

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR –ANNABA
UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
ANNABA



جامعة باجي مختار
- عنابة -

Faculté des Sciences

Année : 2016

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Etude ab-initio des différentes propriétés
structurales, élastiques, électroniques et
thermodynamiques des composés
ternaires (hydrures).**

Option

Physique de la matière condensée

Par

Souad BENLAMARI

DIRECTRICE DE THESE : M^{me} Sabiha AMARA KORBA Prof U.B.M. ANNABA

Devant le jury

PRESIDENT : M^r Hocine MERADJI Prof U.B.M. ANNABA

EXAMINATEUR : M^{me} Zohra CHOUAHDA Prof U.B.M. ANNABA

EXAMINATEUR : M^{me} Salima SAIB Prof Université de M'SILA

EXAMINATEUR : M^{me} Rahima BOULECHFAR M.C.A Université de SKIKDA

EXAMINATEUR : M^r Kamel ZANAT M.C.A Université de GUELMA

Résumé

Ce manuscrit présente une étude théorique ab-initio qui a été effectuée en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermiques des composés Hydrures CaNiH_3 , SrLiH_3 et SrPdH_3 . Les propriétés structurales, élastiques et électroniques ont été calculées avec les deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation : l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés thermiques ont été explorées avec le programme GIBBS qu'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Les états d'équilibres des composés étudiés ont été optimisés à $T = 0$ K pour des pressions entre 0 et 8 GPa.

L'étude de la structure électronique des composés a été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques et les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS). Le calcul a montré l'existence d'un gap énergétique, indirect dans la direction X-M pour SrLiH_3 et un comportement métallique pour les deux composés SrPdH_3 et CaNiH_3 .

Pour une bonne compréhension du comportement mécanique des matériaux considérés sous l'effet de la pression, nous avons calculé d'abord leurs constantes élastiques C_{ij} . Les valeurs numériques obtenues pour les C_{ij} ont été ensuite employées pour quantifier l'anisotropie élastique des systèmes étudiés, L'étude des propriétés élastiques a été suivie par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye.

Finalement, pour déterminer le comportement thermique de ces trois composés sous pression et température, nous avons calculé le paramètre du réseau, le module de compressibilité, la capacité calorifique C_V et C_P et la température de Debye.

Abstract

This manuscript presents a theoretical study ab-initio which was performed using the linear method of augmented plane wave and linearized (FP-LAPW) based on the functional theory of density (DFT) to determine the structural, electronic, elastic and thermal properties of compounds Hydrides, SrLiH₃, SrPdH₃ and CaNiH₃. The structural, elastic and electronic properties were calculated using the two approximations for the exchange-correlation energy: the generalized gradient approximation (GGA) and the approximation of local density (LDA). The thermal properties were explored with GIBBS program that is based on the quasi-harmonic Debye model. The states of equilibrium of the test compounds were optimized at T = 0 K for pressures between 0 and 8 GPa.

The study of the electronic structure of the compounds has been carried through the calculation of the band structure, total and partial electronic density of states diagrams (TDOS and PDOS). The calculation showed the existence of an indirect energy gap in the direction X-M for SrLiH₃ and metallic behaviour for both SrPdH₃ and CaNiH₃ compounds. To understand the mechanical behaviour of materials considered under the influence of pressure, we calculated their first elastic constants C_{ij}. The numerical values obtained for C_{ij} were then used to quantify elastic anisotropy of the systems studied; the study of the elastic properties was followed by the calculation of acoustic wave velocity and the isotropic Debye temperature. Finally, to determine the thermal behaviour of these three compounds under pressure and temperature effect, we have calculated the lattice parameters, the bulk modulus, the heat capacity at constant volume C_V, the heat capacity at constant pressure C_P and the Debye temperature.

ملخص:

في هذا البحث تم استخدام طريقة الحساب النظرية (ab-initio) لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرورية و الحرارية للمركبات SrLiH_3 ، SrPdH_3 و CaNiH_3 وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة (DFT). الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المرورية للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال تقريبين لطاقة التبادل-الإرتباط: تقريب الكثافة المحلية (LDA) و تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA). لدراسة الخصائص الحرارية تم استخدام البرنامج GIBBS الذي يعتمد على النموذج شبه التوافقي لديباي. و قد أجريت دراسة الخصائص الإلكترونية لهذه المركبات من خلال دراسة أطياف الأشرطة و أنماط الكثافة الكلية و الجزئية (PDOS ، SDOT). أظهر الحساب وجود فجوة طاوية غير مباشرة في الاتجاه X-M للمركب SrLiH_3 و سلوك ناقل لكل من المركبين CaNiH_3 و SrPdH_3 . لفهم السلوك الميكانيكي لهذه المواد تحت تأثير الضغط قمنا بحساب أولا الثوابت المرورية C_{ij} . القيم المتحصل عليها تم استعمالها في حساب خصائص المرورية للمركبات المدروسة ثم حساب سرعة الأمواج الصوتية و درجة حرارة ديباي. و أخيرا، لتحديد الخصائص الحرارية للمركبات المدروسة قمنا بحساب تطور ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية، السعة الحرارية في الحجم الثابت C_V ، السعة الحرارية في الضغط الثابت C_p ، و درجة حرارة ديباي و ذلك تحت تأثير كل من الضغط و الحرارة.

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

A ma plus chère mère.

A mon mari Abdelhak.

A mes enfants Darine, Amine et Nihel.

A mes frères et sœurs.

A tous ceux que me sont chers et proche.

Remerciements

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui ma offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR), Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar, Annaba.

*En premier lieu, j'exprime mes remerciements les plus profonds envers ma directrice de thèse Madame **Sabiha AMARA KORBA** Professeur à l'Université d'Annaba, pour son soutien et son aide tout au long de ce travail. Elle a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon générale, je la remercie pour ses discussions fructueuses, ses conseils qui ont été vraiment appréciés et ses qualités humaines. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.*

*Je remercie vivement le professeur. **Hocine MERADJI** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je le remercie également pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer mon travail dans les meilleurs conditions possibles ce qui ma permis de passer des années agréables au sein de son laboratoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Madame **Zohra CHOUAHDA** Professeur à l'Université d'Annaba, à Monsieur **Kamel ZANAT** Professeur à l'Université 8 mai 1945, Guelma, à Madame **Rahima BOULECHFAR** Maitre de Conférences classe A à l'Université 20 août 1955, Skikda et à Madame **Salima SAIB** Professeur à l'université de M'Sila d'avoir accepté d'évaluer ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je tiens aussi à remercier chaleureusement tous les membres du laboratoire LPR et particulièrement à Monsieur **Sebti GHEMID** Professeur à l'université d'Annaba pour toutes ses bonnes remarques.*

Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	17
<i>Chapitre II</i>		
II.1	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	20
II.2	L'organigramme du code WIEN2k.	34
<i>Chapitre III</i>		
III.1	Vision atomique de la structure d'un cristal de pérovskite $AB(AB_4)_3$.	39
III.2	Diagramme de l'énergie de formation des hydrures métalliques	40
III.3	Modèle de structure d'une pérovskite idéale.	41
III.4	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .	42
III.5	Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce.	48
<i>Chapitre IV</i>		
IV.1	Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABH_3 .	53
IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $SrLiH_3$ en utilisant la GGA et la LDA.	56
IV.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $SrPdH_3$ en utilisant la GGA et la LDA.	57
IV.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $CaNiH_3$ en utilisant la GGA et LDA.	58
IV.5	Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple ($Pm\bar{3}m$) et les points-k de haute symétrie. (\mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 et \mathbf{g}_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).	59
IV.6	Structure de bande du composé $SrLiH_3$ en utilisant GGA, LDA et mBJ.	62
IV.7	Structure de bande du composé $SrPdH_3$ en utilisant GGA, LDA.	63
IV.8	Structure de bande du composé $CaNiH_3$ en utilisant GGA et LDA.	64

IV.9	Densités d'états totales et partielles obtenus par la méthode GGA des composés SrLiH ₃ .	67
IV.10	Densités d'états totales et partielles obtenus par la méthode GGA des composés SrPdH ₃ .	68
IV.11	Densités d'états totales et partielles obtenus par la méthode GGA des composés CaNiH ₃ .	69
IV.12	Constantes élastiques anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} , et constante B de SrLiH ₃ en fonction de la pression, calculée par la GGA	79
IV.13	Constantes élastiques anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} , et constante B de SrPdH ₃ en fonction de la pression, calculée par la GGA.	79
IV.14	Constantes élastiques anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} , et constante B de CaNiH ₃ en fonction de la pression, calculée par la GGA.	80
IV.15	Variation du paramètre du réseau en fonction de la température à différentes pressions pour SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	84
IV.16	Variation du module de compressibilité en fonction la température pour SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	85
IV.17	Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température pour SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	87
IV.18	Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température pour SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	88
IV.19	Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	90

