

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/MAT/16/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : berbache bilal

Intitulé

*Etude par simulation des propriétés physiques
des semi-conducteurs*

Soutenu le 20 /06 /2021 devant le jury composé de :

Mme S. BENYETTOU

Université de M'sila

Président

Mme S. SAIB

Université de M'sila

Rapporteur

Mme S. FERAHTIA

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

*il m'est agréable d'adresser mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance à madame **Saib Salima**, Professeur à l'Université de **M'sila** pour son soutien, sa confiance, sa disponibilité, ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité tout au long de cette mémoire. Aux membres de jury **Mme Samia Benyettou** et **Mme Samia Ferahtia**.*

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué du près ou du loin à l'accomplissement de ce travail.

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Dédicace

Je dédie ce travail à :

1985

Mon cher père, que DIEU le prit dans ses vastes paradis.

Ma chère mère

Ma chère grand-mère

Mes chères frères et sœurs.

A tous mes amis.

A tous ceux que j'aime.

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Sommaire

N°	<u>Titre</u>	Page
	<i>Introduction générale.</i>	<i>1</i>
	<i>Références.</i>	<i>3</i>
<u>Chapitre 1</u> <i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).</i>		
<i>1.1</i>	<i>Introduction.</i>	<i>4</i>
<i>1.2</i>	<i>L'équation de Schrödinger .</i>	<i>4</i>
<i>1.3</i>	<i>L'approximation de Born-Oppenheimer(adiabatique) .</i>	<i>5</i>
<i>1.4</i>	<i>L'approximation de Hartree-Fock.</i>	<i>6</i>
<i>1.5</i>	<i>La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .</i>	<i>8</i>
<i>1.5.1</i>	<i>L'approche de Thomas-Fermi Dirac .</i>	<i>8</i>
<i>1.5.2</i>	<i>Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .</i>	<i>9</i>
<i>1.5.3</i>	<i>Les équations de Kohn-Sham.</i>	<i>10</i>
<i>1.5.4</i>	<i>L'approximation de la densité locale (LDA).</i>	<i>10</i>
<i>1.5.5</i>	<i>L'approximation du gradient généralisé (GGA).</i>	<i>11</i>
<i>1.5.6</i>	<i>Solution de l'équation de Kohn-Sham.</i>	<i>11</i>
	<i>Références.</i>	<i>13</i>
<u>Chapitre2</u> <i>La méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW).</i>		
<i>2.1</i>	<i>Introduction.</i>	<i>14</i>
<i>2.2</i>	<i>Théorème de Bloch et Ondes planes.</i>	<i>14</i>
<i>2.2.1</i>	<i>Echantillonnage de la première zone de Brillouin.</i>	<i>14</i>
<i>2.2.2</i>	<i>Ondes planes.</i>	<i>15</i>
<i>2.2.3</i>	<i>Théorème de Bloch.</i>	<i>15</i>
<i>2.3</i>	<i>Approche du pseudo potentiel.</i>	<i>16</i>
<i>2.3.1</i>	<i>Approximation du cœur gelé.</i>	<i>16</i>
<i>2.3.2</i>	<i>Méthode du pseudo potentiel.</i>	<i>16</i>
<i>2.4</i>	<i>Le code CASTEP</i>	<i>18</i>
	<i>Références.</i>	<i>19</i>

Chapitre 3
Résultats et discussions.

3.1	<i>Propriétés structurales du Sulfure de manganèse (MnS).</i>	20
3.1.1	<i>Introduction et Caractéristiques.</i>	20
3.1.2	<i>Structure cristalline du Sulfure de manganèse (MnS).</i>	21
3.1.3	<i>Propriétés structurales du Sulfure de manganèse (MnS).</i>	22
3.2	<i>Propriétés élastiques.</i>	24
3.2.1	<i>Introduction.</i>	24
3.2.2	<i>Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye Θ_D</i>	30
3.3	<i>Propriétés électroniques.</i>	31
3.3.1	<i>Introduction.</i>	31
3.3.2	<i>Structure électronique de bandes.</i>	36
3.3.3	<i>Densité d'états (DOS).</i>	34
3.4	<i>Propriétés thermodynamiques.</i>	38
3.4.1	<i>Introduction.</i>	38
3.4.2	<i>Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température à la pression $P=0\text{GPa}$ et à $P=2\text{GPa}$.</i>	41
3.4.2.1	<i>Module de compressibilité $B(\text{GPa})$.</i>	41
3.4.2.2	<i>La capacité calorifique à pression constante $C_P (\text{J/mol.K})$.</i>	42
3.4.2.3	<i>La capacité calorifique à volume constante $C_V (\text{J/mol.K})$.</i>	43
3.4.2.4	<i>L'entropie $S (\text{J/mol.K})$.</i>	45
3.4.2.5	<i>Température de Debye $\theta_D(\text{K})$.</i>	47
3.4.2.6	<i>Coefficient de dilatation thermique $\alpha(10^{-5}/\text{K})$.</i>	48
	<i>Références.</i>	49
	<i>Conclusion générale.</i>	51

Liste de Figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<u>Chapitre 1</u>		
<i>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>		
<i>Figure(1.1)</i>	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).	15
<u>Chapitre2</u>		
<i>La méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW)</i>		
<i>Figure(2.1)</i>	Pseudo fonctions d'onde de valence et du potentiel	21
<u>Chapitre 3</u>		
<i>Résultats et discussions</i>		
<i>Figure(3.1)</i>	Structure cubique (zinc-blende) du composé (MnS).	27
<i>Figure(3.2)</i>	Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de (MnS).	29
<i>Figure(3.3)</i>	Représentation tridimensionnelle du module de Young de (MnS).	33
<i>Figure(3.4)</i>	Une représentation tridimensionnelle de la compressibilité de (MnS).	34
<i>Figure(3.5)</i>	La première zone de Brillouin d'un réseau (cfc).	36
<i>Figure (3.6)</i>	Structure des bandes d'énergie de MnS .	37
<i>Figure(3.7)</i>	La densité d'états, totale et partielles de (S).	39
<i>Figure(3.8)</i>	La densité d'états, totale et partielles de (Mn).	40
<i>Figure(3.9)</i>	La densité d'états, totale et partiels de (MnS).	41
<i>Figure(3.10)</i>	Modification du module de compression (B) de MnS en fonction de la température pour les pressions P=0GPa et P=2GPa	43
<i>Figure(3.11)</i>	Modification de la capacité (C _P) de MnS en fonction de la température pour les pressions P=0GPa et P=2GPa.	44
<i>Figure(3.12)</i>	Variation de la capacité calorifique à volume constant (C _V) de MnS en fonction de la température. A la pression P=0GPa et à P=2GPa.	46
<i>Figure(3.13)</i>	Variation de l'entropie (S) de MnS en fonction de la température pour les pressions P=0GPa et P=2GPa.	48
<i>Figure(3.14)</i>	Variation de la température de Debye θ_D (K) de MnS en fonction de la température pour les pressions P=0GPa et P=2GPa.	49
<i>Figure(3.15)</i>	Variation du coefficient de la dilatation Thermique $\alpha(10^{-5}/K)$ de MnS en fonction de la température pour les pressions P=0GPa et P=2GPa.	50

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre 3</i> <i>Résultats et discussions</i>		
<i>Tableau (3.1)</i>	Valeurs de la constante de réseau (a) en Å, module de compressibilité (B) en GPa , la dérivée (B') et l'énergie (E) en (eV) à l'équilibre.	28
<i>Tableau (3.2)</i>	Les constantes élastiques de (MnS).	30
<i>Tableau (3.3)</i>	Module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , pour le composé MnS .	32
<i>Tableau (3.4)</i>	L'énergie de gap direct ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) et indirects ($\Gamma_v \rightarrow X_c$), ($\Gamma_v \rightarrow L_c$) pour MnS à pression nulle dans la phase zinc- blende.	38

A teal-colored graphic with a wavy, torn-paper-like edge. The text "Introduction générale" is centered within the graphic in a bold, italicized black serif font.

Introduction générale

Introduction générale

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques: L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs, et requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées[1].

En réalité, la nouvelle technologie cherche sa première matière dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues[1].

L'étude des semi-conducteurs offre de nouvelles propriétés physiques qui constituent la base des dispositifs électroniques et optoélectroniques modernes pour le traitement de l'information et de la communication. Ces semi-conducteurs sont aussi d'une importance considérable dans l'industrie et en technologie [2, 3].

Les principaux objectifs de ce travail sont de contribuer à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques. Nous étudions la constante du réseau cristallin, le module de compressibilité, les constantes élastiques, les conditions de la stabilité mécanique, la structure de bandes électroniques[4], les densités électroniques totales et partielles (d'états) du composé MnS à partir d'une étude théorique utilisant le code Castep[5]. avec la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) implantée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[6].

Après une introduction générale , le plan de travail que nous présentons dans notre travail selon les étapes suivantes : le Premier chapitre est centré sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), Il traite le cadre théorique de la (*DFT*), les équations de Cohn-Sham et présente les approximations connues du potentiel d'échange et de corrélation croisée dans ce cas, comme l'approximation de la densité locale (*LDA*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) et l'approximation du gradient généralisé d'un solide (*GGA-PBESOL*).

Le Deuxième chapitre nous donnons des généralités sur la méthode du pseudo-potential et ondes planes (*PP-PW*) qui permet d'étudier les propriétés physiques mentionnées ci-dessus du composé *MnS*.

Le troisième chapitre présente les résultats et l'interprétation des propriétés physiques du composé *MnS* obtenues par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) à l'aide du code *CASTEP*.

Les résultats numériques que nous avons obtenus concernant les propriétés structurelles, élastiques, électroniques, thermodynamiques du semi-conducteur *MnS* et leurs interprétations et comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Finalement, nous terminons notre thèse par une conclusion générale de cette étude.

Références:

1. Ferahtia, S. (2016). *Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
2. Fortin, A. (2013). Un nouveau récit collectif dans le cinéma québécois: la centralité de la banlieue. *Sociologie et sociétés*, 45(2), 129-150.
3. Stöcker, H., Jundt, F., & Guillaume, G. (2017). *Toute la physique: cours*. Dunod.
4. ZEGHAD, A. (2020). *Etude des propriétés physiques des semi-conducteurs par la méthode Ab-initio* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
5. Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
6. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

Chapitre 1
***Théorie de la
fonctionnelle de la
densité (DFT)***

Chapitre 1

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1- Introduction.

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

1.2- L'équation de Schrödinger.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I - 1)$$

Avec :

H : l'opérateur Hamiltonien du cristal.

Ψ : fonction d'onde décrivant l'état du système.

E : L'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN} \quad (I - 2)$$

L'opérateur Hamiltonien H peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{NN} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

V_{eN} : est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

On écrit ce Hamiltonien Pour un système ayant N noyaux et n électrons :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (I-3)$$

Où :

m : est la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre le noyau k et le noyau l .

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l . La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I – 3) n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoïdes. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

1.3- L'approximation de Born-Oppenheimer(adiabatique).

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (I-4)$$

Alors :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (I-5)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-6)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I. 6) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

1.4- L'approximation de Hartree-Fock.

En 1928, Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [5]. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (I-7)$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (I-8)$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \quad (I-9)$$

C'est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\vec{R}_k^0 : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I-10)$$

C'est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I-11)$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree.

$V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Phi_i(r) + V_{eff}(\vec{r})\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (I-12)$$

Où $V_{eff}(\vec{r})$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{ème}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1) \cdot \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \cdot \Phi_N(\vec{r}_N) \quad (I-13)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (I-14)$$

L'équation (I.14) est bien une solution de l'équation (I-13) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de « Hartree-Fock » [6,7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation. L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (I-15)$$

Ψ doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_1(\vec{r}_n) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_n(\vec{r}_1) & \dots & & \Phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (I-16)$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

$\Phi_i(\vec{r}_i)$ Est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

Ces dernières méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

1.5- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

1.5.1- L'approche de Thomas-Fermi Dirac.

Le modèle de Thomas-Fermi, considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendant de la distribution de densité de ces électrons $\rho(r)$. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927), utilisant l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température $T=0^\circ\text{k}$ pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène sous la forme suivante:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (I - 17)$$

La densité du gaz homogène :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (I - 18)$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi.

L'énergie cinétique du gaz homogène : $T = \frac{3}{5} \rho E_f$

De(I.17) et (I.18), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (I - 19)$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (I-20)$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons:

$$E = \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (I-21)$$

1.5.2- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [10] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit :

Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 , comme suit:

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r^{\rightarrow})\rho(r^{\rightarrow}) dr \text{ tel que } F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (I-22)$$

T et U sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve:

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' + G[\rho] \quad (I-23)$$

$G[\rho]$: représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie : $E[\rho_0] = \text{Min}E(\rho)$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette

densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

1.5.3- Les équations de Kohn-Sham.

Kohn et Sham [11] ont écrit la densité électronique comme une somme de densité à une particule, et ils ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, encore appelée équation Kohn-Sham sont données par :

$$[-\nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-24)$$

Où la charge est donnée en sommant la densité de probabilité sur les orbitales occupées,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (I-25)$$

Où $\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde à une particule, E_i l'énergie du mono particule, $V_{ext}(\vec{r})$ le potentiel coulombien dû aux noyaux, $V_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree et $V_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces potentiels sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \vec{t}} \frac{Z_{\tau}}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} \end{array} \right. \quad (I-26)$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

1.5.4- L'approximation de la densité locale (LDA).

