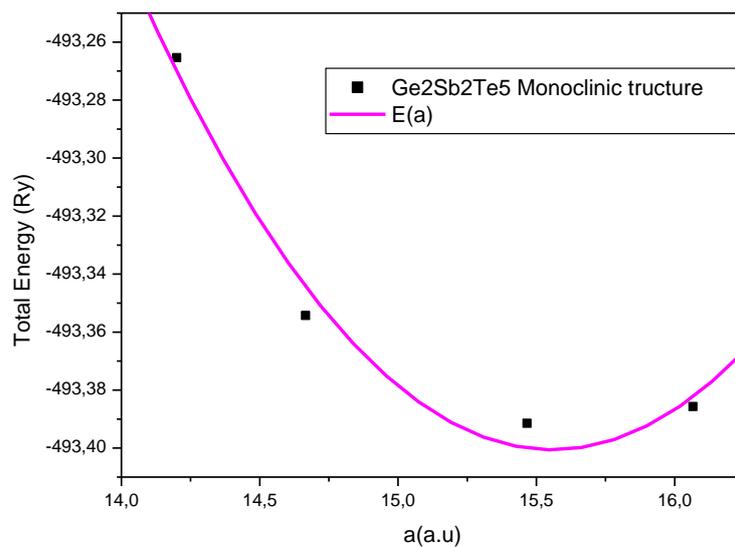
Structure Hexagonale	Space Group	$a_0$ (a/u)	$b_0$	$c_0$	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	$V_0$
Expérimental	<b>P3m1</b>	$4,20^{21}$	$4,20^{21}$	$17, 2^{21}$	/	/	/	290.443
Valeurs calculées (QE)		4.255	4.255	17.80	/	/	/	
Autres Calculs (Vasp)		$4.265^{22}$	$4.26^{22}$	$17.999^{22}$	/	/	/	

### IV.3.2. La Structure Monoclinique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ :

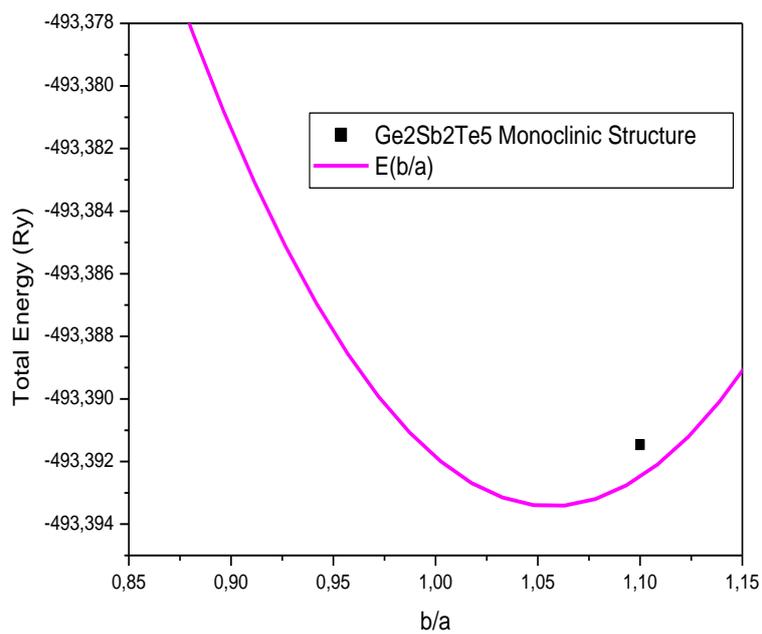
La figure IV.4 montre la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Monoclinique pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau a (Fig. IV.5), la variation de l'énergie en fonction du rapport b/a (Fig. IV.6) et du rapport c/a (Fig. IV.7). a partir desquelles on peut obtenir les grandeurs à l'équilibre ( $V_0, a_0, b_0$  et  $c_0$ ) calculées par la méthode des ondes et qui sont résumées dans le tableau IV.2 ci-dessous