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III-1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	43
IV-1	Paramètres utilisés dans nos calculs pour les composés SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃	52
IV-2	Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , pour les composés SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ comparés à d'autres résultats théoriques.	54
IV-3	Les valeurs théoriques des différents gaps énergétiques (eV) du composé SrLiH ₃ .	61
IV-4	Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi $N(E_F)$ (en états/eV/atome) pour SrPdH ₃ , CaNiH ₃ , calculées à 0 GPa avec GGA.	66
IV-5	Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃	72
IV-6	Valeurs de l'anisotropie A , module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν , paramètre de Kleinman ζ , le rapport B/G , la pression de Cauchy $C_{12}-C_{44}$ et le rapport B/C_{44} , calculées par la LDA et GGA pour les composés SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	74
IV-7	Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm ³), vitesses d'ondes v_t , v_l et v_m (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour les composés SrLiH ₃ , SrPdH ₃ et CaNiH ₃ .	78

TABLE DES MATIERES

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

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction.....	5
I.2 Equation de Schrodinger.....	5
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.4 Approximation de Hartree- Fock	7
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	8
I.5-1 Théorèmes de Hohenberg et Khon.....	9
I.5.2 Les équations de Khon et Sham	10
I.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	12
- Approximation de la densité locale (LDA).....	12
- Approximation du gradient généralisé (GGA).....	14
- Approximation mBJ.....	15
I.5.4 Résolution numérique des équations de Khon et Sham.....	15
- Choix des fonctions de base	16
Références	18

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

FP-LAPW

II.1 Introduction.....	19
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	20
II.2 1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	20
II.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW	22
II.2.3 Le rôle des énergies de linéarisation (E_l).....	24
II.2.4 Construction des fonctions radiales.....	24
II.2.4.1 Les fonctions radiales non relativistes.....	25
II.2.4.2 Les fonctions radiales relativistes.....	26
II.2.4.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	28
II.2.5 Le développement en orbitales locales.....	29

II.2.6 La méthode LAPW+LO.....	29
II.2.7 La méthode APW+lo	30
II.2.8 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	31
II 3 Le code WIEN2k.....	32
II.3.1 Initialisation.....	32
II 3.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	33
II 3.3 Détermination des propriétés.....	33
Référence.....	35

Chapitre III : Généralités sur les hydrures

III-1 Introduction	37
III.2 Généralités sur les hydrures.....	37
III.2.1 Les hydrures métalliques et intermétalliques.....	38
III.2.2 Les hydrures ternaires de type pérovskite.....	39
III.2.3 La structure pérovskite.....	41
II.2.4 Formation des hydrures.....	43
III.2.5 Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz.....	44
III.2.6 Stockage électrochimique de l'hydrogène.....	45
III.3 Intérêt fondamental des hydrures.....	45
III.4 Application et potentialité des hydrures.....	47
III.4.1 Machines thermodynamiques à hydrures.....	47
III.4.2 Application en électrochimie.....	48
III.4.3 Autres applications.....	48
Références.....	49

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	51
IV.2 Détails de calculs.....	51
IV.3 Propriétés structurales.....	52
IV.4 Propriétés électroniques	59
IV.4.1 Structure de bande.....	59
IV.4.2 Densité d'états électronique.....	65
IV.5 Propriétés élastiques.....	70

IV.5.1 les constantes et les modules élastiques	70
IV.5.2 l'élasticité isotrope.....	73
IV.5.3 Vitesses d'ondes élastiques isotropes et la température de Debye.....	76
IV.5.4 Effet de la pression sur les propriétés élastiques.....	78
IV.6 Propriétés thermiques.....	81
IV.6.1 Le modèle quasi-harmonique	81
IV.6.2 Effets de la température et de la pression.....	82
Référence.....	91
Conclusion générale.....	93

Introduction générale

Les sources d'énergie ont évolué à travers le temps pour aider l'homme à se développer et à découvrir son univers. Cette évolution a été accompagnée à chaque fois par de nouvelles transformations aussi bien technologiques qu'économiques. Une des sources d'énergie qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde est les carburants fossiles (Pétrole, charbon) qui sont de plus en plus épuisés à cause de la demande sans cesse de ses hydrocarbures. A cette préoccupation d'épuisement des réserves, s'ajoute le souci environnemental, tels que l'échauffement global, l'épuisement de la couche d'ozone, la pollution, etc. En effet, les hydrocarbures sont les principaux pollueurs de l'atmosphère. Pour cela de vraies solutions devront être proposées afin de trouver d'autres alternatives aux énergies provisoires.

De ce fait l'hydrogène, comme vecteur énergétique, se positionne comme le meilleur élément de futur pour surmonter les problèmes rencontrés [1]. L'hydrogène est l'un des vecteurs énergétiques qui s'impose comme source propre et inépuisable.

Ils existent plusieurs techniques pour la production de l'hydrogène : La décomposition catalytique du gaz naturel, l'oxydation partielle des huiles lourdes, la gazéification du charbon et l'électrolyse de l'eau. Cette dernière est le procédé le plus répandu et le plus prisé.

L'hydrogène est aussi le vecteur énergétique le plus versatile dans sa transformation en énergie utile, suivant différents processus. En plus de la combustion, l'hydrogène peut être directement converti en vapeur, en chaleur par combustion catalytique, directement en électricité par des procédés électrochimiques et il peut aussi agir comme source ou puits de chaleur par création chimiques [2].

Le stockage de l'hydrogène est au centre d'une recherche intense. Il y a trois méthodes de stockage de l'hydrogène, ces méthodes de stockage sont basées sur la compression et la liquéfaction : stockage de l'hydrogène gazeux, stockage sous forme liquide et la troisième alternative, qui est très prometteuse consiste à stocker l'hydrogène sous formes d'hydrures métalliques offrant un stockage sécurisé, réversible avec un rendement énergétique excellent.

Le terme « hydrure » était, à l'origine, strictement réservé à des métaux, mais la définition a été élargie à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément et où l'hydrogène est l'élément le plus électronégatif.

Divers hydrures métalliques sont normalement utilisés comme moyens de stockage d'hydrogène dans les cellules équipant les voitures électriques et les batteries électriques [3,4]. Ils ont aussi des applications importantes comme agent réducteur. Le choix des hydrures est basé sur leurs capacités de stockage, de leur bonne réversibilité et leur grande réactivité.

L'interaction de l'hydrogène avec les atomes de la structure hôte conduit à différents phénomènes. Le cadre idéal pour les études de ces phénomènes est la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, sans besoin expérimentale à priori des systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier « *ab-initio* », employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [5] et Kohn-Sham [6]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière.

Cette thèse présente une étude théorique de quelques hydrures dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons consacré une attention particulière à l'investigation des différentes propriétés des hydrures à structure pérovskite de type ABH_3 où A est un alcalino terreux et B un métal alcalin et ou un métal de transition.

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques ce qui rendent les pérovskites très utiles dans différentes applications technologiques [7]. La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, $CaTiO_3$, le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [8]. Actuellement le nom pérovskite est employé usuellement pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale ABX_3 , où ($X= O, Cl, Br, H$). Parmi ces hydrures à structure pérovskite cubique, notre choix s'est porté principalement sur trois composés : un isolant $SrLiH_3$ et deux intermétalliques $SrPdH_3$ et $CaNiH_3$. L'intérêt particulier accordé à ces matériaux est fortement motivé par leur grande capacité de stockage d'hydrogène.

D'importantes études théoriques et expérimentales ont été entreprises sur les propriétés électroniques et la stabilité de ces matériaux par l'équipe de Sato [9]. Des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été effectués sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des hydrures BaLiH_3 et SrLiH_3 [10]. A notre connaissance peu de résultats théoriques existent sur les propriétés physiques des intermétalliques SrPdH_3 et CaNiH_3 .

L'objectif principal de cette thèse est le calcul « ab-initio » des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermiques des composés SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 . La méthode utilisée est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité. Les propriétés thermiques ont été effectuées dans la gamme de température 0 – 700 K et sous l'effet de pression de 0 et 8 GPa, en utilisant le modèle quai-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS [11].

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre on présentera les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'accent sera porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

Le second chapitre sera consacré à la description du formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée ainsi que l'algorithme du code de calcul WIEN2K.

Dans le troisième chapitre nous décrirons de manière générale la structure cristallographique des hydrures ABH_3 et quelques méthodes de préparation des monocristaux.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit nous résumerons les différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites précédemment et nous confronterons ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard. Enfin, les principaux résultats acquis de la présente étude seront résumés dans une conclusion générale.