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation est celle de la densité locale (LDA). L'idée de LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En autre terme, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I - 27)$$

$\varepsilon^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

1.5.5-L'approximation du gradient généralisé (GGA).

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA), Generalized Gradient Approximation) [12]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I - 28)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

1.5.6- Solution de l'équation de Kohn-Sham.

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bandes sont fondées sur la DFT et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn et Sham. Dans la méthode LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme : $\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\vec{r})$ où $\phi_\alpha(\vec{r})$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ qui minimisent l'énergie. En cohérence, jusqu'à minimisation de l'énergie totale : $(H - E_i O) C_i = 0$

Où H est l'hamiltonien de Kohn-Sham et O la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad (I-29)$$

i : représente la i^{m^e} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

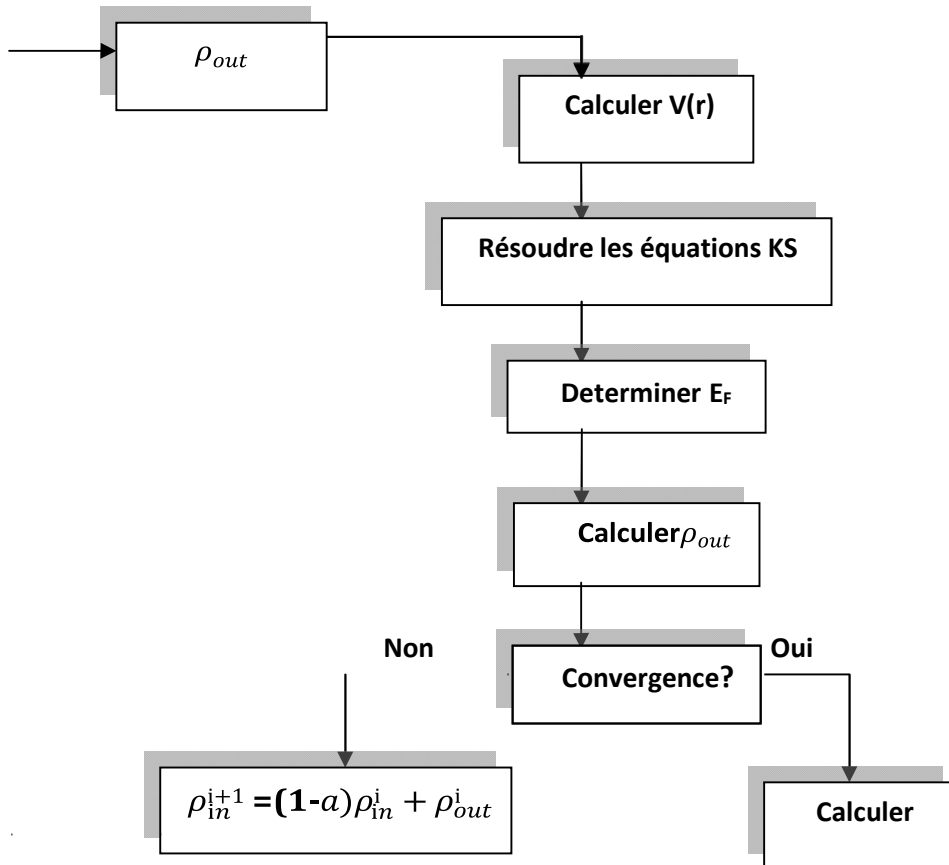


Fig. (1.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Références.

1. Magaña, L. F. (1980). Critical temperature of superconducting metallic hydrogen. *Physics Letters A*, 80(2-3), 193-194.
2. Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
3. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет.*
4. Fock, V. (1930). „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11), 795-805.
5. Vogel, D., Krüger, P., & Pollmann, J. (1997). Structural and electronic properties of group-III nitrides. *Physical Review B*, 55(19), 12836.
6. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет.*
7. Fock, V. (1930). „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11), 795-805.
8. Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
9. Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
10. Ernzerhof, M. (1994). Density-functional theory as an example for the construction of stationarity principles. *Physical Review A*, 49(1), 76.
11. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
12. J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Pys .Rev. B*. 50(70):4957, Aug1994

Chapitre 2

La méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW)

Chapitre 2

La méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW).

2.1- Introduction.

A l'aide des concepts développés au premier chapitre, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d.

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants [1].

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

2.2- Théorème de Bloch et Ondes planes.

2.2.1- Échantillonnage de la première zone de Brillouin.

Le nombre de vecteurs d'onde \vec{k} permis dans la première zone de Brillouin représente le nombre de sites dans le cristal. L'équation de Schrödinger est résolue pour chaque vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin. La difficulté réside dans le fait du nombre infini des points k . La résolution de l'infinité des points k nécessite l'échantillonnage de la première zone de Brillouin pour déterminer la structure électronique en un nombre fini et minimal de points k . La détermination du nombre nécessaire de points k nécessite l'utilisation des symétries du système et l'évolution continue des bandes entre deux points k . Ceci désigne l'échantillonnage des points k [2]. Parmi les méthodes d'échantillonnage proposées dans le calcul du potentiel électronique dans la première zone de Brillouin, on cite celle de Monkhorst et Pack [3].

2.2.2- Ondes planes.

La base d'ondes planes est adaptée aux systèmes périodiques et indépendants des positions atomiques. Cette base est utilisée dans la détermination de la structure électronique pour améliorer la convergence des calculs en augmentant leurs dimensions. Quand les systèmes possèdent une ou plusieurs dimensions infinies, Le nombre d'électrons du système est aussi infini, et la résolution du problème est difficile numériquement. Par conséquent, on revient aux systèmes périodiques où les ions sont disposés de manière régulière. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (\text{II} - 1)$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (\text{II} - 2)$$

Le potentiel effectif de Kohn-Sham et la densité électronique sont ainsi périodiques et ont un vecteur de translation \vec{R} :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II} - 3)$$

2.2.3- Théorème de Bloch.

La symétrie, l'invariance par translation dans le réseau direct et la commutation de l'Hamiltonien de Kohn et Sham avec l'opérateur de translation conduisent à une fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham $\Psi(\vec{r})$ qui s'écrit sous forme d'un produit d'une onde plane $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$ par une fonction $U_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau cristallin [4].

$$\Psi(\vec{r}) = U_i(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II} - 4)$$

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II} - 5)$$

Où \vec{K} et \vec{R} sont le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et le vecteur de translation du réseau direct.

$$U(\vec{r}) = \sum_G C \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II} - 6)$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier) La fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ s'écrit sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_G C_{\vec{K}+\vec{G}} \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{II} - 7)$$

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$ modulée par le potentiel

périodique du réseau à travers la fonction $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ [5]. (II - 8)

2.3- Approche du pseudo potentiel.

2.3.1- Approximation du cœur gelé.

Les propriétés physiques et chimiques des solides dépendent essentiellement des électrons de valence que des électrons du cœur, qui sont fortement liés au noyau. On note comme exemple, la liaison covalente qui est formée par les électrons de valence. Tandis que les électrons du cœur sont peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux d'un atome isolé. Ce phénomène est appelé **approximation du cœur gelé** [6]. En termes de densité, l'étude se limite au comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons du cœur.

2.3.2- Méthode du pseudo potentiel.

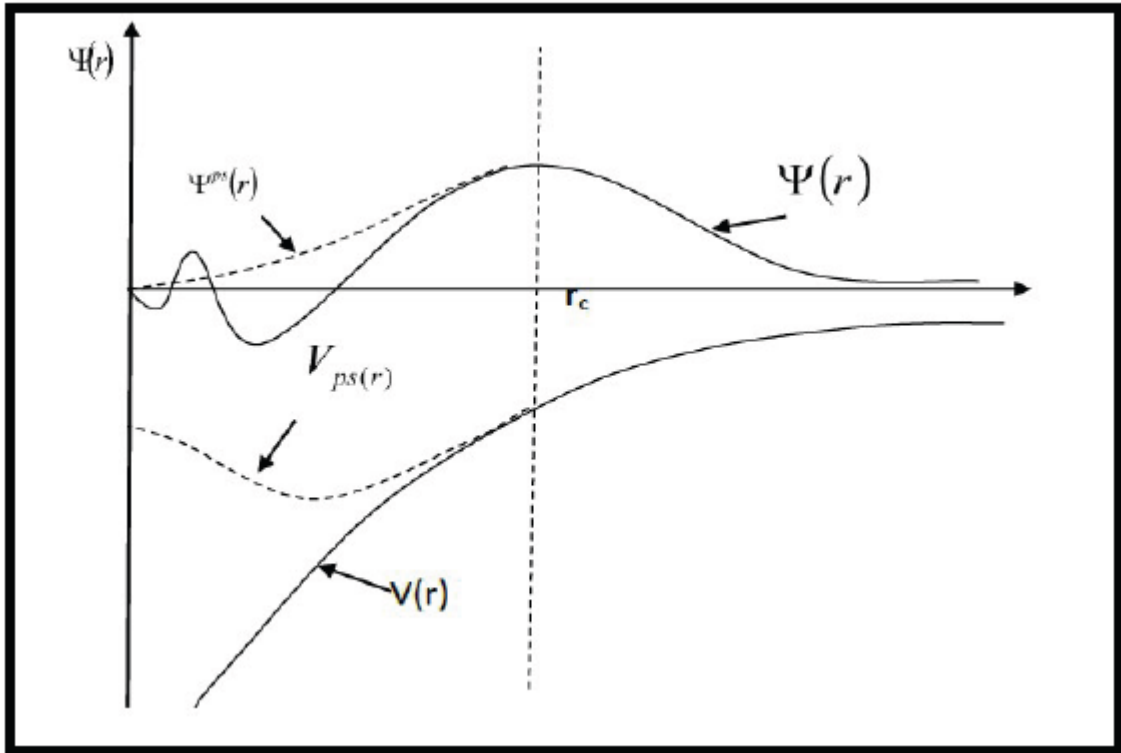
L'approche du pseudo potentiel est basée sur le fait que les propriétés physiques et chimiques des matériaux dépendent que du comportement des électrons de valence. La méthode du pseudo-potentiel [7]. est une approximation qui développe les fonctions d'ondes de valence sur un nombre d'ondes planes réduit. Elle consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons du cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Le système qu'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs effectués. Notamment, dans les systèmes contenant des atomes lourds, où le calcul sur tous les électrons devient coûteux en temps ou machines. L'idée introduite par Fermi en 1934 [2, 8] consiste à simplifier les calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent de fortes oscillations. L'utilisation de l'approche du pseudo potentiel permet de contourner ce problème en réduisant la dimension de la base d'ondes planes requise dans les calculs puisqu'elle traite explicitement que les électrons de valence. $V_{PS}(\vec{r})$

Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel $V_{PS}(\vec{r})$ et les pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{PS}(\vec{r})$ de valence doivent être identiques au vrai potentiel $V(\vec{r})$ et les vraies fonctions d'onde de valence $\Psi(\vec{r})$.

$$V_{PS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) \quad (\text{II} - 9)$$

$$\Psi^{\text{PS}}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II} - 10)$$

est imposée à l'extérieur d'une sphère ($r > r_c$) (voir Figure 2.1) Autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère de rayon inférieur du rayon de coupure, la forme de $\Psi^{\text{PS}}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'ondes [2]. Plus que le rayon de coupure, délimitant la région du cœur est élevé, le pseudo potentiel et les pseudos fonctions d'ondes de valence seront lisses et par conséquent le nombre d'ondes planes nécessaire diminuent.



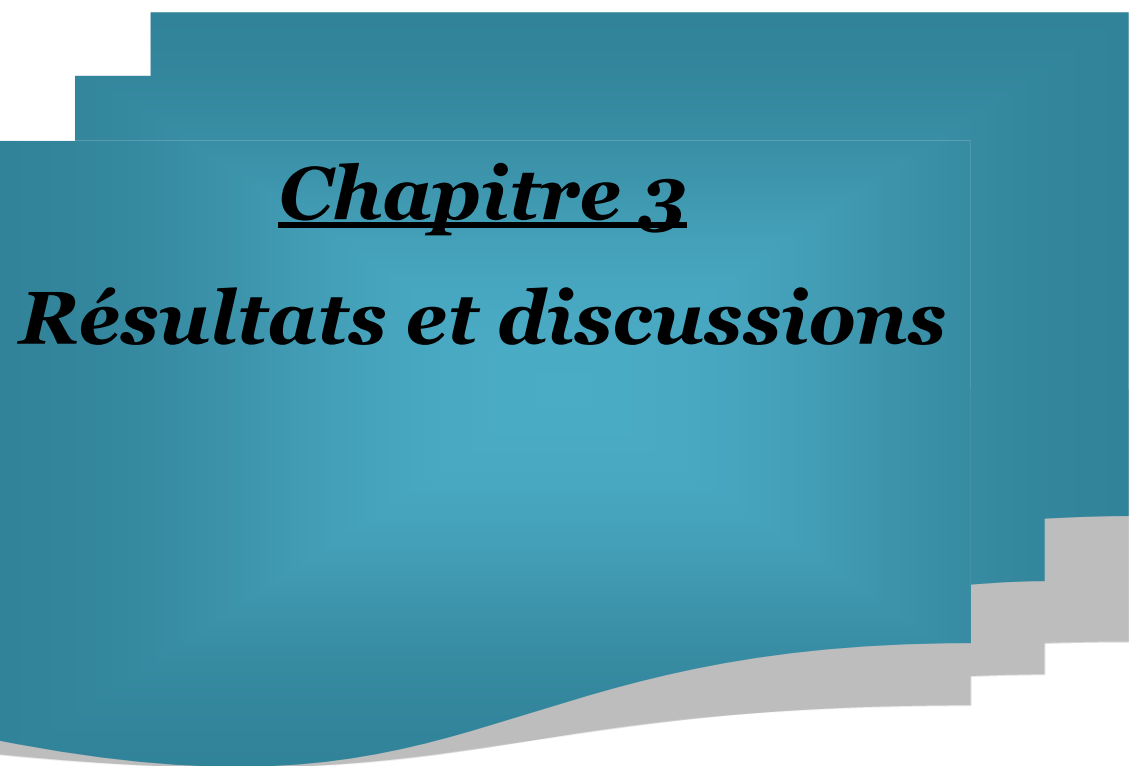
Figure(2.1): Pseudo fonctions d'onde de valence et du potentiel [9].