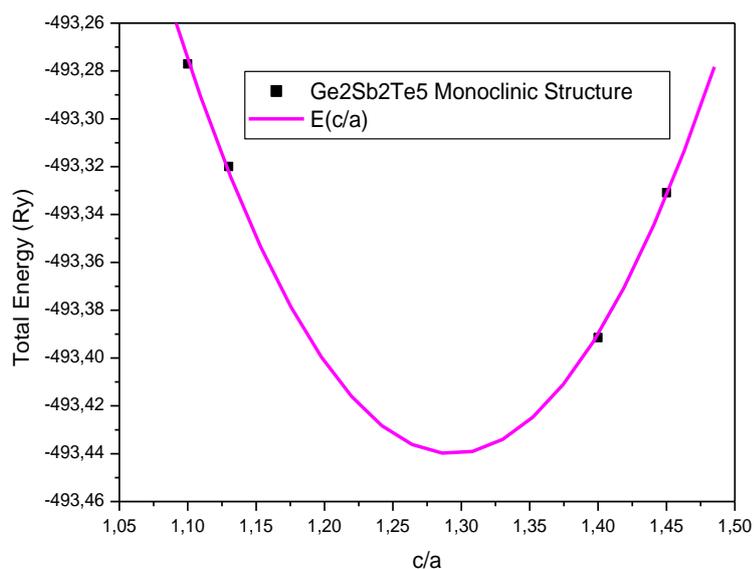
**Fig. IV. 4 :** L'énergie Totale en fonction du volume de la structure Monoclinique de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



**Fig. IV. 5 :** L'énergie Totale en fonction du paramètre du réseau  $a$  de la structure Monoclinique de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



**Fig. IV. 6 :** L'énergie Totale en fonction du rapport  $b/a$  de la structure Monoclinique de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



**Fig. IV. 7 :** L'énergie Totale en fonction du rapport  $c/a$  de la structure Monoclinique de **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>**

**Tableau IV.2 :** Les paramètres des réseaux ( $V_0$ ,  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$ ) en ( $\text{Å}$ ), le groupe d'espace et le Volume ( $\text{Å}^3$ ) de la structure Monoclinique de **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>**.

Structure Monoclinique	Space Group	$a_0$ (a/u)	$b_0$	$c_0$	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	$V_0$
Expérimental	<b>Cm</b>	/	/	/	/	/	/	291.843
Valeurs calculées (QE)		7.495	7.63	9.850	/	/	/	
Autres Calculs (Vasp)		7.495 <sup>33</sup>	7.495 <sup>23</sup>	9.672 <sup>23</sup>	/	/	/	

## IV.4 Propriétés Electroniques:

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

**Tableau IV.3 :** Configuration électronique des 3 éléments chimiques

Elément chimique		Famille d'élément	configuration électronique	
32	Ge	Germanium	Métalloïde	[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$
51	Sb	Antimoine	Métalloïde	[Kr] $4d^{10}5s^25p^3$
52	Te	Tellure	Métalloïde	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$

### IV.4.1 Densité d'états Totale et Densités d'Etats Partielles du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ :

Pour savoir la nature des liaisons chimique dans le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et les transitions électroniques qui peuvent avoir lieu, nous avons calculé la densité d'état totale des matériaux  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . La variation de la densité totale TDOS par rapport a l'énergie indique que le matériau a un caractère semi-conducteur à cause de l'énergie de gap qui se trouve dans la zone de gamma.

Pour comprendre en détail la densité totale, nous avons calculé aussi les densités d'états partielles **PDOS** de chaque élément constituant le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . La densité d'état totale du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  est donnée dans la figure IV-8 et les densités d'états partielles sont données dans les figures **IV-9**, **IV-10**, **IV-11**.