Références

- [1] C. Devillers, K. Pehr, J. S. Duffield, D. Weinmann, H. Vandenborre, A. Gonzales, R. Wurster, M. Kester, F. Heurtaux et P. Ekdunge, “*European Integrated Hydrogen Project*”, 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, 1998.
- [2] A. Khellaf, « L’hydrogène : vecteur énergétique du futur », Bulletin des énergies renouvelables- N 18 2010.
- [3] P. Chen, Z.T. Xiong, J.Z. Luo et al., Nature 420 (2002) p.302.
- [4] L. Schlapbach and A. Züttel, Nature 414 (2001) p.353.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [7] R.H. Mitchell, Perovskites: Modern and Ancient, Almaz Press Inc., Thunder Bay, Ont., Canada, 2002.
- [8] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, Materials Research. 13 (3) (2010) 385.
- [9] T. Sato, D. Noréus, H. Takeshita, U. Häussermann, J. Sol. Stat. Chem. 178 (2005) 3381.
- [10] B. Ghebouli, M. A. Ghebouli and M. Fatmi The European Physical Journal Applied Physics. 51, 20302 (2010).
- [11] Blanco MA, Francisco E, Luaña V. Com

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction

Les propriétés physiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. Pour mieux comprendre et exploiter les différentes propriétés des matériaux on doit étudier le système des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. La résolution des problèmes quantiques des systèmes physiques de différentes natures est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices de manière à permettre une description microscopiques des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes physiques.

Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons. Ce qui rend la résolution de ce type de problème quasiment impossible, il faut donc faire appel à quelques approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par **Hohenberg** et **Kohn** [1].

Dans ce chapitre, on décrit la théorie de la *DFT* et les aspects de ses implémentations pratiques.

I.2. Equation de Schrödinger à un électron

Considérons un système matériel constitué par N électrons et M noyaux atomiques. En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps. L'équation de Schrödinger est une équation de base dans la mécanique quantique, décrivant l'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ d'un système quantique arbitraire. C'est une équation

aux valeurs propres pour l'opérateur hamiltonien du système et ses solutions sont des fonctions propres Ψ (ou des combinaisons linéaires de fonctions propres) de l'hamiltonien [2]. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

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

Où H représente l'hamiltonien du système, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{I-2})$$

\hat{T}_n et \hat{T}_e sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement qui s'expriment tout deux sous la forme :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2(R_i)}{M_i} \quad (\text{I-3})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2(r_i)}{m_e} \quad (\text{I-4})$$

Les opérateurs d'énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{I-5})$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \quad (\text{I-6})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I-7})$$

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a.)

$$(\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1).$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Effectivement lorsque le nombre des électrons augmente, les difficultés du calcul augmenteraient aussi. Ainsi, dans le cas d'un système à N électrons où les fonctions d'ondes dépendent de N coordonnées tridimensionnelles, la fonction globale dépend de $(3N+3M)$ variables. Ce qui est une tâche impossible à réaliser. Il faut faire appel à d'autres approximations, en particulier à celle de **Born-Oppenheimer**.

I.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par *Born* et *Oppenheimer* [3], visait à simplifier l'équation de Schrödinger (I-1), en tenant en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les électrons et les noyaux. On peut donc, découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons du système. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres.

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique comme suit :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{I-8})$$

La difficulté réside toujours dans le terme V_{e-e} , qui est contrairement à T_e et V_{e-n} , couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène.

I.4 Approximation de Hartree-Fock

Dans l'approximation *Hartree* [4], on considère que le mouvement des électrons est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ de M noyaux et celui généré par les autres $N-1$ électrons.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I-9})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité :

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{I-10})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de *Schrödinger* à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \Phi_i \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I-11})$$

Où V_{ext} est le potentiel du aux noyaux et Φ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (\text{I-12})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, **Fock** [5] a proposé le principe d'exclusion de **Pauli**, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** composé de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons ;

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Ces méthodes sont utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont inexploitable. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une méthode qui permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), à savoir la description par la mécanique quantique des systèmes physiques réels (non relativistes), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs de premier principe.

Son histoire remonte à la première trentaine du 20^{ème} siècle. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de **Thomas** [6] et **Fermi** [7] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Mais la DFT a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** [8]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock.

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **Théorème 1** : *Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. Comme $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ définit à son tour l'Hamiltonien \hat{H} , toutes les propriétés de l'état fondamental à plusieurs particules sont déterminées par $\rho(\mathbf{r})$.*

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-14})$$

La conséquence de ce premier théorème est que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système à une constante près. Elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger électronique. En principe, la résolution de cette dernière avec cet Hamiltonien donnera accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes). Par conséquent, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental [9].

Cependant, la question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sûrs qu'une telle densité est vraiment la densité de l'état fondamental que nous recherchons ?

La réponse à cette question est donnée par le deuxième théorème de **Hohenberg-Kohn** qui établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ et il s'énonce de la manière suivante:

-**Théorème 2** : *On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental.*

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-15})$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (\text{I-16})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules. Tandis que $F[\rho(\vec{r})]$ représente la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn*, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{I-17})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

I.5.2 Les équations de Kohn-Sham.

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, *Walter Kohn et Lu Sham* [10] ont proposé en 1965 une découverte qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe.

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de *Hohenberg et Kohn* décrite comme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I-18})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont

prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation de Schrodinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3r_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I-19})$$

Où

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I-20})$$

La densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I-21})$$

La résolution des équations de **Kohn-Sham** va permettre de déterminer les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation (I-19) peut être exprimé de manière plus détaillée comme $V_{ext} + V_H + V_{xc}$. Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange et de corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche **Kohn-Sham**.

L'équation (I-19) peut être vue comme une équation de **Schrödinger** à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif.

Le potentiel d'échange-corrélation dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une fonction d'essai de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

I.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de **Kohn** et **Sham** est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de **Kohn** et **Sham**, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

En général, les effets dus aux interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange, appelé aussi la corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ; le principe de Pauli dit que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même endroit est nulle. 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.

La corrélation de Coulomb provient de la charge de l'électron et précisément de la répulsion électrostatique entre les électrons en $\frac{1}{r-r'}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb ne dépend pas de spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de 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'approximations.

a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale (Local Density Approximation LDA) découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-22})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-23})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{I-24})$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{I-25})$$

avec $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I-26})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly* et *Alder* [11], et a été donnée par *Perdew* et *Zunger* [12] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{I-27})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{I-28})$$

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [13], *Ceperly* et *Alder* [11], *Perdew* et *Zunger* [12], *Kohn* et *Sham* [10], *Hedin* et *Lundqvist*[14] et *Perdew* et *Wang* [15].

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (I-29)$$

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA s'est fondé sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes, et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, elles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (I-30)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (I-30) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (I-31)$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles, celles de *Perdew et al.* (1992) [16] et *Perdew et al.* (1996) [17]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19].

- Approximation PBE-GGA

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) [17], celui utilisée dans la présente thèse. Elle a apporté une amélioration par rapport à (LDA) pour les paramètres de réseau et module de compressibilité des solides. L'approximation (PBE) a des caractéristiques

intéressantes, principalement parce que c'est une approximation *GGA*. Les différents paramètres apparaissant dans les équations ci-dessus ne sont pas ajustés à partir des valeurs expérimentales, mais elles sont déterminées à partir de diverses conditions. Exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz homogène d'électrons doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par *Perdew et al.* [17].

c. Approximation mBJ

La fonctionnelle de *Tran* et *Blaha* [20] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [10] et GGA [17]. Messieurs *Tran* et *Blaha* proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke* et *Johnson* [21], sous la forme :

$$v_{x;\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{I-32})$$

Avec : $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ la densité électronique.

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \text{ la densité d'énergie cinétique.}$$

$v_{x;\sigma}^{BR}(r)$ le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de *Becke* et *Johnson* [21]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante : $c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2}$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système.

I.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Les équations de *Khon Sham* doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. Afin de pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peut ou doit être envisagés. *Klaus Capelle* [22] recense ainsi deux types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT. L'une est purement

conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel). Ces deux approches seront brièvement décrites ci-dessous.