2.4- Code de CASTEP.

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [10]. est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité. Ce code donne des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures de bandes, les spectres optiques et la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Ce logiciel a été développé par le professeur M. C. Payne, il a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accelrys. CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique des situation actuelle, il a été conçu spécifiquement pour calculer l'énergie de l'état fondamental et pour la densité de charge d'un système périodique. Les calculs sont effectués par la technique pseudo-potentielle et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces en matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques, les métaux, les minerais et les zéolites. Les pseudo potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est la technique utilisée par CASTEP pour la résolution de l'équation Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [11] et l'approximation généralisée de gradient (GGA; Generalized Gradient Approximation) [12, 13, 14] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. Ce code simule l'énergie totale par intégration spéciale des k points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres des cellules sont ajustées de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

Références.

1. Boualleg, M. (2012). *Étude des propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des composés: Na₂S, Na₂Se, Na₂Te* (Doctoral dissertation).
2. ZERKAK, T. (2015). *Effet du type de montmorillonite sur les propriétés des nanocomposites PP/Amidon plastifié/montmorillonite* (Doctoral dissertation).
3. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
4. Bloch, F. (1929). Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, 52(7), 555-600.
5. Diep, H. T. (2003). *Physique de la matière condensée* édition Dunod.
6. Von Barth, U., & Gelatt, C. D. (1980). Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 21(6), 2222.
7. Escure, C. (2010). *Photodissociation du bromure de méthyle* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
8. Amaldi, E., & Segre, E. (1934). Effetto della pressione sui termini elevati degli alcalini. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, 11(3), 145-156.
9. DJABALLAH, Z. (2018). *L'effet de la pression sur quelques propriétés physiques des semi-conducteurs à base de Zn* (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
10. Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
11. Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
12. ZEGHAD, A. (2020). *Etude des propriétés physiques des semi-conducteurs par la méthode Ab-initio* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
13. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
14. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11), 6671.



Chapitre 3
Résultats et discussions

3.1- Propriétés structurales du Sulfure de manganèse (MnS).

3.1.1- Introduction et Caractéristiques.

Les matériaux contenant du manganèse ont suscité un grand intérêt en raison de leurs larges applications en tant que catalyseurs dans l'industrie du raffinage du pétrole. Le Sulfure de manganèse (MnS) est un semi-conducteur composé du Mn du groupe *VII B* et de S du groupe *VIA* cristallise dans une structure cubique ($\alpha - MnS$ ou rock-salt) ou zinc-blende ($\beta - MnS$) ou wurtzite hexagonale ($\gamma - MnS$). Le MnS est un membre des semi-conducteurs intéressant en raison de ses propriétés. Le MnS peut être utilisé dans les revêtements de cellules solaires en tant que fenêtre/matériau diélectrique, dans les matériaux optoélectroniques à courte longueur d'onde, dans les émetteurs de lumière bleu-vert et également dans de nombreuses autres applications. Des études expérimentales ont montré que le rock-Salt MnS a le plus petit volume de la maille élémentaire par rapport aux deux autres structures de MnS [1] et a la forme la plus stable des trois phases.

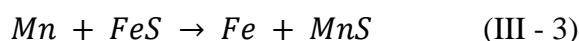


Le sulfure de manganèse (II) peut être obtenu en faisant réagir un sel de manganèse (II) [comme du chlorure de manganèse (II)] avec du sulfure d'ammonium :

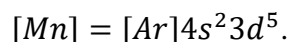


Sa couleur, lorsque ce composé est obtenu par précipitation en solution aqueuse, est rose cuise de nymphe émue.

En métallurgie du fer, ce sulfure est le résultat de la réaction du manganèse avec le soufre. Le manganèse y est utilisé comme produit désulfurant de l'acier : le soufre [(libre ou sous la forme de sulfure de fer(II)]se combine avec le manganèse pour donner du MnS , moins nocif vis-à-vis des propriétés mécaniques de l'acier, selon les réactions suivantes :



➤ L'atome de (Mn) étant de type VII, Sa configuration électronique étant :



➤ L'atome de soufre (s) est de type VI, Sa configuration électronique étant :



Il possède six électrons de valence sur des orbitales *s* et *d*. La liaison de *MnS* résultant de l'hybridation sd^3 des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité. La nature de la liaison entre le soufre (S^{2-} anion) très électronégatif et le Manganèse (Mn^{2+} cation) très électropositif est ion-covalente.

Le *MnS* est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nanocristaux colloïdaux, il permet d'obtenir un alignement de bandes de type I avec de nombreux matériaux de cœur. De plus, sa résistance vis-à-vis de l'oxydation (et donc au photo blanchiment) est importante, ce qui confère aux nano cristaux cœur. Le *MnS* est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coque.

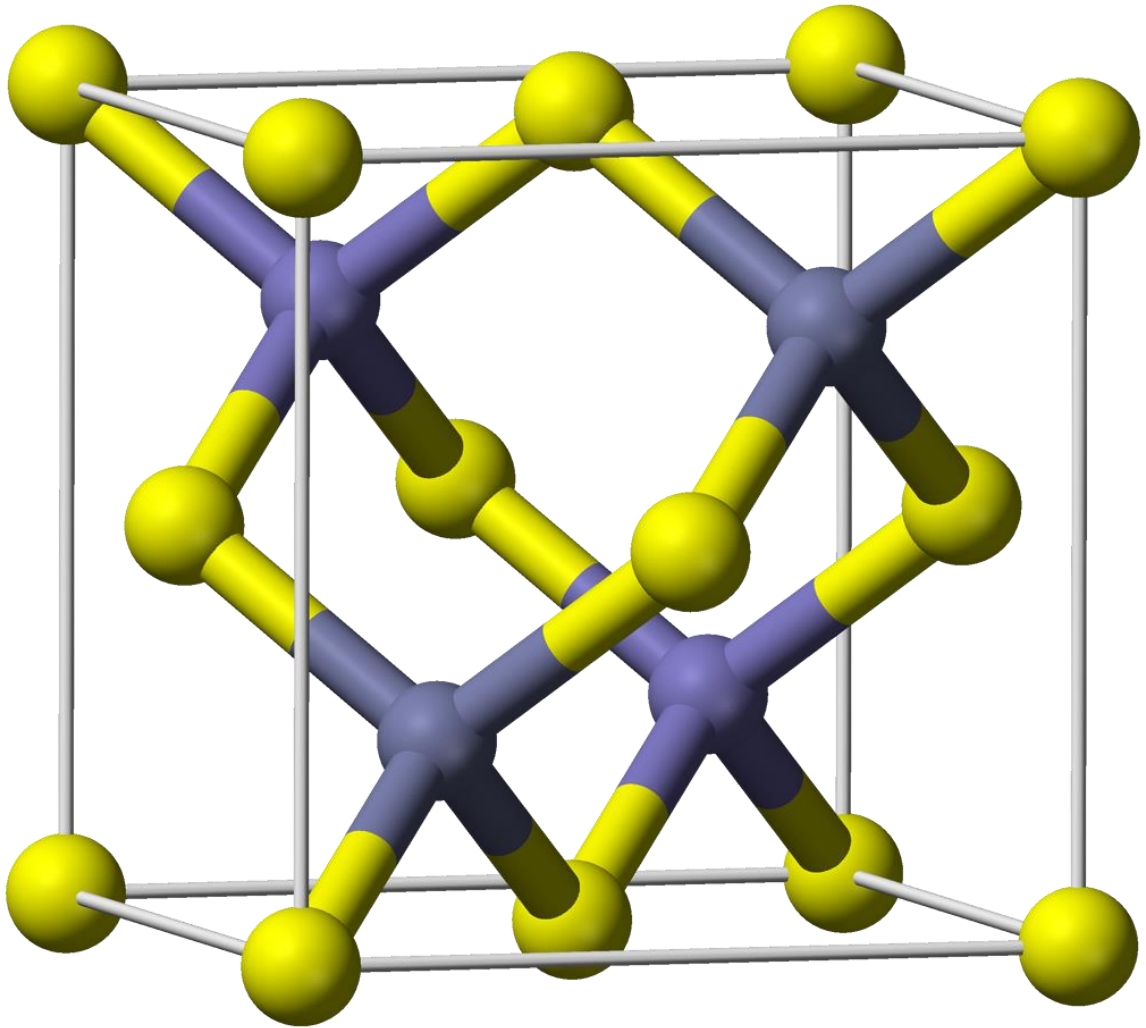
3.1.2- Structure cristalline du Sulfure de manganèse (MnS).

La structure zinc blende se compose de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale [111] du cube. Dans cette structure les sites tétraédriques non contigus sont tous occupés, soit une multiplicité de 8 atomes par maille. Dans le cas de *MnS*, un sous-réseau est occupé par l'anion (soufre S^{2-}) et l'autre sous-réseau par le cation Mn^{2+} . Cette structure possède les éléments de symétrie du groupe d'espace ($F\bar{4}3m$) de numéro **216**. Présente 24 direction équivalente pour une propriété physique donnée.

Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes; ce qui facilite la détermination de ces coefficients.

➤ Les atomes de Manganèse (Mn) occupent les positions: (0,0,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0).

➤ Les coordonnées des atomes Soufre (S) sont:(1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,3/4,1/4); (3/4,1/4,3/4).



Figure(3.1): Structure cubique (zinc-blende) du composé (MnS) [2].

3.1.3- Propriétés structurales du Sulfure de manganèse (*MnS*).

Afin d'obtenir les propriétés structurales du sulfure de manganèse dans la phase zinc-blende de (*MnS*), nous avons effectué un calcul auto-cohérent (auto-cohérent) de l'énergie totale de plusieurs valeurs de paramètres de réseau proches du paramètre d'expérience et de la l'énergie totale est ajustée en fonction de la taille (V), en utilisant l'équation de Murnaghan pour déterminer l'état du sol. L'équation de Murnaghan [3] est donnée par l'expression suivante :

$$E(v) = E(v_0) + \frac{\beta_0 v}{\beta'_0} \left[\frac{(v_0/v)^{\beta'_0}}{\beta'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{\beta_0 v_0}{\beta'_0 - 1} \quad (\text{III} - 4)$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement: l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par la formule suivante:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III - 5})$$

Et la dérivée du module de compressibilité B' :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III - 6})$$

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des pseudo potentiels et ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[4] implémentée dans le code castep [5-6]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA-PBESOL, L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de k points de $(4 \times 4 \times 4)$ en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack, l'énergie de coupure (E_{cut}) utilisée est égale à 1200 eV. Les configurations électroniques des états de valence des éléments Mn et S sont respectivement $4s^2 3d^5$ et $3s^2 3p^4$.

La figure(3.2)représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire obtenue par nos calculs, les résultats des paramètres structuraux sont regroupés dans le tableau(3.1) titre de comparaison, les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature sont également présentées. Notons que, notre constante de réseau d'équilibre obtenue a_0 est en très bon accord avec la valeur expérimentale et celle rapportée dans les références [3]et [7].

Matériaux (MnS)	$a(\text{Å})$	$B(\text{Gpa})$	B'	$E(\text{Ev})$
Ce travail	5.57	68.25	6.57	-3133.23516
exp	5.60 ^a	/	/	/
Autres calculs	5.598 ^b , 5.601 ^c , 5.903 ^d ,	64.486 ^b , 66.49 ^c , 63.8 ^e	3.372 ^b , 8.9 ^c	/

^a réf [3] ; ^b réf [7] ; ^c réf [8] ; ^d réf [9] ; ^e réf [10]

Tableau (3.1) : Valeurs de la constante de réseau (a) en Å, module de compressibilité (B) en GPa , la dérivée (B') et l'énergie (E) en (eV) à l'équilibre.