Les chalcogenides possèdent d'excellentes propriétés de transport électrique en raison de leur dimensionnement en 3 dimensions, en particulier **GST**, c'est un réseau conducteur d'orbitales hybrides 4P-Ge, 4d-Sb et orbitales 4d-Te dans la bande de valence supérieure. En conséquence, les matériaux GST peuvent être un matériau potentiel de phonon-verre-électron-cristal. Maintenant, Cependant, peu de choses ont été rapportées

**Tableau .4** : l'Energie de Gap (eV) de la Structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 

Structure	Eg
Hexagonale exp	$0.5^{14}$
Other calc (VASP)	0.026
Our calc (QE)	0.031

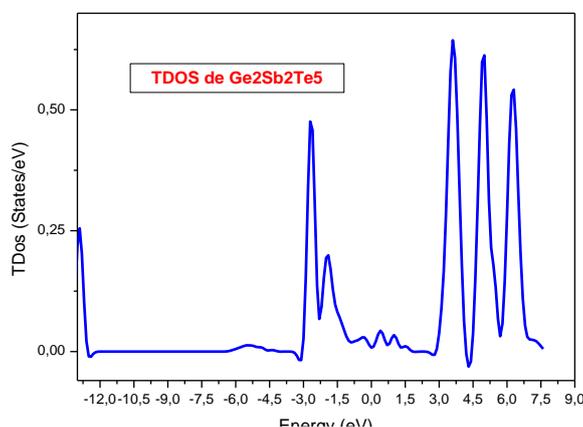
**Tableau .5** : l'Energie de Gap (eV) de la Structure Monoclinique de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 

Structure	Eg
Monoclinique exp	$0.5^{14}$
Other calc (VASP)	0.037
Our Calc (QE)	0.034
Our calc (QE)	0.04

#### IV.4.2 Densité d'états Totale du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (TDOS):

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant et primordial de déterminer les densités d'états totales afin de savoir quel type d'hybridations et quels états sont responsables de la liaison.

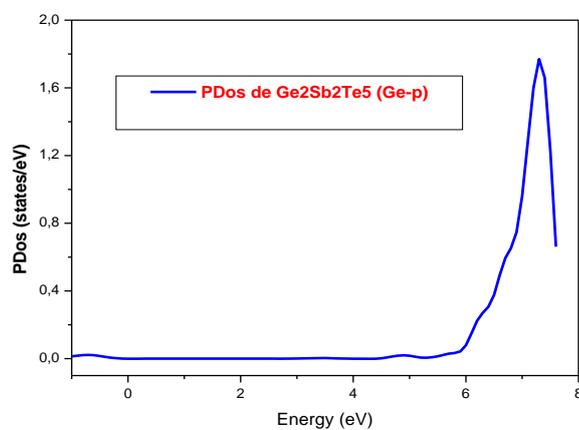
Nous avons calculé la densité d'état totale (TDOS) de ce matériau qui révèle un caractère semi conducteur pour ce matériau au point gamma avec un gap direct d'énergie égal a  $E_g=0.026$  eV pour la structure hexagonale et  $E_g=0.037$  eV pour la structure monoclinique. La densité d'états totale (TDOS) calculée pour la structure hexagonale est montrée sur **Figure IV.10**



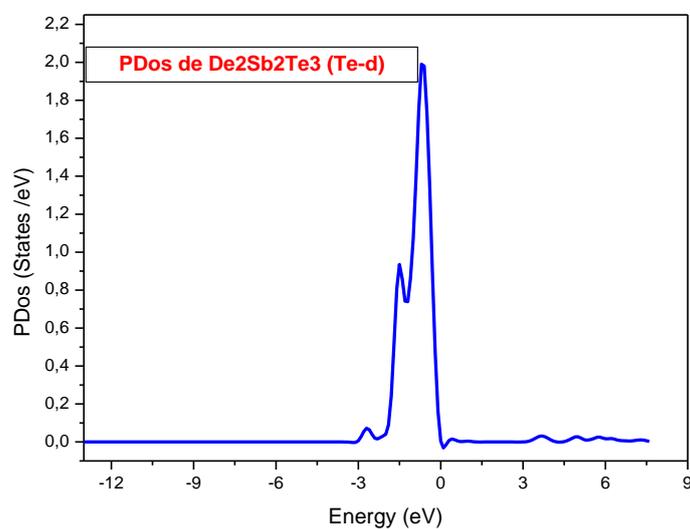
**Figure IV.08.** Densité d'états totale pour la structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