-Choix des fonctions de base

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (I-19) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I-33})$$

où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-34})$$

où H représente la matrice hamiltonienne, S la matrice de recouvrement et ε_i les valeurs propres. Les C_i sont des vecteurs contenant les coefficients C_{ij} , pour chaque orbitale $\phi_j(\vec{r})$

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 (I-21).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

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

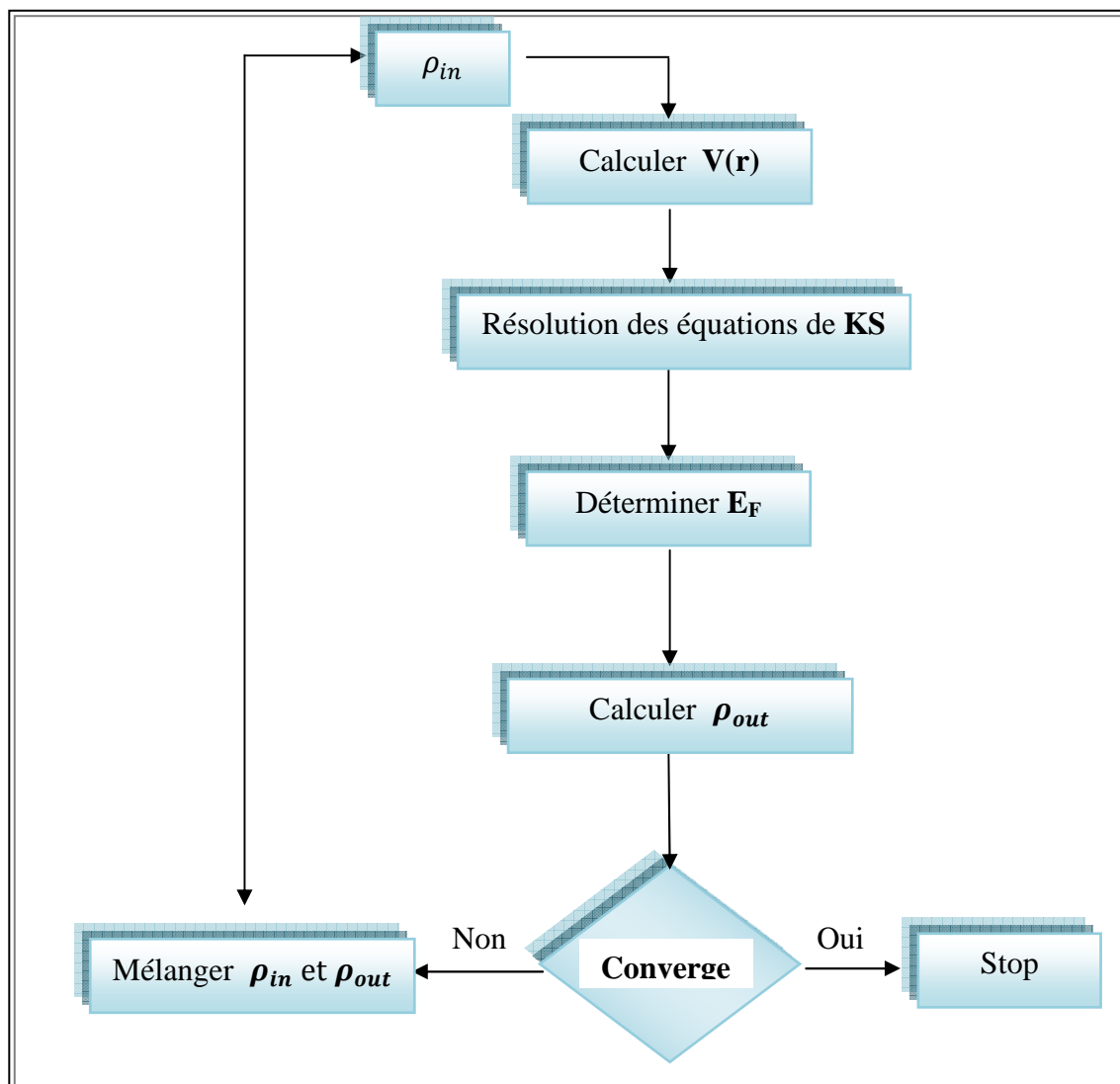


Figure I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys.Rev.* **B136**, 864 (1964).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928)
- [5] V. Fock, *Z.Phys.* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [6] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys.Rev.* **B136**, 864 (1964).
- [9] Richard M. Martin, *Electronic structure Basic Theory and Practical Methods* (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, UK 2004).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys.Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **B 23**, 5048 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] E. Wigner, *Phys.Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [19] J. P. Perdew in *'Electronic Structure of Solids'*, Akademie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [20] F. Tran and P. Blaha, *PhysRev.Lett* **102**, 226401 (2009).
- [21] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [22] Klaus Capelle, « *A bird's-eye view of density-functional theory.*», *Braz. J. Phys.*, vol. 36, n° 4A, 1318-134 (2006).

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*. Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, leur point commun est la résolution des trois équations de *Kohn* et *Sham* de façon autocohérente. Ces méthodes sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer quelques groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et qui sont basées sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* :

- Méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1, 2] qui permettent de traiter les métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [2, 3] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [4] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohnet Rostoker (KKR)* [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [7] : *Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)* et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel total (FP-LAPW)

La méthode *LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)* correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [4, 8, 9]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode *APW* et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé la méthode *APW (augmented plane wave)* dans son article [4]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel est de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel peut être considéré comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1)

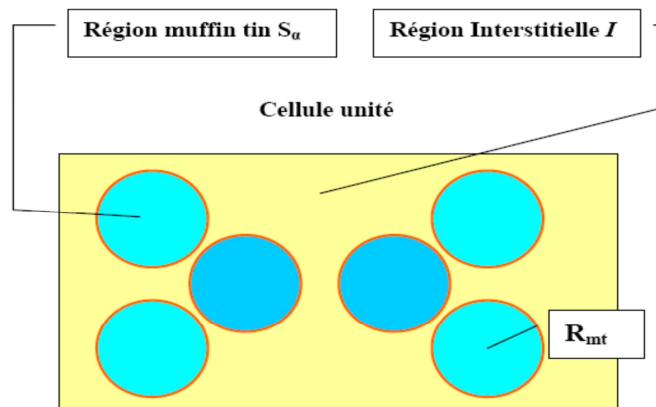


Figure II.1 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-2) sont automatiquement orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-3) et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

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

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients

variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_a)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_a)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par **Koelling** [10] et par **Andersen** [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_a)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.2 Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l^\bullet(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans la méthode APW (II-2) et la fonction $U_l^\bullet(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères. Les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

Où: $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions *LAPW* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Takeda et Kubler [11] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-*

LAPW standard. **Singh** [12] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.2.3 Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Un problème très fréquent rencontré lorsqu'il y a chevauchement entre la base LAPWs et les états de cœur, c'est l'apparition d'une fausse composante dans le spectre d'énergie appelée " bande fantôme ". Ces bandes fantômes sont facilement identifiables; elles ont une petite dispersion et elles sont hautement localisées dans la sphère.

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Cependant, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes et pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.2.4 Construction des fonctions radiales

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

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cut-off G_{\max} des ondes planes dans la

sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 5 et 9.

II.2.4.1 Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de *Schrödinger* avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-8})$$

où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour $l=0$. La condition aux limites qu'on doit vérifier est : $rU_l(0)=0$.

La dérivée par rapport à l'énergie pour une énergie de linéarisation E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-9})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-10})$$

$U_l(r)$ est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-9) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l$$

En utilisant la condition de normalisation (II-10), il apparaît que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-11})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N = \int_0^{R_\alpha} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr \quad (\text{II-12})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II-13})$$

Avec $U'_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r)$ et $\dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E)$

En se basant sur l'équation (II-13), on peut écrire U_l sous la forme d'un développement :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-14})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l indique l'ordre de grandeur de l'énergie de linéarisation E_l .

En particulier les erreurs sur cette énergie sont acceptables selon *Anderson* [7] quand $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$; E_l est le paramètre d'énergie et ε est l'énergie de bande.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appropriée à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales.
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de \dot{U}_l .

Les deux premières options sont les plus utilisées. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et à notre connaissance, elle n'a pas été appliquée que par *Goedecker* [13].

II.2.4.2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FPLAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k [14]. La modification relativiste consiste à remplacer (II-9) et (II-10) par les équations de *Dirac* correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Koelling et *Harmon* [14], *Rosicky* et *al* [15], *Wood* et *Boring* [16], *Takeda* [17] et *Macdonald* et *al* [18] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de *Dirac* avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT est écrite comme suit :

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} & \chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa} & \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-15})$$

où κ est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

$\chi_{\kappa\mu}$ représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée).

Koelling et *Harmon* [14] ont introduit une nouvelle fonction:

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{II-16})$$

avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-17})$$

où g'_{κ} la dérivée radiale de g_{κ} , c 'est la vitesse de la lumière et m est la masse.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\Phi_{lms} = \left[\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma.L \right) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{II-18})$$

où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes, **Louks [9]** définit les fonctions suivantes : $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \phi_l$

Alors

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II-19})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-20})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de **Schrödinger** non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-21})$$

Le terme de spin-orbite $(V/4M^2 C^2)(\kappa + 1)P$ est alors ajouté à l'équation (II-20). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II-22})$$

et

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II-23})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et les éléments de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II-10) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant à

la limite de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

II.2.4.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminées, pour chaque vecteur d'onde et pour chaque atome en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères MT, elles s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques.

$$\phi(k_n) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \exp i k_n r & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

avec $k_n \equiv k + K_n$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-25})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\begin{cases} A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \\ B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

Avec a_n et b_n définis comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_n(k_n) = \frac{U_l(dj_l(k_n, R_\alpha)/dr) - (dU_l/dr)j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2[(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \\ \text{et} \\ b_n(k_n) = \frac{\dot{U}_l(dj_l(k_n, R_\alpha)/dr) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2[(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \end{array} \right. \quad (\text{II-27})$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II.2.5 Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux dans lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [19,20] et les métaux de transition [21,22]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.6 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [12] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.2.7 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [23] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

➤ Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \langle R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode $LAPW+LO$ définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-30})$$

Dans un calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [24].