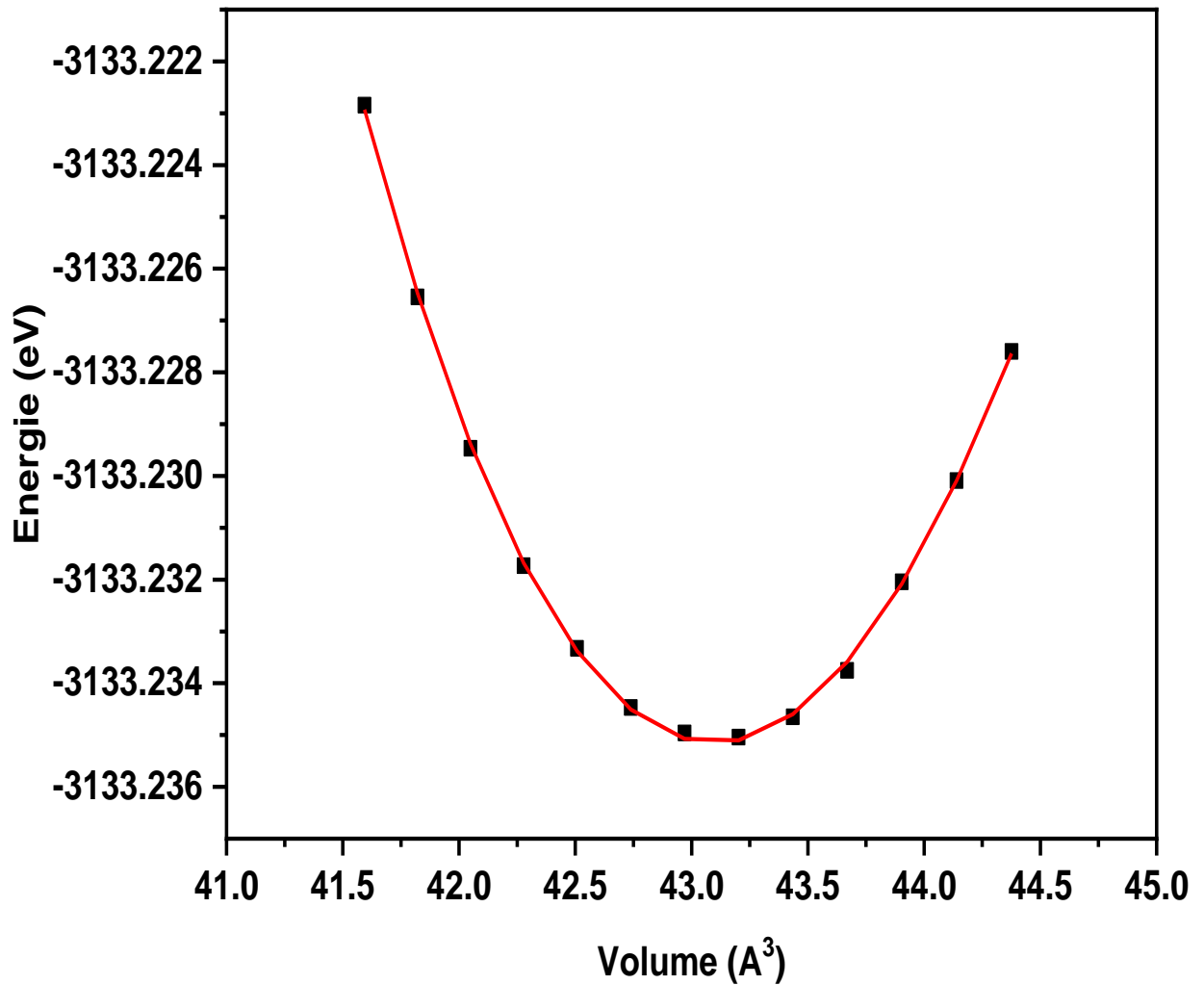


Figure (3.2) : Énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de (MnS)

3.2-Propriétés élastiques.

3.2.1- Introduction.

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide, parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [11].

Les constantes élastiques peuvent également déterminer la stabilité mécanique du solide. Pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, la forme quadratique de l'énergie doit être un déterminant positif, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques

Les constantes élastiques peuvent être obtenues de plusieurs manières, compris la méthode de Nielsen et Martin, qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et le calcul de la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la tension sont résolues en décomposant en valeurs individuelles pour obtenir les constantes élastiques.

Les matériaux de réseau de Bravais cubique possèdent trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour le (MnS), nous avons les résultats représentés dans le tableau suivant :

Matériau (MnS)	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$
Ce travail	79.63500	61.44575	21.26845
Exp	/	/	/
Autres calculs	103.115 ^a	49.31 ^a	71.57 ^a

^a réf [3]

Tableau (3.2) : Les constantes élastiques de (MnS).

Les critères de la stabilité mécanique d'un système cubique, sont donnés par les relations suivantes [12]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III} - 7)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

On remarque que les constantes élastiques de (MnS) satisfont bien ces relations donc (MnS) est mécaniquement stable dans la phase cubique.

Et le module de compression B doit satisfaire à son tour le critère de stabilité :

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III} - 8)$$

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement C_{44} et la constante de cisaillement C_S

$$C_S = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{III - 9})$$

Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [13]:

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_S} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III - 10})$$

$A=1$ pour un cristal isotropie et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie.

$A<1$ le cristal est plus rigide le long de la direction $\langle 100 \rangle$ du cube.

$A>1$ il est plus rigide le long des axes $\langle 111 \rangle$ [14].

A partir des constantes élastiques on peut calculer la compressibilité **B**, les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III - 11})$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{III - 12})$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (\text{III - 13})$$

$$\nu = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \quad (\text{III - 14})$$

Le module de Young qui donne des informations sur la rigidité est estimé comme le module de proportionnalité d'un ordre linéaire entre la contrainte et la déformation. Un module d'Young plus élevé correspond à un matériau plus dur. Comme on peut le voir dans le tableau (3.3), le module de Young de *MnS* est grand, ce qui indique que *MnS* est rigide.

Nos résultats ont clairement montré que la valeurs B est supérieure à la valeur de G, la valeur B/G prédit expérimentalement le comportement fragile et ductile des matériaux. La valeur critique qui distingue la fragilité de la ductilité est de 1.75 [15,16]. Dans les calculs actuels, la valeur de B/G calculée pour le MnS est supérieure à 1.75. Il existe une différence significative entre notre résultat par rapport à la référence [3], et qui signifie que le MnS est de nature ductile.

MnS	B	Cs	A	G	E	ν	B/G
Ce travail	67	9.094	2.339	15	155.5	0.35	4.466
Exp	/	/	/	/	/	/	/
Autres calculs	67.245 ^a	/	/	48.355 ^a	117.017 ^a	0.32 ^a	1.391 ^a

^a réf [3]

Tableau (3.3): Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , pour le composé MnS

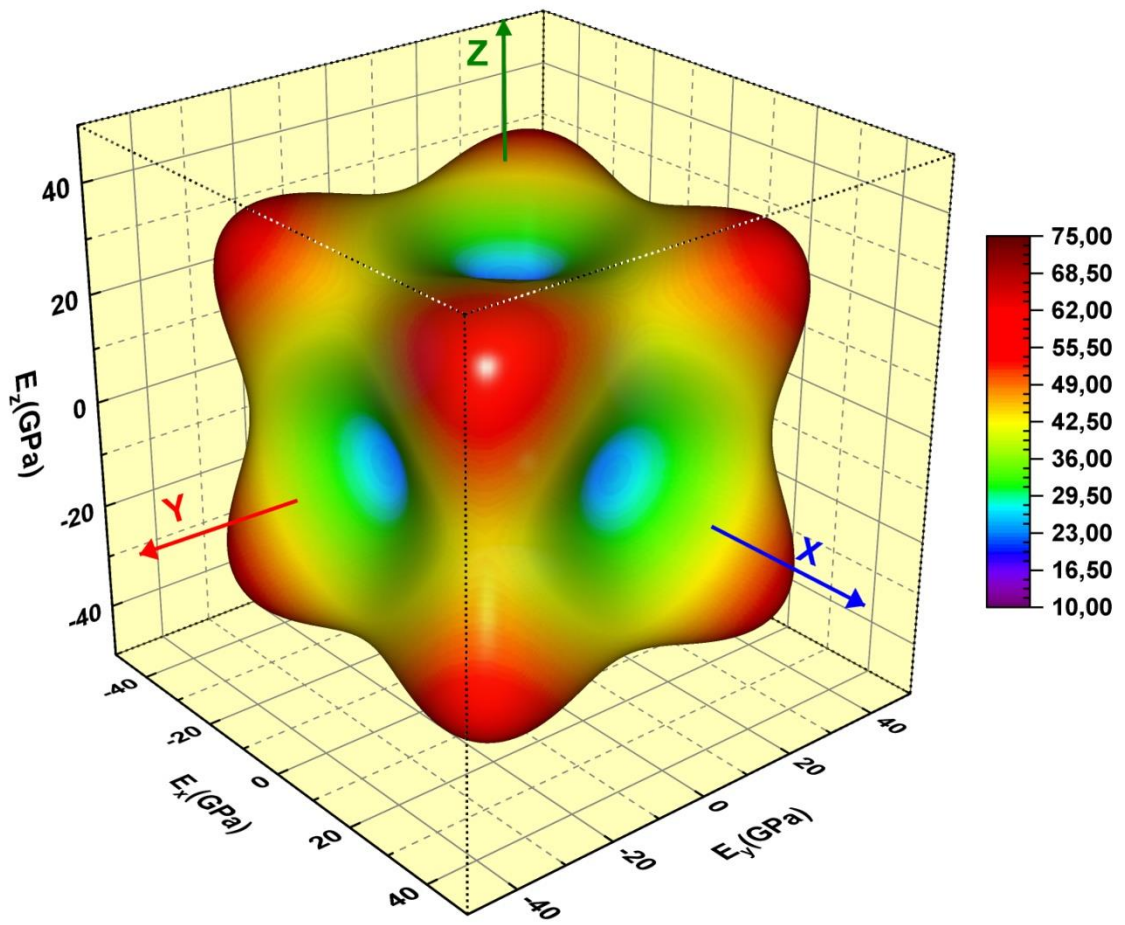
L'anisotropie élastique du cristal peut être également estimée par la surface tridimensionnelle qui représente la dépendance de la direction du module de compressibilité β . (ou de la compressibilité $\beta = 1 / B$) et du module de Young E.

Pour le système cristallin cubique, E et B sont exprimés comme suit [17]:

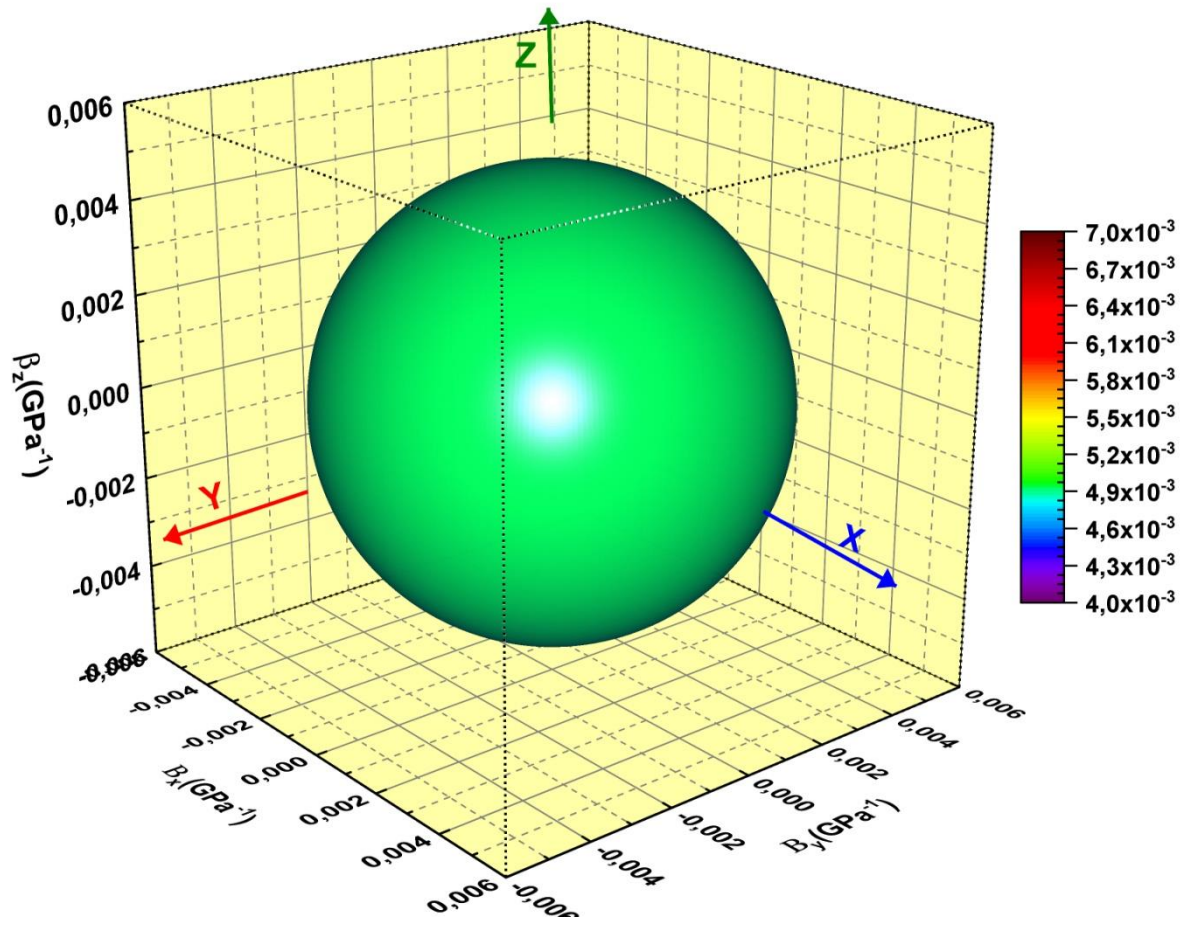
$$\beta = (S_{11} + 2S_{12})(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (\text{III-15})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) \quad (\text{III-16})$$

Où l_1 , l_2 et l_3 désignent les cosinus directeurs qui relient les directions a, b et c du réseau en coordonnées sphériques et S_{ij} sont les composantes du tenseur de la compliance élastique. Dans la représentation tridimensionnelle (3D) de matériaux élastiquement isotropes, les surfaces fermées du module de Young E et de la compressibilité linéaire β devraient avoir une forme sphérique parfaite. Pour traiter l'anisotropie, nous avons obtenu la dépendance directionnelle à la fois du module d'Young, E, et de la compressibilité linéaire, comme le montre la figure (3.3) et (3.4) respectivement. On peut évidemment observer la déviation de la surface fermée par rapport à la forme sphérique. Pour la forme du module de Young E, ce qui indique que cette structure a un certain degré d'anisotropie élastique.