#### IV.4.2 Densités d'états Partielles du Matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ :

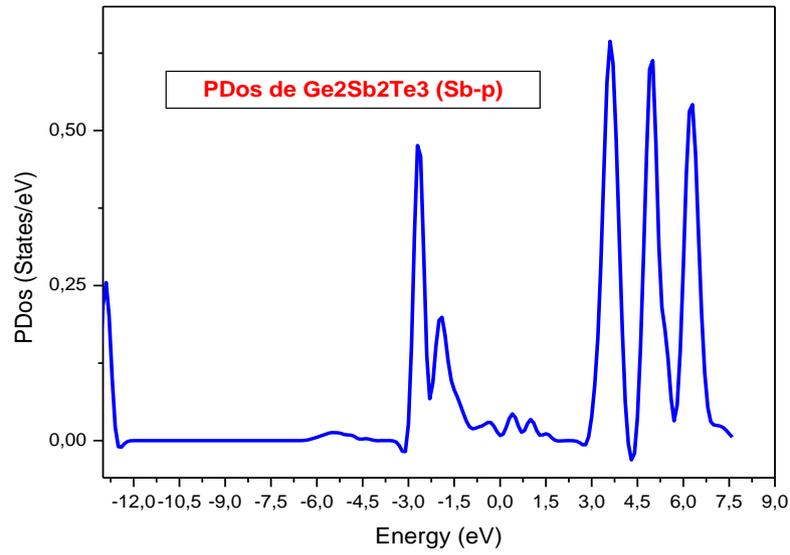
Nous avons calculé les densités d'état partielles de chaque élément constituant le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  qui sont présentés dans les figures IV.9, IV.10, IV.11, Nous constatons que les états de valence dans l'intervalle d'énergie entre (-2, 0) eV sont caractérisés par une forte contribution des orbitales **Te-d** et une faible présence des orbitales **Ge-p**. Par contre dans les bandes de conduction entre (0-2eV), il ya une hybridation entre les Te-d et Ge\_p et une faible présence des orbitales Sb-p.



**Figure IV.09.** PDOS Ge-p pour la structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .



**Fig. IV. 10 :** PDOS Te\_d de la structure Hexagonale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



**Fig. IV. 11 :** PDOS Sb<sub>p</sub> de la structure Hexagonale de **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**

## IV.5 Références

- [1] T. Kato, & Tanaka, K. (2005). Electronic properties of amorphous and crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films. *Japanese journal of applied physics*, 44(10R), 7340
- [2] Z. Ting, Bo, L., Ji-Lin, X., Zhi-Tang, S., Song-Lin, F., & Bomy, C. (2004). Structure and electrical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin film used for ovonic unified memory. *Chinese Physics Letters*, 21(4), 741.
- [3] B. Qiao, J. Feng, Y. Lai, Y. Ling, Y. Lin, B. Cai, & B. Chen, (2006). Effects of Si doping on the structural and electrical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films for phase change random access memory. *Applied surface science*, 252(24), 8404-8409.
- [4] M. Xu, S. J. Wei, S. Wu, F. Pei, J. Li, S. Y. Wang, ... & Y. Jia,. (2008). Theoretical and experimental investigations of the optical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> for multi-state optical data storage. *Journal of the Korean Physical Society*, 53(4).
- [5] J. H. Kim, & M. R. Kim . (1998). Effects of microstructure on optical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films. *Japanese journal of applied physics*, 37(4S), 2116.
- [6] F. Yang, Tang, X., Chen, T., Wang, M., Zhang, L., Han, J., ... & Dai, Y. (2019). Effect of Si doping on the structure and optical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> studied by ab initio calculations. *Computational Materials Science*, 168, 253-259.
- [7] V. SCHICK, BATTAGLIA, J. L., KUSIAK, A., & ROSSIGNOL, C. (2010). Caractérisation thermique d'une couche mince de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> en fonction de la température dans une expérience pompe-sonde résolue en temps.
- [8] T. Tsafack, E. Piccinini, B. S. Lee, E. Pop, & M. Rudan, (2011). Electronic, optical and thermal properties of the hexagonal and rocksalt-like Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> chalcogenide from first-principle calculations. *Journal of Applied Physics*, 110(6), 063716.
- [9] S. H. Kang, Jella, V., Pammi, S. V. N., Eom, J. H., Choi, J. S., Jeong, J. R., & Yoon, S. G. (2017). Enhanced thermoelectric properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films through the control of crystal structure. *Current Applied Physics*, 17(5), 744-750.