II.2.8 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [25] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential.

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

II.3 Le code WIEN2k

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT. Ils diffèrent principalement dans leur vitesse informatique, exactitude et applicabilité générale. Dans ce travail, nous utiliserons le code de calcul WIEN2K.

La méthode FP-LAPW a implémenté dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [26]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [27], les minéraux [28], les surfaces des métaux de transition [29], les oxydes non ferromagnétiques [30], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [31].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [32], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [33]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.2). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.3.1 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins (le non chevauchement des sphères) et les positions équivalentes ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère par rapport au remplissage max de la maille.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.3.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.3.3 Détermination des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

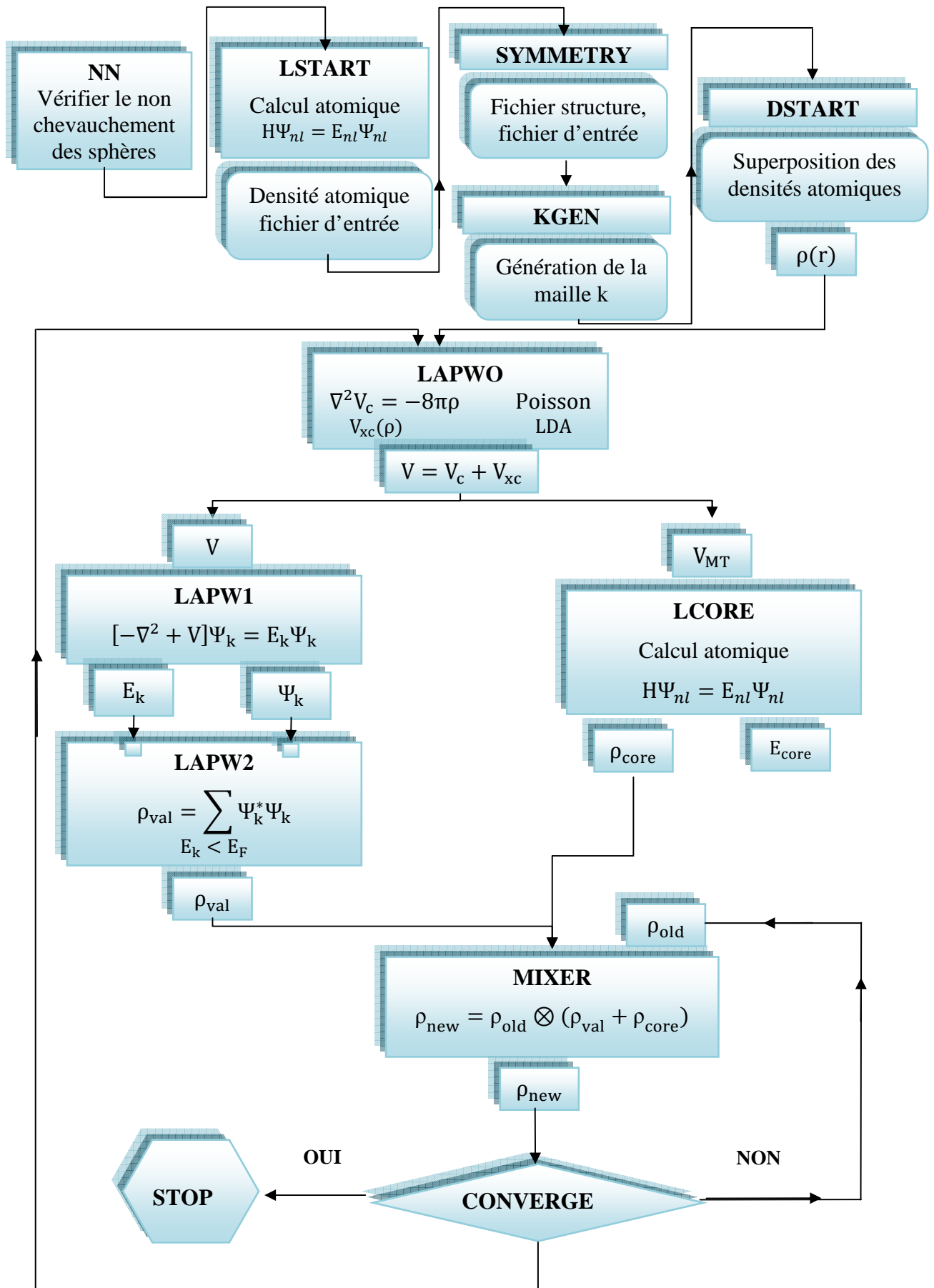


Figure II.2 : L'organigramme du code WIEN2k

Références

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, *Physica***13**, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, (1964) 35.
- [9] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [10] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [11] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [12] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [13] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [14] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**,3107 (1977).
- [15] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [16] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B***18**, 2701 (1978).
- [17] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [18] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980).
- [19] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**,7451 (1991).
- [20] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [21] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [22] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [23] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [24] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [25] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [28] B.Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).

- [29] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- [30] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- [31] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadruple moment of ⁵⁷Fe”, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, Technical University, Vienna, (1997).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, **WIEN2k**, *an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre III

Généralités sur les hydrures

III.1 Introduction

Les carburants fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) qui répondent en majeure partie à la demande d'énergie primaire dans le monde sont de plus en plus épuisés. La conjoncture économique actuelle prend en considération cette crise qui requiert des solutions rapides et efficaces. Le développement de l'énergie nucléaire, dans un premier temps, mais surtout des énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien paraît incontournable. Aujourd'hui les chercheurs ont trouvé un autre vecteur d'énergie qui ne soit que l'hydrogène qui présente une solution renouvelable, propre et réversible. Mais qui connaît, aussi une problématique du stockage qui freine son utilisation dans des applications mobiles. Pour résoudre ce problème les chercheurs s'intéressent, plus particulièrement, à la recherche et la prédiction des nouveaux matériaux qui peuvent stocker et utiliser l'hydrogène dans des conditions thermodynamiques très raisonnables [1].

Dans ce chapitre, des généralités sur les hydrures seront présentées, notamment sur leur formation, les méthodes de stockage de l'hydrogène et les applications de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

III.2 Généralités sur les hydrures

L'ion hydrure est l'anion d'hydrogène H^- . Par extension, le terme **hydrure** désigne un composé chimique constitué d'hydrogène et d'un autre élément encore moins électronégatif (ou d'électronégativité comparable). À l'origine le terme « hydrure » était strictement réservé à des composés contenant des métaux, mais la définition a été étendue à des composés où l'hydrogène a un lien direct avec un autre élément et où l'hydrogène est l'élément le plus électronégatif.

La conversion chimique réversible de l'hydrogène moléculaire dans un métal, présente une méthode alternative, attractive et sûre, qu'on appelle : stockage de l'hydrogène à l'état solide. Près de cinquante métaux du tableau périodique présentent une capacité d'absorber

l'hydrogène atomique en grande quantité jouant ainsi le rôle d'éponges à hydrogène. Certaines classes d'intermétalliques possèdent aussi dans leurs structures des sites interstitiels permettant l'insertion d'atomes de petite taille (ex. H, N, C). Les composés d'insertion ainsi obtenus ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Quand l'hydrogène est l'atome inséré, nous parlerons des hydrures.

III.2.1 Les hydrures métalliques et intermétalliques

Le premier hydrure métallique a été découvert en 1866 par Thomas Graham qui s'est aperçu qu'un réservoir à dihydrogène en palladium, étanche à température ambiante, voyait la pression de gaz diminuer lorsqu'il était chauffé [2], par formation d'un hydrure de palladium. Depuis, de très nombreux métaux et composés intermétalliques pouvant absorber (et éventuellement désorber) de l'hydrogène ont été mis en évidence [3].

Libowitz et al découvraient le premier hydrure d'intermétallique en 1958 [4]. A l'époque, les hydrures métalliques étaient développés pour servir comme ralentisseurs de petits réacteurs nucléaires. Dans les années 1970, la découverte de l'absorption de l'hydrogène par LaNi₅ [5] a ouvert de nouvelles possibilités pour le stockage de l'hydrogène. Ainsi, les composés intermétalliques sont encore actuellement au centre d'une recherche intense.

Dans ces composés, l'hydrogène pénètre le réseau métallique et partage son électron avec la bande de conduction de l'intermétallique (ou de l'élément métallique). Cette interaction permet la formation d'une liaison métallique entre le métal et l'hydrogène.

Selon la différence d'électronégativité, la liaison métal-hydrogène est plus ou moins forte.