Figure(3.3): Représentation tridimensionnelle du module de Young du (MnS)



Figure(3.4): Une représentation tridimensionnelle de la compressibilité de (MnS).

3.2.2- Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye Θ_D :

La température de Debye Θ_D est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associée élevée. Elle intervient dans le modèle de Debye et peut être calculée à partir des constantes d'élasticité en utilisant la vitesse d'onde élastique moyenne V_m , par l'équation suivante

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{III. 17})$$

Où h , K_B , n et V sont la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, le volume de la maille élémentaire respectivement et V_m la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne v_m est donnée par :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_S^3} + \frac{1}{V_P^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 18})$$

Où V_S et V_P sont la vitesse de l'onde de cisaillement et la vitesse de l'onde de compression des matériaux polycristallins respectivement et sont donnés par l'équation de Navier comme suit :

$$V_S = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} , \quad V_P = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 19})$$

Avec ρ est la masse volumique du matériau.

Les résultats de nos calculs pour la vitesse de l'onde de cisaillement V_S , la vitesse de l'onde de compression V_P , vitesse moyenne V_m , et la température de Debye Θ_D sont récapitulés dans le **tableau 3.4**. Nous trouvons de température de Debye relativement faible pour le matériau, suggérant une conductivité thermique et une température de fusion relativement très petites.

Tableau 3.4 : masse volumique, vitesses de l'onde de cisaillement, compression et moyenne et la température de Debye.

	P (g/cm^3)	V _s (m/s)	V _p (m/s)	V _m (m/s)	θ _D (K)
BN	2.013881	2729.158	6572.683	3087.695	330.23

3.3- Propriétés électroniques.

3.3.1- Introduction.

Pour étudier les propriétés électroniques des matériaux, il est nécessaire de comprendre la distribution des bandes d'énergie et leurs origines. La théorie des bandes est une modélisation quantique des valeurs d'énergie dans la physique du solide. Dans cette approche, les électrons ne peuvent pas occuper des niveaux d'énergie, les valeurs d'énergie sont incluses dans certains intervalles d'énergie, qui sont séparés par des «gaps » sont appelés gaps d'énergie ou zones interdites. Cette approche explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux et permet de comprendre les propriétés électroniques. Ces états actifs sont représentés par une région dans l'espace réciproque appelée zone de Brillouin, est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque, elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais. La première zone de Brillouin d'un réseau de bravais cubique à faces centrées (cfc) est représentée dans la Figure (3.5) Certains points de haute symétrie revêtent un intérêt particulier, et ils sont notés par des lettres majuscules par exemple Γ, X, L, W, \dots

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées

$$K_{\Gamma} = (0,0,0)$$

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y ou K_z avec l'une des faces carrées. Où :

$$K_X = \frac{2\pi}{a} (\mp 1, 0, 0), K_Y = \frac{2\pi}{a} (0, \mp 1, 0) \text{ et } K_Z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \mp 1).$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont

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

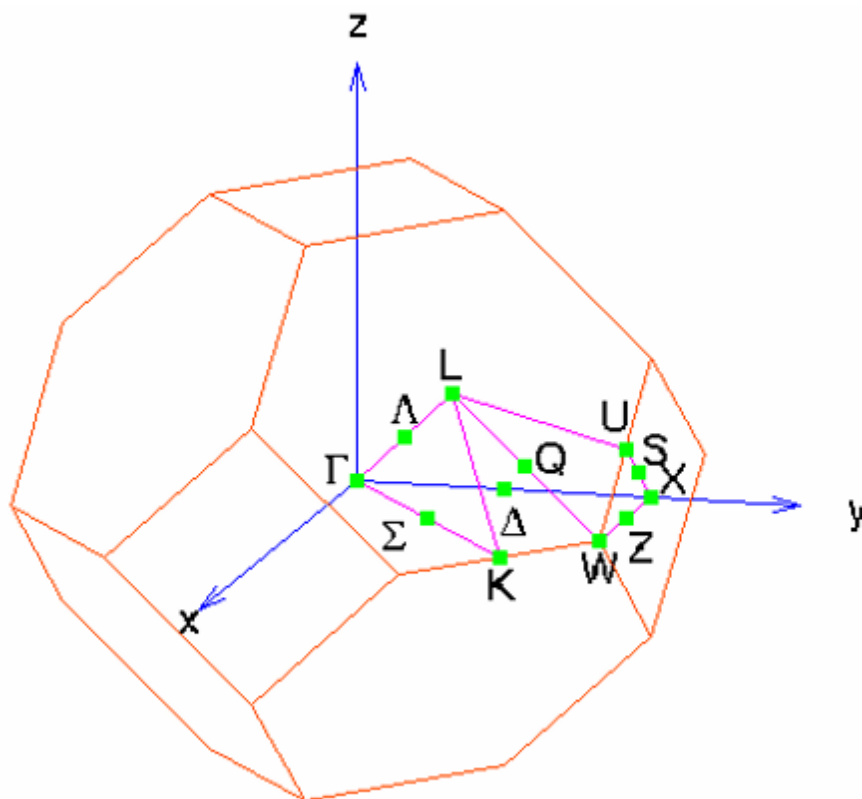
W: ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont

$$\mathbf{K}_W = \frac{2\pi}{a} (0, 1/2, 1)$$

Z: ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées $\mathbf{K}_Z = 2\pi/a (1, 1/2, 1)$ (III - 21)

Tous ces points sont liés par des directions, elles-mêmes décrites par des symboles. Ces descriptions sont particulièrement utilisées lors de la caractérisation des propriétés électroniques d'un solide, comme par les diagrammes de bandes électroniques.

3.3.2- Structure électronique de bandes.



On rappelle que les structures électroniques de soufre et du Manganèse sont :

- Manganèse (Mn) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$.
- Soufre (S) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 3d de Manganèse constituent la zone de conduction.

Figure(3.5): La première zone de Brillouin d'un réseau (cfc).

Le *MnS* est un semi-conducteur magnétique à gap indirecte [18] comme (figure 3.6), le minimum de la bande de conduction est situé au point W et K et le maximum de la bande de valence est situé au point Γ de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 0 eV, cette valeur est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale, cela est dû à l'approche GGA utilisée dans ce travail et connue de sous-estimer la valeur du gap, la valeur du moment magnétique totale est $5.00 \mu_B$, cette valeur très importante traduit le caractère ferromagnétique de *MnS*. La valeur importante du gap lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives.

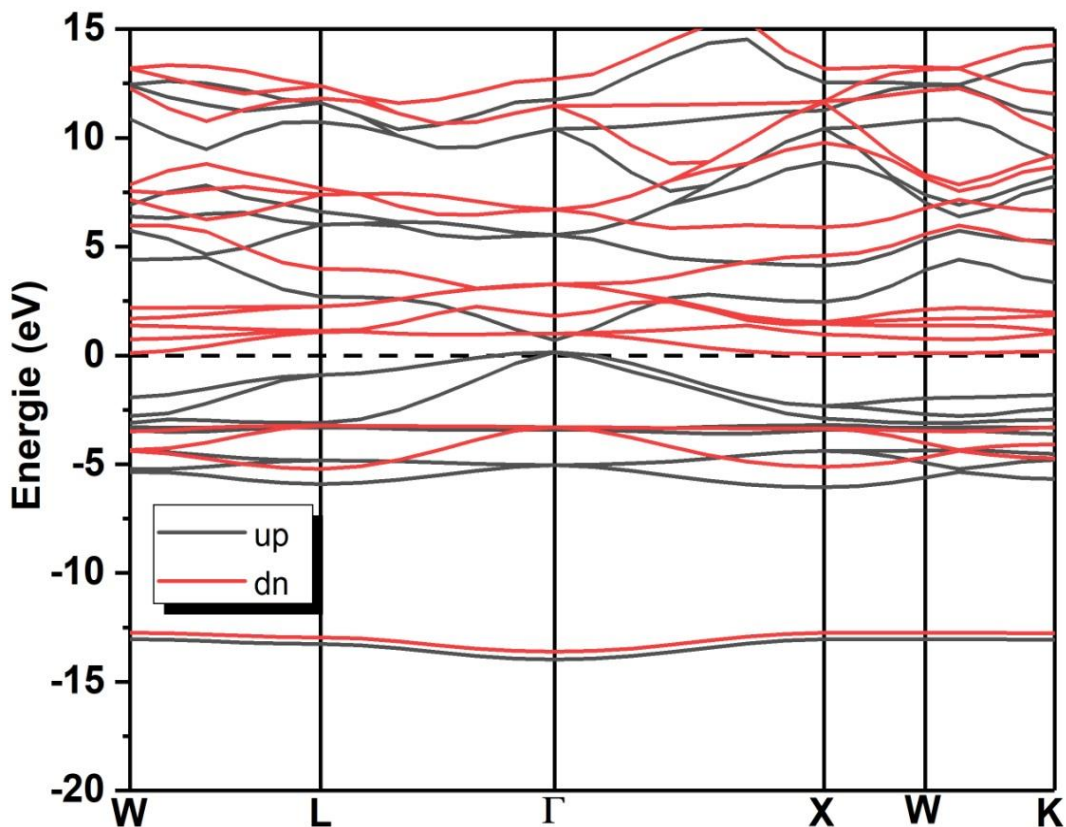


Figure (3.6): Structure des bandes d'énergie de MnS .

La comparaison des séparations des bandes d'énergie, directe (fondamentale) $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$, et indirectes $\Gamma_v \rightarrow X_c$, $\Gamma_v \rightarrow L_c$, calculées théoriquement par autres auteurs et expérimentalement sont démontrées dans le (Tableau 3.4). Les valeurs de gap fondamental obtenues sont $E_G = 1\text{eV}$ pour MnS et aux valeurs expérimentales $E_G = 3.82\text{eV}$. Nous remarquons une petite différence entre les valeurs calculées et aux résultats expérimentaux dû à l'utilisation de l'approximation GGA-PBESOL. Cette approximation donne une estimation des gaps énergétiques car elle prend en compte les énergies d'excitation des quasiparticules et ceci est principalement dû aux méthodes de travail.

Matériaux (MnS)	$\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$	$\Gamma_v \rightarrow X_c$	$\Gamma_v \rightarrow L_c$
Ce travail (eV)	1.00	0	1.20
Exp (eV)	/	/	/
Théo (eV)	/	/	/

Tableau (3.4): L'énergie de gap direct ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) et indirects ($\Gamma_v \rightarrow X_c$), ($\Gamma_v \rightarrow L_c$) pour MnS à pression nulle dans la phase zinc- blende.

3.3.3- Densité d'états (DOS).

La densité d'états d'un solide peut être définie comme le nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques d'un système en fonction de l'énergie. Pour mieux comprendre la structure des bandes, il est intéressant de déterminer les spectres de densité totale et partielle d'états afin d'analyser et de connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons. Dans notre étude, le calcul de densité de cas apparaît comme un moyen de valider des diagrammes à barres sur l'ensemble de la région de Brillouin, et pas seulement dans des directions distinctes. La densité d'états pour chaque composé a été calculée par l'approximation GGA-PBESOL, et nous avons calculé la densité d'états totale et partielle (DOS) de MnS. Les figures (3.7 ;3.8 et 3.9) nous montrent la densité d'états totale et partielle obtenue par GGA-PBESOL pour le composé MnS dans la phase zinc-blende.

L'allure de la courbe de DOS ne dépend donc pas simplement du calcul auto-cohérent. Le nombre de pics de DOS, leur hauteur et leur largeur apparente dépendent également de ces paramètres.