- [10] M. Kumar, Vora-ud, A., Seetawan, T., & Han, J. G. (2016). Enhancement in thermoelectric properties of cubic Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films by introducing structural disorder. *Energy Technology*, 4(3), 375-379
- [11] E. Prokhorov, Gervacio-Arciniega, J. J., Luna-Bárceñas, G., Kovalenko, Y., Espinoza-Beltrán, F. J., & Trápaga, G. (2013). Dielectric properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change films. *Journal of Applied Physics*, 113(11), 113705.
- [12] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [14] Points inside the Brillouin zone .Notes by Andrea Dal Corso (SISSA - Trieste).
- [15] W.Kohn, L.Hedin,*J.Phys.C*5,1629(1972).
- [16] U. Van Barth, L, J, abler, *phy.Rev. Lett*45, 566(1980).
- [17] J.P, Perdew, Y. Wang, *Phys., Rev. B*13.4274(1976).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865,(1996).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **5188** (1976).
- [21] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* 30, p 5390 (1994).
- [22] Y. Park, J. Lee, and Y. Kim. A transmission electronmicroscopy study on the atomic arrangement and grain growth of hexagonal structured ge<sub>2</sub>sb<sub>2</sub>te<sub>5</sub>. *Applied Surface Science*, 253 :714–719, 2006.
- [23] Jain, Anubhav and Ong, Shyue Ping and Hautier, Geoffroy and Chen, Wei and Richards, William Davidson and Dacek, Stephen and Cholia, Shreyas and Gunter, Dan and Skinner, David and Ceder, Gerbrand and Persson, Kristin. *APL Materials*, 011002; 1. 2013.
- [24] Jain, Anubhav and Ong, Shyue Ping and Hautier, Geoffroy and Chen, Wei and Richards, William Davidson and Dacek, Stephen and Cholia, Shreyas and Gunter, Dan and Skinner, David and Ceder, Gerbrand and Persson, Kristin a. *APL Materials*, 1, 011002, 2013.
- [25] T. Kato and K. Tanaka. Electronic properties of amorphous and crystalline ge<sub>2</sub>sb<sub>2</sub>te<sub>5</sub> films. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 44 :7340–7344, 2005.

# Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques optiques de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Les deux structures, hexagonale et monoclinique ont été explorées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) et paramétrées avec la fonctionnelle de **Perdew-Burke-Ernzerhof** (**PBE**) pour calculer l'énergie de corrélation et d'échange en utilisant la méthode des ondes planes et le pseudo potentiel implémentée dans le code **Quantum Espresso**.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales de la structure monoclinique à l'équilibre ou nous avons déterminé les paramètres du réseaux (**a**, **b**, et **c**) et le volume en utilisant l'approximation **GGA**. Les résultats obtenus s'accordent bien avec ceux déterminés expérimentalement et théoriquement en utilisant d'autres méthodes et codes. la confrontation de nos résultats avec ceux de l'expérience confirme le comportement général connu pour cette approximation.

La densité d'états totale de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a révélé le caractère semi-conducteur de ce matériau. Et son gap direct estimé a : **0.026** et **0.36 eV** au point gamma.

L'énergie de gap est plus élevée dans la structure monoclinique que dans la structure hexagonale.

Les densités d'états partielles dans les différentes espèces atomiques du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  montrent que la bande de valence est caractérisée par une présence forte des états **Te-d** et **Ge-p** par contre dans la bande de conduction est caractérisée par les états **Ge -p** et aussi par les états **G\_d** et **Sb\_P**. On a trouvé que les résultats fournis par la structure de bande et la densité d'états sont en bon accord avec les études théoriques et expérimentales.