Libowitz et Gibb [6, 7] ont classé les hydrures en trois grandes familles en fonction de la force de cette liaison :

- les hydrures ioniques où la différence d'électronégativité est très importante. Les hydrures des éléments alcalins ou alcalino-terreux forment cette famille.
- les hydrures métalliques pour les éléments des groupes 3 à 10 ainsi que pour les lanthanides et les actinides.
- les hydrures covalents pour les éléments des groupes 11 à 14 pour lesquels la différence d'électronégativité est faible [1].

III.2.2 Les hydrures ternaires de type pérovskite

Une équipe de physiciens des matériaux a exploré la «branche» pérovskite des hydrures, soit ceux qui reposent sur une même base cristalline. Les membres de cette catégorie d'hydrures ressemblent à leurs cousins composés à partir de l'oxygène, les oxydes pérovskites, qui sont couramment utilisés dans des domaines comme l'électronique, le magnétisme, la luminescence ou encore le photovoltaïque. Ces nouveaux hydrures ouvrent la voie à de multiples applications du fait notamment de la simplicité de leur structure cristalline. Ces nouveaux composés devraient rapidement pouvoir être utilisés dans la fabrication d'électrolytes solides (piles, batteries) grâce à leur particularité structurale.

Récemment, des scientifiques sont parvenus à substituer, dans une composition, de l'oxygène par du boro-hydrure, une petite molécule composée de bore et de quatre atomes d'hydrogène (BH₄). Ils ont ainsi augmenté la densité en hydrogène extrême du composé et rendu possible le stockage d'une très grande quantité d'énergie. La figure III.1 donne vision atomique de la structure d'un cristal de pérovskite AB(AB₄)₃, où la substitution par la molécule BH₄ permet la formation de la molécule d'hydrogène et sa dynamique structurale favorise le passage des ions mobiles. Un grand nombre d'éléments chimiques peut être placé sur les sites A (en vert) et B (en bleu) dans la structure afin de modifier les propriétés physico-chimique [8].

C'est une nouvelle famille d'hydrures multifonctionnels qui apparaît, une famille qui répond largement aux normes internationales en vigueur pour le stockage d'énergie mobile.

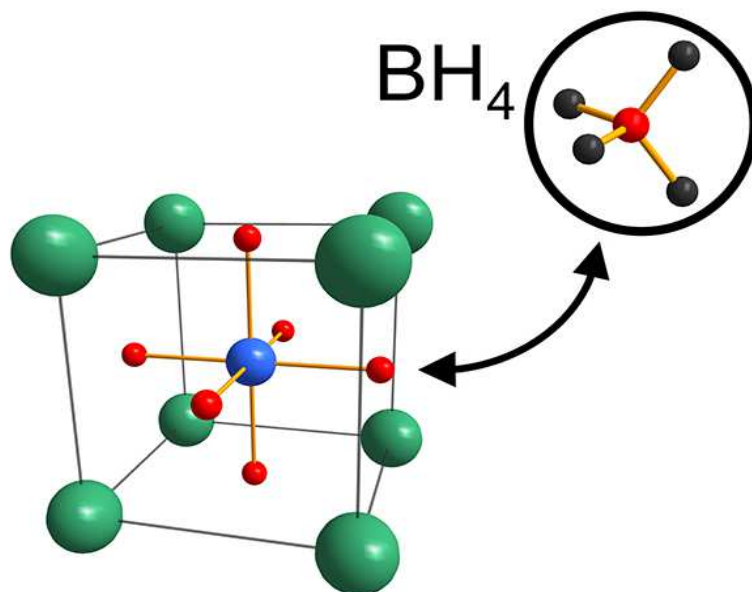


Figure III.1: Vision atomique de la structure d'un cristal de pérovskite AB(AB₄)₃.

A l'heure actuelle, les synthèses de nouveaux **hydrures ternaires** sont focalisées sur la combinaison de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux et de métaux de transition ; ceci en vue de leur éventuelle application comme stockage de l'hydrogène dans les piles à combustibles.

Récemment, des études menées sur des composés ternaires à structure pérovskite montrent de nombreuses analogies structurales entre les hydrures et les fluorures comme cela est souvent le cas pour des composés plus simples. Depuis, une base de données a été créée afin de prévoir de nouveaux hydrures et d'étudier leurs ressemblances structurales avec les fluorures.

Il est bien connu que pour tous les hydrures de type pérovskite, $M_1M_2H_3$, les liaisons M_1-H et M_2-H ont plutôt un caractère ionique, même si le caractère covalent reste encore présent pour certaine liaison M_2-H , en raison de la courte distance M_2-H par rapport à la distance M_1-H .

C'est le cas des hydrures de type pérovskite : $NaMgH_3$ et $RbCaH_3$. D'autre part, il faut préciser que l'croissement du caractère covalent est plus important dans le cas où M_2 est un élément de transition, c'est le cas des hydrures $CaNiH_3$ et $SrPdH_3$. Par conséquent, $CaNiH_3$ et $SrPdH_3$ possèdent une énergie de formation ΔE_H plus grande que celle de $NaMgH_3$ et $RbCaH_3$, comme le montre la Figure III.2. Nous précisons aussi que les hydrures de type pérovskite ont une énergie de cohésion ($3 \text{ eV} < E_{COH} < 6 \text{ eV}$) plus faible que celle des oxydes de type pérovskite.

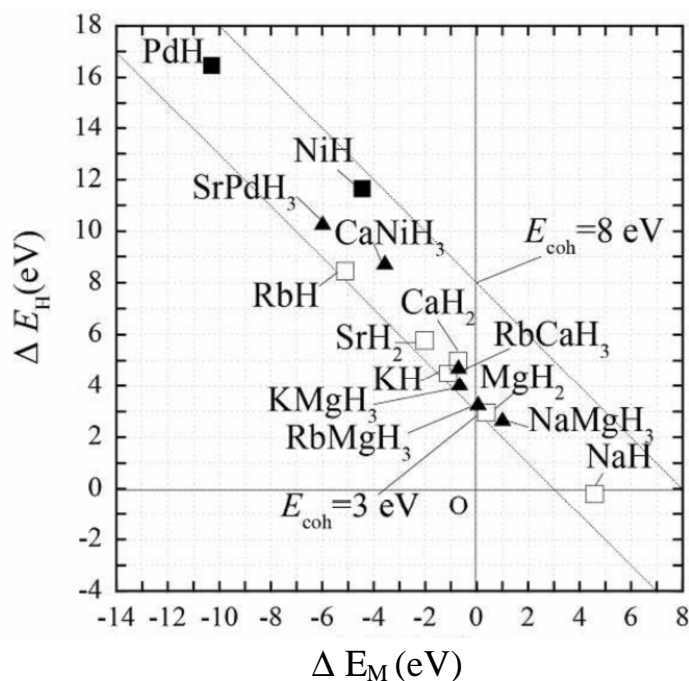


Figure III.2 : Diagramme de l'énergie de formation des hydrures métalliques.

En conclusion, ces nouveaux d'hydrures ouvrent la porte à une multitude d'applications. Leur intérêt réside dans la simplicité de leur structure cristalline et dans le fait que les matériaux de type pérovskite se prêtent parfaitement à l'ingénierie.

Pour les raisons citées auparavant, nous avons consacré une attention particulière à l'investigation des différentes propriétés physiques de trois composés de cette famille d'hydrures dans notre thèse (SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3).

III.2.3 La structure pérovskite

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase.

La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, CaTiO_3 . Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 .

La pérovskite idéale (ou "aristotype" selon la terminologie de Megaw) est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Elle est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par des atomes X pontants comme le montre la Figure III.3