Dans la partie entre (-15 ; -12.5eV) on note que les bandes sont dominées par l'orbitale **s** de l'atome **S** avec une petite contribution de l'orbitale **p** de l'atome **Mn**. Par contre dans la partie entre

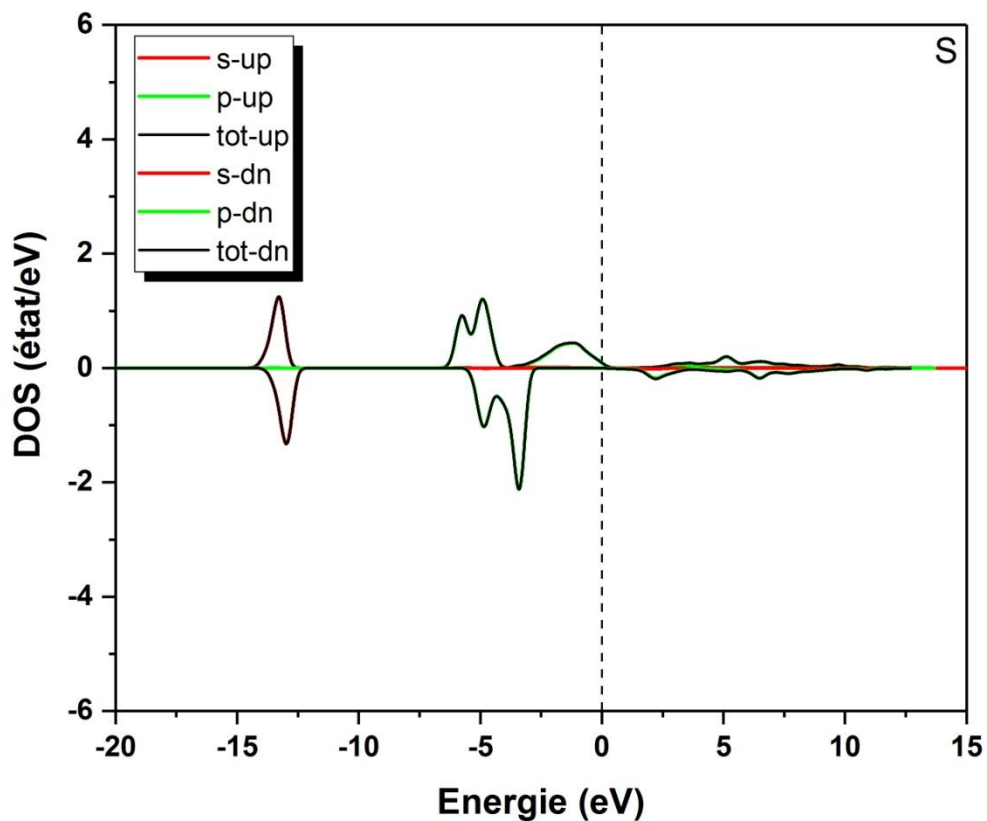
($-7.5 ; -4eV$) on notons que les bandes d'énergie sont dominées par l'orbitale d de l'atome Mn avec une contribution considérable de l'orbitale p de l'atome S .

Dans la partie ($-4 ; 0eV$) les bandes d'énergie sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Mn avec spin up et le grand pic vient de la faible dispersion des bandes correspondantes.

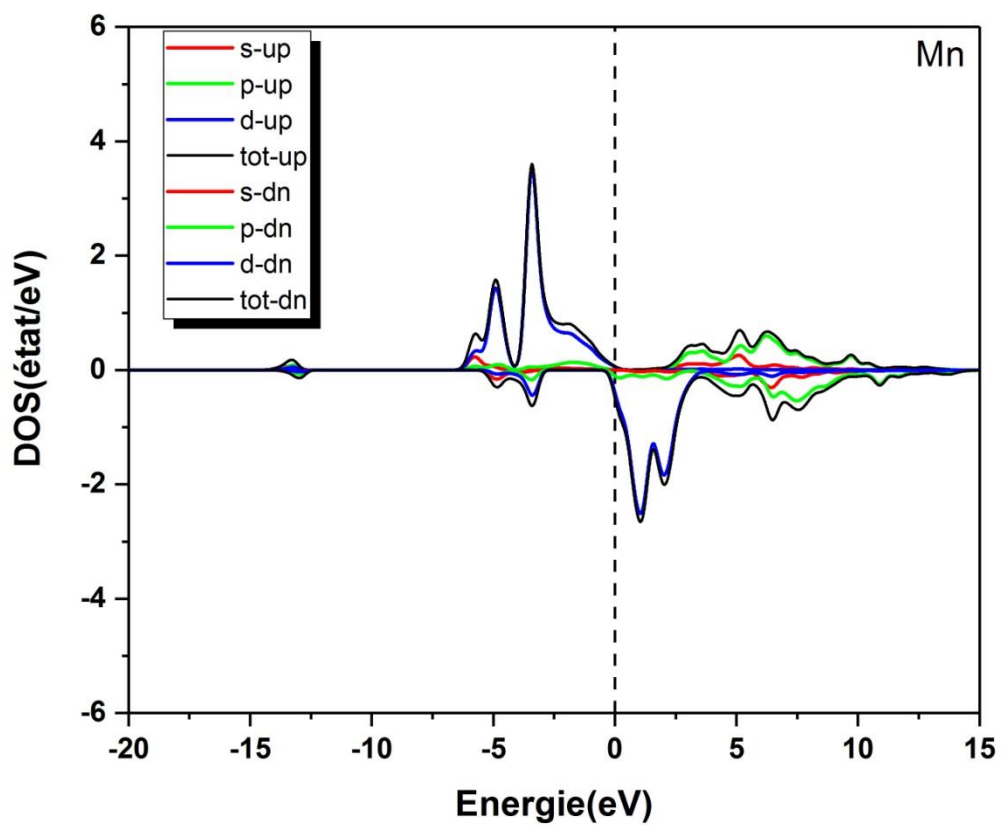
Dans la partie ($-7.5 ; -2.5eV$) les bandes d'énergie sont dominées par l'orbitale p de l'atome de S avec spin down.

Dans la partie ($0 ; 5eV$) les bandes d'énergie sont dominées par l'orbitale d de l'atome de Mn avec spin down.

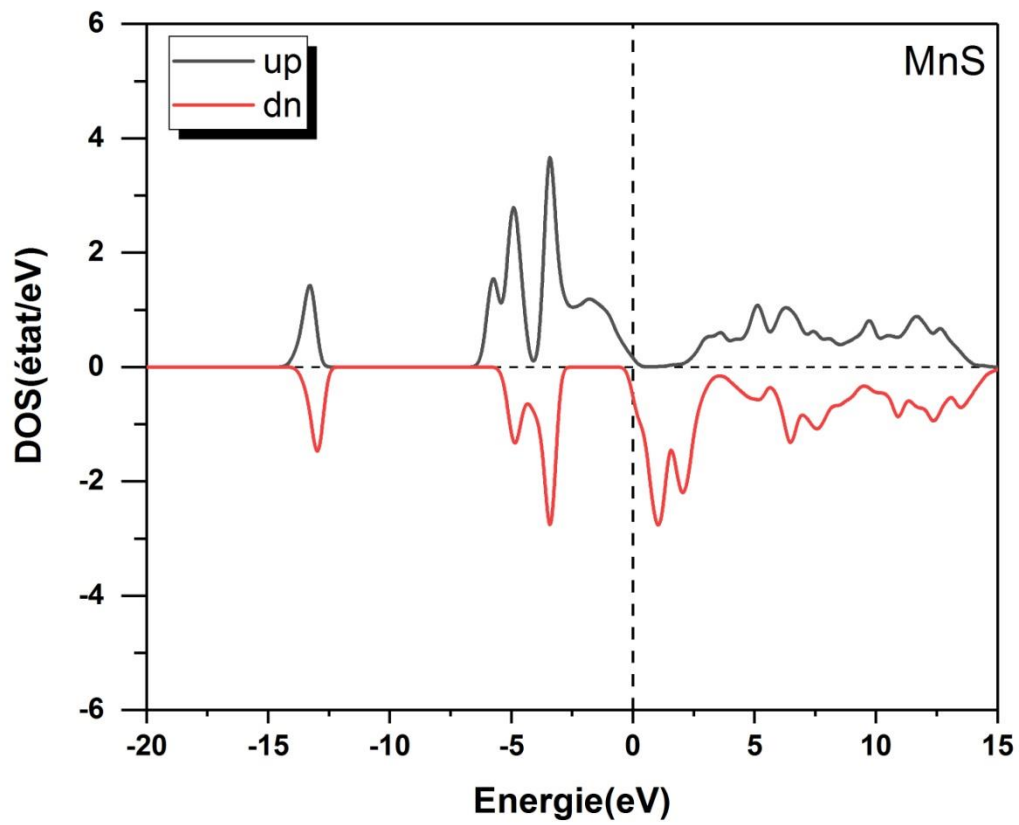
Dans la partie entre ($5 ; 12.5eV$) on note que les bandes sont dominées par l'orbitale s, p de l'atome Mn avec une petite contribution de l'orbitale p de l'atome S avec spin up et down.



Figure(3.7): La densité d'états, totale et partiels de (S).



Figure(3.8): La densité d'états, totale et partiels de (*Mn*).



Figure(3.9): La densité d'états, totale et partiels de (*MnS*).

3.4- Propriétés thermodynamiques.

3.4.1- Introduction.

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19^{ème} siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion des savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant le 19^{ème} siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques. La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Il est connu que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons).

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans le présent mémoire de master, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [19,20]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS est bien décrite dans la référence [19]. Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye.

D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques classiques. Le programme se concentre en obtenir autant que possible de renseignements thermodynamiques à partir d'un ensemble minimal de données (E, V)

Pour étudier les propriétés thermiques nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye. Le modèle de Debye représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée et qui considère le solide comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les $3n$ branches de phonons sont alors remplacés par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D K$, C_D est la vitesse du son (V_m) dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3n$ ce qui impose un vecteur d'onde limite K_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement n

vecteur d'ondes. La densité d'état des phonons donné par le modèle de Debye est approximativement construite en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un solide, donc [19]:

$$g_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D}, & \text{si : } \omega < \omega_D \\ 0, & \text{si : } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (\text{III. 20}) \quad *$$

ω_D est la fréquence de Debye, reliée directement à la température de Debye :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} C_D \quad (\text{III. 21})$$

Où v le volume de la maille primitive et C_D la vitesse de Debye dans un solide isotrope est donnée par [24] :

$$C_D = f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{\rho}} \quad (\text{III. 22})$$

Où :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{2/3} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 23})$$

ρ est la masse volumique, σ est le coefficient de Poisson et B_S est le module de compressibilité adiabatique :

$$B_S = -V \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III. 24})$$

Finalement, on peut écrire :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(6\pi^2 V^{1/2} n \right) f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 25})$$

M est la somme des masses des atomes d'une maille primitive.

Dans le modèle quasiharmonique de Debye, Θ_D est fonction du volume, et le coefficient de Grüneisen sera :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{III. 26})$$

L'insertion de g_{Debye} dans les expressions quasi-harmoniques donne les propriétés thermodynamiques suivantes (l'énergie libre de Gibbs de Helmholtz (F), entropie (S), la capacité calorifique à volume constant (C_V et C_P) et le coefficient de dilatation thermique (α) sont exprimés :

$$F(\theta_D, T) = \frac{9}{8}nk_B\theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nk_B T D(\theta_D/T) \quad (\text{III. 27})$$

$$S = -3nk_B \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) + 4nk_B D(\theta_D/T) \quad (\text{III. 28})$$

$$C_V = 12nk_B D(\theta_D/T) - \frac{nk_B(\theta_D/T)}{e^{\theta_D/T} - 1} \quad (\text{III. 29})$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III. 30})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma C_V}{V B_T} \quad (\text{III. 31})$$

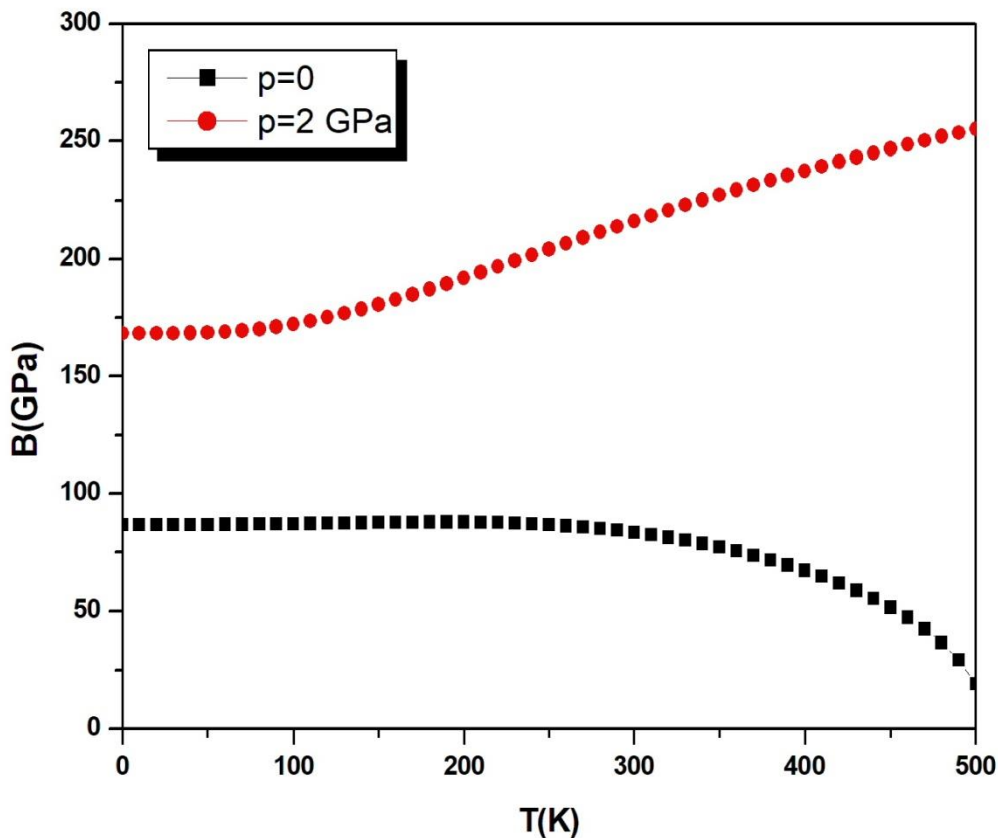
Où n est le nombre d'atome par maille primitive, et D représente l'intégrale de Debye:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (\text{III. 32})$$

3.4.2- Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température à la pression $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$.