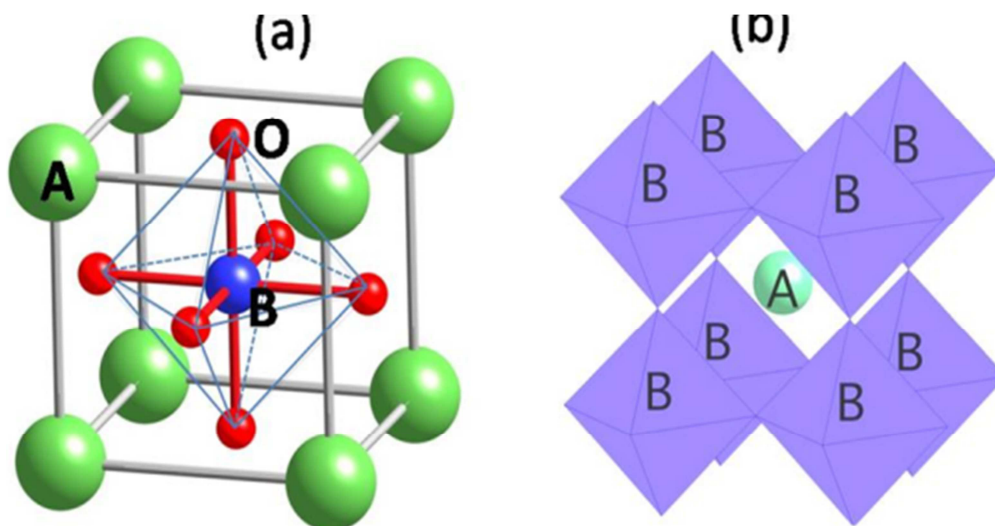


Figure III.3: Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

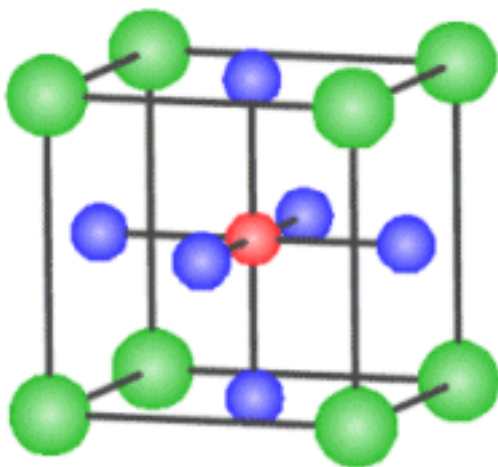
Ces composés possèdent un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes. Le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordinence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit, di ou trivalent. L'anion X est généralement soit un oxygène soit un halogène. On peut également le trouver sous forme d'hydrure H^- .

Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $a/2$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a\sqrt{2}/2$) [9].

Si les cations A et B sont de tailles relativement proches et le cation A suffisamment petit, les composés ABX_3 ainsi formés auront une structure antipérovskite. Cette structure est obtenue en interchangeant les sites de A et B, le cation monovalent prenant alors la place au centre de l'octaèdre.

En fonction du choix de l'origine, il ya deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure III.4 (a)). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure III.4 (b)).

(a)



(b)

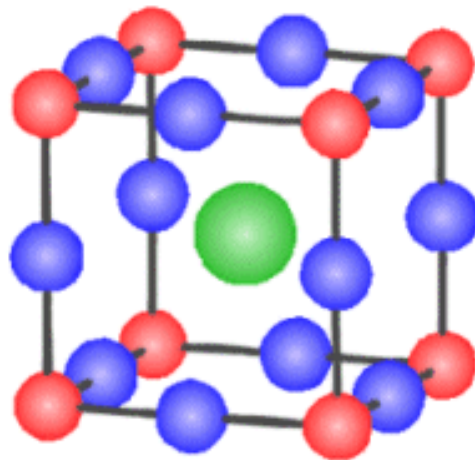


Figure III.4 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .

Entre ces deux extrêmes, de nombreuses pérovskites déformées (ou "hettotypes" selon Megaw) sont connues. Elles ont une symétrie plus basse que la structure idéale. Les plus usuelles sont caractérisées soit par un changement de position du cation dans l'octaèdre soit par l'inclinaison ou la distorsion des octaèdres.

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaLiH₃, CaLiH₃, SrLiH₃, KMgH₃, BaTiO₃, KNbO₃, CaTiO₃,)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,...)

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX₆ sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. Goldschmidt a défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt [10] et qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque t ≠ 1.

$$t = \frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \quad (\text{III-1})$$

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance [11, 12], comme le montre le tableau III-1.

t < 0,75 Ilménite	0,75 < t < 1,06 Pérovskite			t > 1,06 Hexagonal
	0,75 < t < 0,96 distorsion orthorhombique	0,96 < t < 0,99 distorsion rhomboédrique	0,99 < t < 1,06 Cubique	

Tableau III-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

III.2.4 Formation des hydrures

La formation d'un hydrure se déroule en trois étapes, selon le schéma généralement admis:

- Formation d'une solution solide (notée phase α) suivant la relation :



- Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du réseau cristallin jusqu'à saturation et formation de la phase hydrure (notée β), suivant la réaction :



- Dissolution de l'hydrogène dans la phase β .

Un hydrure ne peut se former que si certaines règles sont respectées. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer pourquoi certains intermétalliques absorbent l'hydrogène et d'autres non, pourquoi certains hydrures sont stables et quels facteurs influencent la stœchiométrie. Les hypothèses émises sur le nombre de coordination [13], la modification de la structure de bande [14], la compressibilité [15], l'énergie libre des sites cristallographiques [16] ou l'enthalpie de formation des hydrures [17,18] s'accordent en général sur un composé ou une famille mais ne sont pas généralisables à tous les hydrures. Les règles basées sur des considérations géométriques, pour la formation des hydrures sont [1]:

- ✓ pour des raisons électrostatiques, la distance minimale entre deux atomes d'hydrogène insérés doit être de 2,1Å.
- ✓ le site qui accueille l'hydrogène (en général de symétrie tétraédrique, mais aussi octaédrique voire triangulaire dans le cas des terres rares) doit avoir un rayon sphérique minimal de 0,4Å.
- ✓ deux tétraèdres présentant une face commune ne peuvent accueillir qu'un ion hydrure simultanément.
- ✓ lorsque plus d'un site satisfait à condition de taille, l'occupation se fera dans celui donnant l'empilement d'hydrogène le plus compact, tout en respectant la règle de distance minimale.
- ✓ les sites les plus gros seront occupés en priorité sauf s'ils contreviennent à une des règles précédentes (remarque : des sites trop volumineux ne permettront pas la formation d'hydrures stables).

III.2.5 Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz

La combustion du dihydrogène, comme le montre l'équation ci-dessous, est non polluante et très énergétique:



Avec $\Delta H^0 = -120,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Son utilisation comme carburant dans un avenir proche est donc envisagée. Deux problèmes majeurs restent toutefois à surmonter : les méthodes de synthèse actuelles sont soit polluantes (crackage d'hydrocarbures), soit d'un rendement trop faible (électrolyse de l'eau) pour produire du dihydrogène en quantité suffisante. De plus l'hydrogène est un gaz dangereux car il est explosif en présence d'air. Son stockage sous forme d'hydrure métallique permet d'apporter une réponse à ce dernier problème : l'hydrogène lié chimiquement au métal ne peut plus réagir spontanément avec l'air. Ce type de stockage présente aussi l'avantage d'une grande capacité volumique de stockage, proche de celle de l'hydrogène liquide.

Afin de pouvoir absorber et désorber de l'hydrogène pour des applications courantes (carburant automobile), la pression d'équilibre doit être proche de la pression atmosphérique à la température ambiante et les cinétiques d'absorption doivent être assez élevées. Aujourd'hui, ce sont des intermétalliques dérivés de LaNi_5 qui présentent le meilleur accord avec ce cahier des charges. Toutefois, les travaux actuels s'orientent vers la recherche de matériaux plus légers (pour améliorer la capacité massique) et moins coûteux [19].

III.2.6 Stockage électrochimique de l'hydrogène

Jusqu'à présent, seule la voie solide/gaz a été largement évoquée pour insérer de l'hydrogène dans des métaux. Or il est aussi possible de former les hydrures par voie électrochimique. Cette technique est notamment utilisée dans les accumulateurs «Ni-MH» (nickel-métal hydrure) où les réactions sont:

- à l'électrode positive :



- à l'électrode négative :



Cette réaction se fait par échange d'atomes d'hydrogène sans passage par l'état gazeux.

III.3 Intérêt fondamental des hydrures

Un intérêt fondamental réside dans l'étude des hydrures dans la mesure où l'hydrogène modifie les propriétés physiques de la matrice hôte dans laquelle il s'insère [20]. Par exemple, l'insertion de H induit la supraconductivité dans les matrices des alliages du palladium avec les métaux nobles [21]. Par opposition, l'hydrogène détruit la supraconductivité de certains intermétalliques comme le cas des phases de Laves de composition $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{V}_2$ [22].

Par ailleurs, l'hydrogène modifie les propriétés magnétiques des sous-réseaux métalliques de la matrice hôte. Ceci est observé en particulier dans les systèmes RE_xT_y à base d'éléments de terres rares (RE) à électrons $4f$ et d'éléments de transition T de la série $3d$ (T = Mn, Fe, Co, Ni) à électrons localisés. L'insertion de l'hydrogène a d'une part, un effet de pression négative sur la maille favorisant la localisation des moments magnétiques des éléments de transition et conduit d'autre part, à des effets chimiques importants.

Les premières études théoriques ont commencé dans les années 50, par les travaux de *Friedel* sur l'écrantage de l'hydrogène et les enthalpies de dissolution de l'hydrogène dans les métaux nobles [23]. D'autres travaux ont suivi, jusqu'à la fin des années 1970, étudiant l'insertion de l'hydrogène dans les métaux simples dans le cadre du modèle du Jellium [24, 25].