3.4.2.1- Module de compressibilité $B(\text{GPa})$.

Sur la figure (3.10), nous représentons la variation en fonction de la température à la pression $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$ pour le module de compression du MnS . A la pression zéro le module de compressibilité B diminue en fonction de la pression et cela du principalement à l'augmentation de la taille en augmentant la température. A la pression de 2 GPa la variation de B est totalement différente, et contrairement à $P=0$, on remarque que B augmente en fonction de la pression. Cela peut-être interprété par l'instabilité de la structure à $p=2$ GPa.



Figure(3.10): Variation du module de compression (β) de MnS en fonction de la température pour les pressions $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$.

3.4.2.2- La capacité calorifique à pression constante C_P (J/mol.K).

La capacité calorifique à pression constante ou capacité calorifique est l'énergie thermique nécessaire pour élever la température d'une masse donnée de matériau d'un degré dans une transformation quasi-constante à pression constante (exprimée en J/mol.K) [21] :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III - 33})$$

La figure (3.11) représente le diagramme de l'évolution de La capacité calorifique à pression constante (C_p) en fonction de la température à la pression $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$ pour MnS. La figure révèle la proportionnalité directe entre (C_p) et la température T ; A la pression $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$ Augmente (C_p) avec l'augmentation de la température. On remarque que la pression a presque un effet négligeable sur La capacité calorifique à pression constante en fonction de la température.

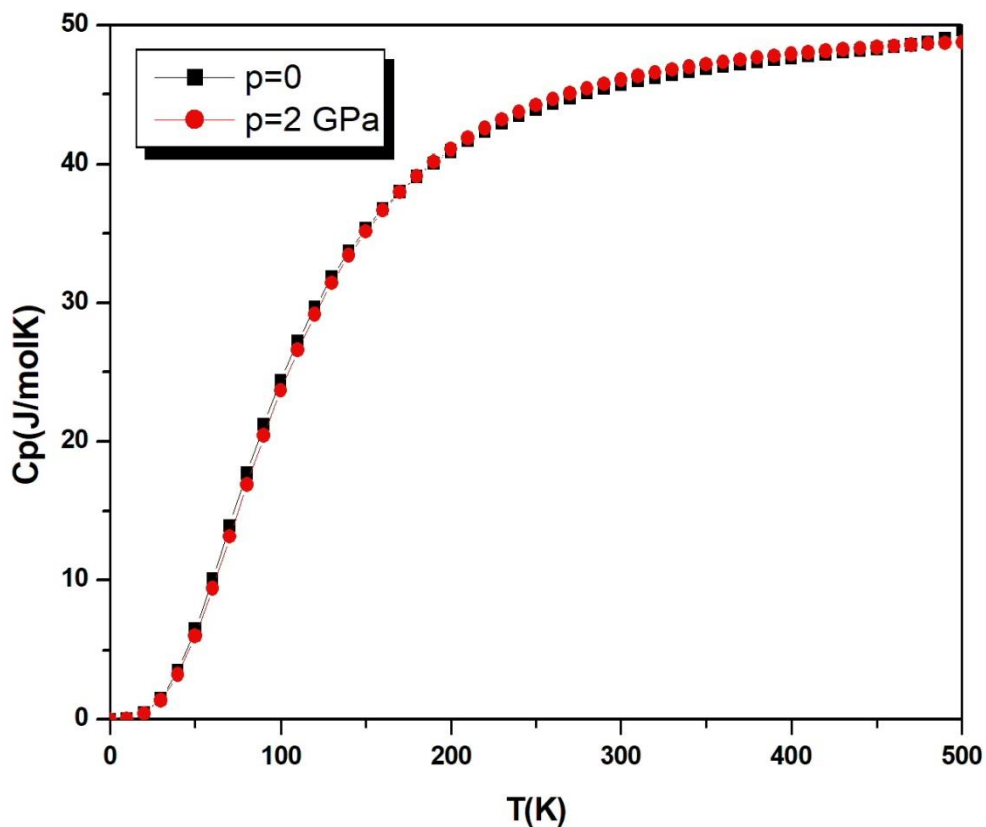


Figure (3.11): Variation de la capacité (C_P) du MnS en fonction de la température pour les pressions $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$.

3.4.2.3- La capacité calorifique à volume constante C_V (J/mol.K).

La capacité calorifique à volume constant ou la capacité thermique, représente l'énergie thermique nécessaire pour élever d'un degré la température d'une masse de matière donnée dans une transformation quasi-statique à volume constant (exprimée en J/mol.K) [21] :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III - 34})$$

La figure (3.12) montre le comportement de la capacité (C_V) calorifique en fonction de la température pour le composé MnS . A la pression $P = 0 \text{ GPa}$ et $P = 2 \text{ GPa}$.

Sur la figure(3.12). Nous présentons la variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V) en fonction de la température à 0 et 2 GPa pour MnS . On constate qu'il présente le même comportement sous pression et température du composé. La capacité calorifique des systèmes étudiés révèle deux comportements différents en fonction de T dans la gamme étudiée.

A basse température, (C_V) augmente rapidement avec la température, à haute température elle augmente lentement avec la température et se rapproche d'une constante appelée la limite de Dulong-Petit ; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il a été dépendu de toutes deux, la température et la pression ; pour les trois composées. A basse température, l'augmentation de la pression influe considérablement sur le taux de changement de (C_V) en fonction de la température comme le montre clairement les figures (3.12).

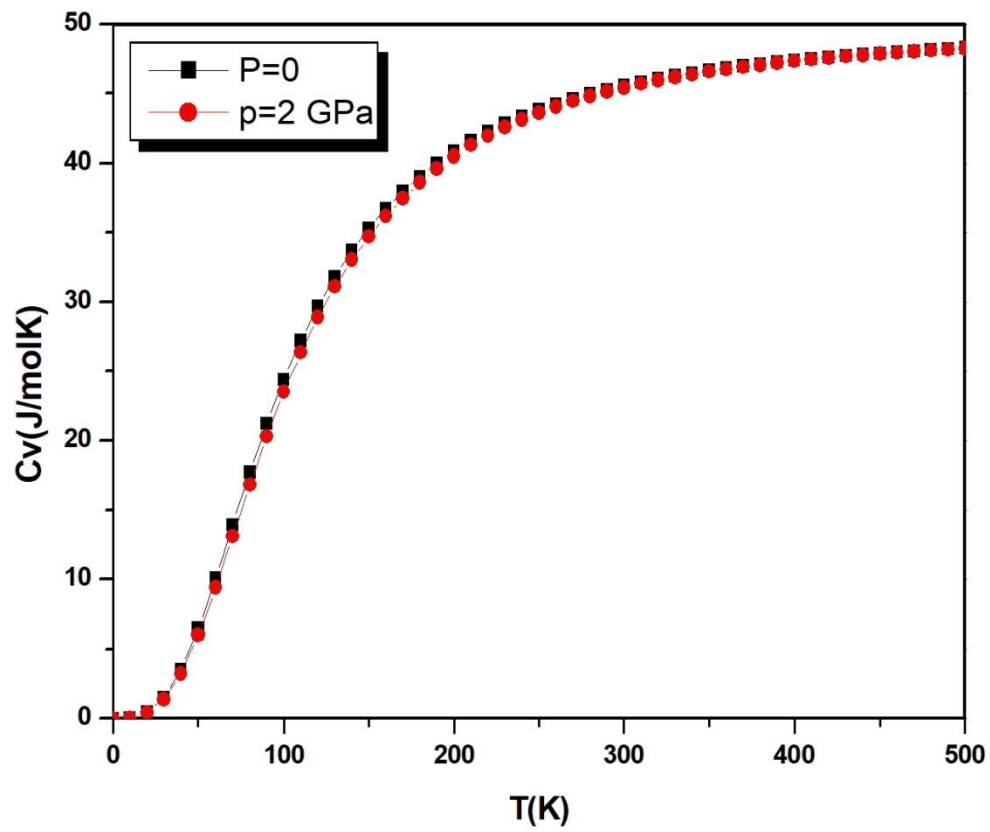


Figure (3.12): Variation de la capacité calorifique volumique constante (C_v) de MnS en fonction de la température. A la pression $P=0$ GPa et à $P=2$ GPa.

3.4.2.4- L'entropie S(J/mol.K).

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée (S), appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en (J), vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$S = \frac{Q_{rév}}{T} \quad (\text{III - 35})$$

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important. Pour le solide, la différentielle de l'entropie est donnée par [21] :

$$dS_{\text{sol}} = mC_P \frac{dT}{T} \quad (\text{III - 36})$$

Les variations de l'entropie (S) en fonction de la température pour le composé MnS à P=0 et à P=2 GPa, sont représentées sur la figure (3.13). L'entropie augmente rapidement avec l'augmentation de la température.

Nous pouvons voir que l'entropie présente le même comportement dans la plage de température de 0 à 500 K pour différentes pressions.

A très basse température, S augmente rapidement avec l'augmentation de la température T. Et elle augmente lentement et devient plus similaire au comportement sublinéaire à hautes températures. A une température donnée, S diminue avec l'augmentation de la pression.

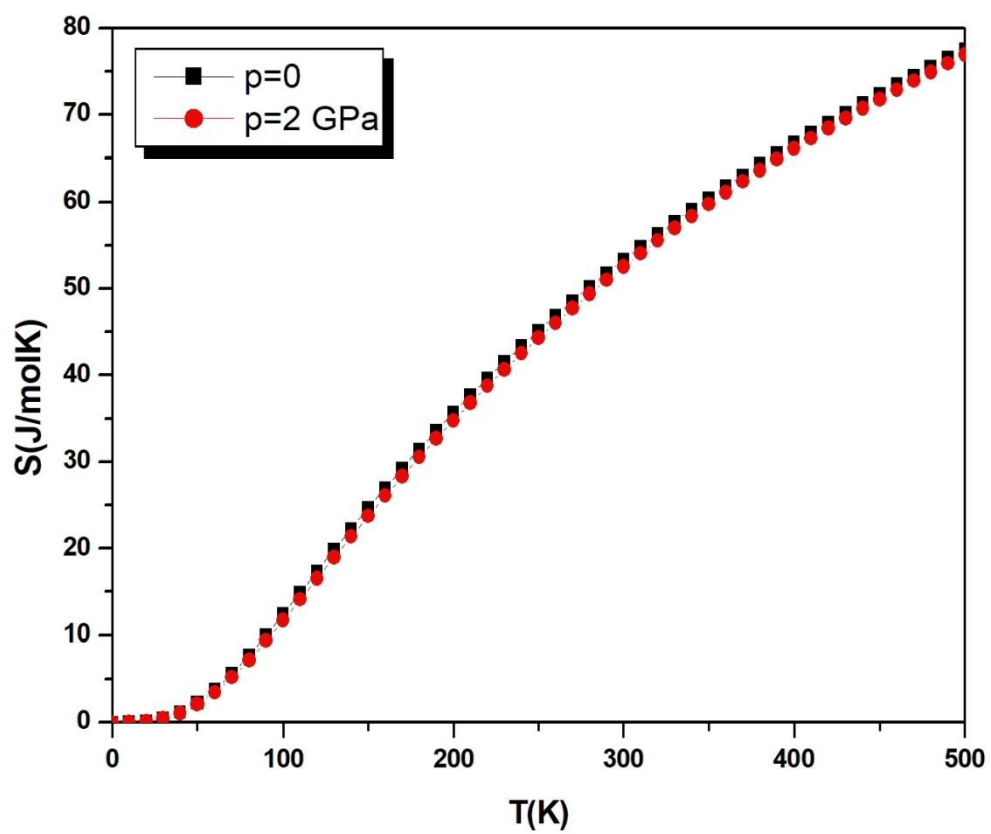


Figure (3.13): Variation de l'entropie (S) de MnS en fonction de la température pour les pressions $P=0$ GPa et $P=2$ GPa.

3.4.2.5- La température de Debye θ_D (K).

La figure (3.14) montre les changements de température de Debye θ_D avec les changements de température sous pression constante $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$ pour MnS

Où la température de Debye θ_D est presque constante à la pression de $P=0\text{GPa}$ avec une légère diminution à la température de 500K , tandis qu'à la pression de $P=2\text{GPa}$ la température de Debye diminue plus rapidement avec l'augmentation de la température. A une température de $T=0\text{K}$ à pression $P = 0\text{GPa}$ c'est ($\theta_D=495$) et à pression $P = 2\text{GPa}$ c'est ($\theta_D=423$) et à une température de $T=500\text{K}$ à pression $P=0\text{GPa}$ c'est ($\theta_D=407$) et à pression $P = 2\text{GPa}$ c'est ($\theta_D=413$) c'est-à-dire température et la pression ont un effet sur la température de Debye θ_D .

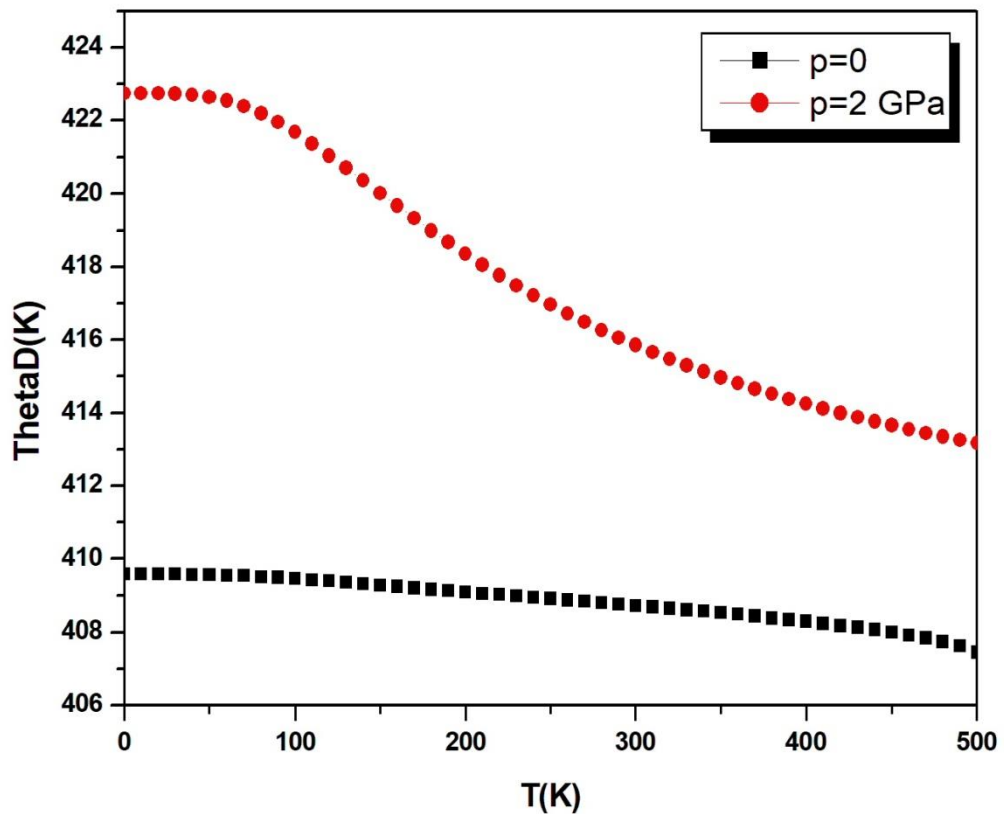


Figure (3.14) : Variation de la température de Debye θ_D (K) de MnS en fonction de la température pour les pressions $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$.

3.4.2.6- Le coefficient de dilatation thermique $\alpha(10^{-5}/K)$.

La figure (3.15) montre les changements du coefficient de dilatation thermique (résultant de l'augmentation du taux de la distance entre les atomes du solide lorsqu'il est chauffé) α avec les changements de température sous pression constante $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$ pour le composé MnS . Où le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour atteindre son pic à $T=150\text{K}$ et diminue à nouveau avec une augmentation de température à $P=2\text{GPa}$ pression, tandis que α augmente avec l'augmentation de la température pour augmenter sa vitesse à $T=400\text{K}$ par rapport à la pression $P=0\text{GPa}$. Cela signifie que la fixation et la température sont faibles dans les pressions et les basses températures.

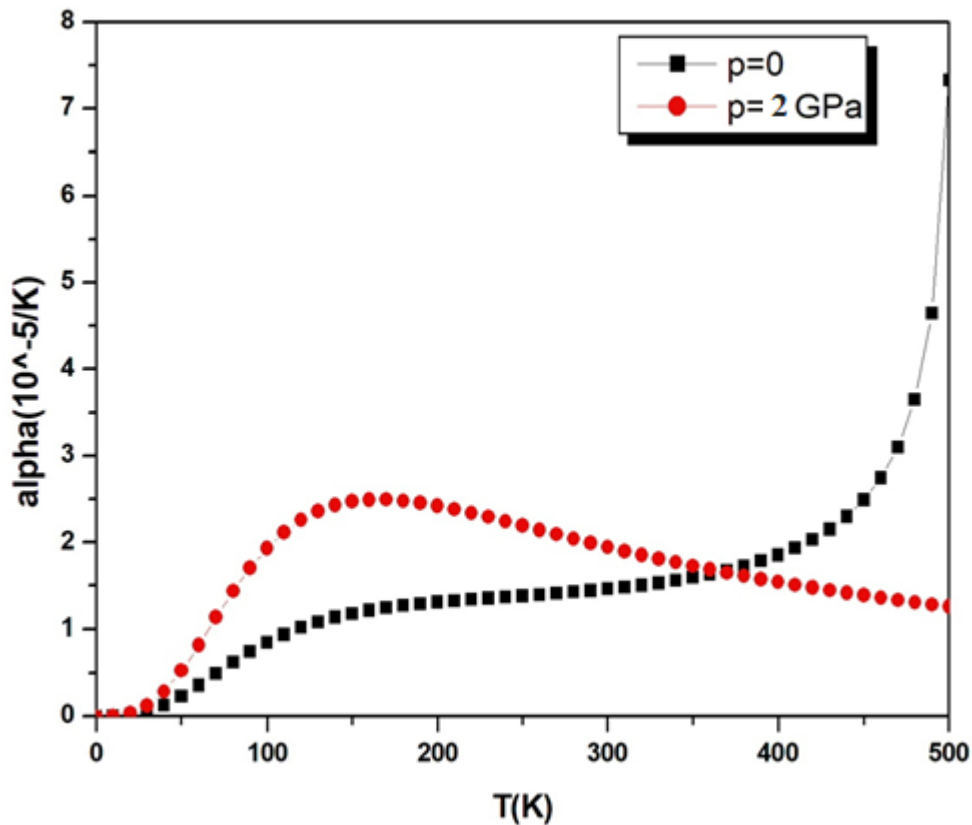


Figure (3.15): Variation du coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}/K$) de MnS en fonction de la température pour les pressions $P=0\text{GPa}$ et $P=2\text{GPa}$.

Références.

1. Wang, S., Li, K., Zhai, R., Wang, H., Hou, Y., & Yan, H. (2005). Synthesis of metastable γ -manganese sulfide crystallites by microwave irradiation. *Materials chemistry and physics*, 91(2-3), 298-300.
2. Kavcı, O., & Cabuk, S. (2014). First-principles study of structural stability, elastic and dynamical properties of MnS. *Computational materials science*, 95, 99-105.
3. Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9), 244.
4. Nagai, R., Akashi, R., Sasaki, S., & Tsuneyuki, S. (2018). Neural-network Kohn-Sham exchange-correlation potential and its out-of-training transferability. *The Journal of chemical physics*, 148(24), 241737.
5. Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.
6. Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P. M., Beuken, J. M., Bottin, F., Boulanger, P., ... & Zwanziger, J. W. (2009). ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12), 2582-2615.
7. Ishida, Y., Mita, Y., Kobayashi, M., Endo, S., & Mochizuki, S. (2004). Pressure-induced phase transition in α -MnS. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 272, 428-429.
8. McCammon, C. (1991). Static compression of α -MnS at 298 K to 21 GPa. *Physics and chemistry of minerals*, 17(7), 636-641.
9. Yang, W. Q., Zhu, X. H., Wei, Z. R., Yang, D. Y., & Li, L. Z. (2011). The high-pressure structural transition in MnS: an ab initio study. *Molecular Physics*, 109(2), 251-256.
10. Hines, R. I., Allan, N. L., Bell, G. S., & Mackrodt, W. C. (1997). An ab initio Hartree-Fock study of the magnetic states of the polymorphs of MnS. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(34), 7105.
11. Schreiber, E., Anderson, O. L., & Soga, N. (1973). *Elastic constants and their measurement* (Vol. 6, pp. 1-79). New York: McGraw-Hill.
12. Born, M., & Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press.
13. Zener, C. (1948). *Elasticity and anelasticity of metals*. University of Chicago press.
14. Newnham, R. E. (2005). *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press on Demand.
15. Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
16. Shein, I. R., & Ivanovskii, A. L. (2008). Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(41), 415218.
17. Sara, C. H. E. L. L. A. L. I. (2020). *Etude comparative des propriétés optoélectroniques et mécaniques des semiconducteurs* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).

18. Gao, X. D., Li, X. M., & Yu, W. D. (2004). Morphology and optical properties of amorphous ZnS films deposited by ultrasonic-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method. *Thin solid films*, 468(1-2), 43-47.
19. Blanco, M. A., Francisco, E., & Luana, V. (2004). GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1), 57-72.
20. Blanco, M. A., Pendás, A. M., Francisco, E., Recio, J. M., & Franco, R. (1996). Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 368, 245-255.
21. Mazari, S. (2019). *Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)* (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).

A large, teal-colored decorative shape with a wavy bottom edge and a stepped top edge, serving as a background for the text.

Conclusion générale

Conclusion générale.

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du composé (MnS), en utilisant la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) avec l'approximation (GGA-PBESOL).

Le Sulfure de manganèse (MnS) est un semi-conducteur composé du Mn du groupe *VIIIB* et de S du groupe *VIA* cristallise dans une structure cubique, Cette structure possède les éléments de symétrie du groupe d'espace ($F\bar{4}3m$) de numéro 216

Nos résultats principaux de ce travail peuvent être résumés comme suit:

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille a , le module de compressibilité et sa dérivée première par rapport à la pression et l'énergie totale de la maille élémentaire du composé (MnS) cristallisant dans la structure zinc-blende. Nous avons noté que nos résultats concordent bien avec les résultats expérimentaux et théoriques obtenus précédemment. Ensuite, nous calculons les constantes élastiques. Nos résultats sont en très bon accord Avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques. Les valeurs des constantes élastiques, calculées sont soumises aux conditions de stabilité, ce qui nous a permis de conclure qu'il est mécaniquement stable. En calculant les rapports B/G, nous avons montré que le (MnS) est classé comme un matériau ductile.

Dans la deuxième partie, nous définissons la structure électronique du MnS dans la phase zinc-blende. Notre calcul de la structure de bande montre que MnS adopte un gap d'énergie directe nulle comme le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Les différences des gaps d'énergie dans le MnS ont été calculées par approximation GGA-PBESOL. La densité totale (TDOS) et la densité partielle (PDOS) des cas ont été calculées et analysées.

Enfin, nous avons également étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température comme le module de compressibilité β (GPa), la capacité calorifique à pression constante C_P (J/mol.K), la capacité calorifique à volume C_V (J/mol.K), l'entropie S (J/mol.K), la température de Debye θ_D (K) et le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}/K$) ainsi que l'effet de la pression sur ces grandeurs pour le composé (MnS) .

ملخص

كبريتيد المنغنيز MnS شبه موصل من المجموعة ($VIIB - VIA$) ، بمجموعة فضاء $F\bar{4}3m$ رقم 216 الذي يتلور في عدة أشكال ، حيث يتمتع بخصائص إستثنائية مما جعله مثير للإهتمام .

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المرنة والديناميكية الحرارية للمركب MnS في هيكل كبريت الزنك، حيث تستند حساباتنا إلى طريقة الكمون الزائف والأمواج المستوية ($PP-PW$)، بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، بإستعمال تقريب ($GGA-PBESOL$)، الحسابات تمت بإستخدام برنامج $CASTEP$ ، النتائج التي توصلنا إليها مقارنة للنتائج التجريبية والنظرية الموجودة .

يمكن إعتبار نتائجنا المحسوبة بمثابة تنبؤ لبحوث تجريبية مستقبلية.

Résumé

Le sulfure de manganèse MnS est un semi-conducteur du groupe ($VIIB-VIA$), groupe spatial $F\bar{4}3m$ groupe $n^{\circ}216$ qui cristallise sous plusieurs formes, où il possède des propriétés exceptionnelles qui le rendent intéressant.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du MnS dans la structure zinc-soufre, où nos calculs sont basés sur la méthode des ondes pseudo-potentielle et planes ($PP-PW$). Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation ($GGA-PBESOL$). Les calculs ont été effectués à l'aide du programme $CASTEP$, nos résultats sont proches des résultats expérimentaux et théoriques existants.

Nos résultats calculés peuvent être considérés comme une prédiction pour de futures recherches expérimentales

Abstract

Manganese sulfide MnS is a semiconductor of group ($VIIB-VIA$), space group $F\bar{4}3m$ group No. 216 that crystallizes in several forms, where it has exceptional properties that make it interesting.

The objective of this thesis is to study the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of MnS in the zinc-sulfur structure, where our calculations are based on the pseudo-potential plane wave ($PP-PW$) method. Based on the density functional theory (DFT), using the ($GGA-PBESOL$) approximation. The calculations were performed using the $CASTEP$ program, our results are close to the existing experimental and theoretical results.

Our calculated results can be considered as a prediction for future experimental research.