Ces différents travaux ont montré que la théorie de la réponse linéaire n'est pas suffisante pour traiter la perturbation forte introduite par le potentiel coulombien du proton, c'est-à-dire celui de l'atome d'hydrogène. Les premiers calculs *ab-initio* de structure électronique des hydrures d'intermétalliques ont été effectués au début des années 1980 [26]. Ces études sont basées sur deux modèles distincts :

- a- le modèle protonique où l'hydrogène cède son électron et participe au remplissage de la bande de conduction, le niveau de Fermi devient décalé vers les plus hautes énergies.
- b- le modèle anionique où le remplissage des bandes associées aux états s de l'hydrogène est situé à basse énergie et conduit à un dépeuplement de la bande de conduction du métal. Le niveau de Fermi est déplacé vers les plus basses énergies.

A partir des résultats obtenus, il est possible de conclure que les deux modèles sont primitifs pour décrire ces systèmes. Depuis, des progrès importants ont accompagné la compréhension des modifications de la structure électronique apportées par l'hydrogène. Les effets principaux sont associés à :

- (i) l'expansion (ou dans quelques cas particuliers la contraction) de la maille, parfois accompagnée de changements structuraux qui modifient la symétrie des états et les largeurs de bandes.
- (ii) la stabilisation des états du métal par formation de bandes liantes métal-H. Cette interaction est importante pour déplacer les états vides du métal en dessous l'énergie de Fermi.

(iii) les interactions H-H additionnelles dans les hydrures possédant plus de 2 atomes d'hydrogène par maille élémentaire induisent de nouvelles structures à basse énergie dans la densité d'états.

(iv) la présence d'électrons supplémentaires apportés par les atomes H et la différence entre ce nombre d'électrons et le nombre de nouveaux états conduisent au déplacement du niveau de Fermi dans la matrice hôte.

Alors que le premier facteur a un effet négatif sur la stabilité puisqu'il conduit à la décohésion du composé, les facteurs (ii) et (iii) contribuent à la stabilité du système ; le rôle du quatrième facteur est stabilisateur seulement dans le cas où l'énergie de Fermi de l'hydrure se déplace vers les plus basses énergies.

III.4 Application et potentialité des hydrures

De part le stockage de l'hydrogène dans les intermétalliques de nombreuses applications industrielles utilisent les hydrures. La première remonte aux années 1980 avec la commercialisation des détecteurs à incendies à base d'hydrures, systèmes globalement répandus aujourd'hui [27].

III.4.1 Machines thermodynamiques à hydrures

L'absorption (ou désorption) de l'hydrogène par un alliage constitue une réaction exothermique. Il devient possible, par suite, de transformer de la chaleur en énergie chimique puis de convertir cette dernière en travail ou en chaleur. A cette fin, deux hydrures ayant des caractéristiques d'absorption différentes sont couplés. Dans ces machines où l'hydrogène est le seul fluide de travail, l'énergie thermique est transférée d'une source chaude et d'une source froide vers une température intermédiaire. Ce concept thermodynamique date de l'année 1970 où il a été promu par *Terry* [28]. *Orgaz* et *Dantzer* ont étudié l'assortissement des meilleurs couples pour satisfaire les niveaux de température requis pour différents types de machines [29]. Par ailleurs, la société JPL en collaboration avec la NASA a développé un compresseur énergétique à base d'hydrures. Ce système permet de refroidir un appareillage optique dans l'espace sans perturbation mécanique [30].

Le dispositif fonctionne en se servant de deux intermétalliques : (1) ZrNi pour absorber l'hydrogène produit par évaporation de l'hydrogène liquide, et (2) LaNi₅ où le nickel est substitué par l'étain pour assurer la fonction de compresseur.

III.4.2 Applications en électrochimie

Les cellules électrochimiques présentent aussi un autre mode de production de l'énergie par l'hydrogène comme dans le cas des batteries d'hydrures de Nickel [31] (Figure III.5).



Figure III.5 : Exemples de format de batteries Ni-MH, vendues dans le commerce

Ces dernières, découvertes dans les années 1970 [32, 33], sont couramment utilisées aujourd'hui dans des applications grand public telles que l'électronique portable.

La recherche se focalise sur les choix des hydrures pour l'électrode négative de ces batteries. De nombreuses propriétés restent à affiner: tenue à la corrosion, rapidité d'activation, décrépidation, tenue en cyclage, etc..

III.4.3 Autres applications

Les hydrures peuvent être utilisés comme capteurs dus à la variation des propriétés du composé hôte au cours de l'absorption-désorption d'hydrogène. La société JPL a commercialisé un interrupteur basé sur la variation de la conductivité thermique de l'hydrogène gazeux en équilibre avec un intermétallique [34]. Un aperçu des différentes applications technologiques des hydrures est présenté dans la référence [35].

Références

- [1] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques ». Université Bordeaux I (2009)
- [2] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 156 (1866) 399.
- [3] "Hydride Information Center", *site de Sandia National Laboratories* [En ligne]. <http://hydpark.ca.sandia.gov> (page consultée le 28 mai 2004). December 2014.
- [4] G. G. Libowitz, H. F. Hayes et T. R. P. Gibb Jr., *J. Phys. Chem.* **62**, 76 (1958).
- [5] J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuijpers et H. C. A. M. Bruning, *Phillips Res. Rep.* **25**, 133 (1970).
- [6] G.G. Libowitz, "*The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*", Ed. W.A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [7] T.R.P. Gibb Jr., "*Primary Solid Hydrides, Progress in Inorg. Chem.*", Ed. Interscience Publishers, Inc, New-York (1965).
- [8] A. Tissot, H. Hagemann, T.R. Jensen, L. Smrčok, R. Černý, *Structure and properties of complex hydride perovskite materials, Nature Communications*, **5**, 5706 – Published online 10
- [9] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [10] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.* VII, VIII 1927/1928.
- [11] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26, 2008 (1970).
- [12] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [13] D.A. Robins, *J. Less-Common Met.*, **1**, 396 (1959).
- [14] A.C. Switendick, *J. Less-Common Met.*, **74**, 199 (1980).
- [15] T. Takeshita, K.A. Gschneidner Jr., D.K. Thome, O.D. McMasters, *Phys. Rev. B*, **21**, 5636 (1980).
- [16] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, *J. Less-Common Met.*, **56**, 19 (1977).
- [17] H.H. Van Mall, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **35**, 65 (1974).
- [18] J. Shinar, I. Jacob, D. Davidov, D. Shaltiel, *Proceeding of International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo*, Ed. A.J. Andresen, A.J. Maeland, Pergamon, Oxford 235 (1978).

- [19] M. PASTUREL, thèse « *Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)* », (septembre 2004).
- [20] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer Series in Materials (1993).
- [21] B. Strizker et H. Wuhl, *Topics in Applied Physics: Hydrogen in Metals II* **29**, Springer Verlag (1978).
- [22] V. A. Marchenko et V. M. Polovov, *J. Exp. Theor. Phys* **51**, 535 (1980).
- [23] J. Friedel, *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
- [24] Z. D. Popovic et M. J. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1164 (1974).
- [25] Z. D. Popovic, M. J. Scott, J. P. Carbotte et G. R. Piercy, *Phys. Rev. B* **13**, 590 (1976).
- [26] M. Gupta, *J. Less-Common Met.* **88**, 221 (1982).
- [27] J. M. Welter, *J. Less-Common Met.* **104**, 251(1984).
- [28] L. E. Terry, United States Patent 4055962 (1977).
- [29] E. Orgaz et P. Dantzer, *J. Less-Common Met.* **131**, 385 (1987).
- [30] B. D. Freeman, E. L. Ryba, R. C. Bowman Jr. et J. R. Phillips, *Int. J. Hydrogen Energy* **22**, 1125 (1997).
- [31] W. Guoliang, L. Rengui, Z. Chunbo, C. C. Chan, 2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2008, art. No 4677793.
- [32] M. Earl et J. Dunlop, *COMSAT tech. Rev.* **3**, 437 (1973).
- [33] H. Ewe, E. W. Justi et K. Stephan, *Energy Conversion* **13**, 109 (1973).
- [34] M. Prina, J. G. Kulleck et R. C. Bowman Jr., *J. Alloys Comp.* **330-332**, 886 (2002).
- [35] G. Sandrock et R. C. Bowman Jr., *J. Alloys Comp.* **356-357**, 794 (2003).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des hydrures à structure perovskite, nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques des composés : SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 . Dans cette étude, nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

IV.2 Détails de calculs

Dans notre travail, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FPLAPW*) [1] qui est basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (*DFT*) [2] et implémentée dans le code *Wien2k* [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- l'approximation de la densité locale LDA paramétrisée par *Wang et al* [4].
- l'approximation du gradient généralisé GGA développée par *Perdew et al* [5].

De plus, nous avons utilisé l'approximation (mBJ) développée par *Tran et Blaha* [6] pour les propriétés électroniques.

Dans la méthode *FP-LAPW*, la cellule unitaire est divisée en deux régions : une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin* sphères) de rayon R_{MT} et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères *Muffin-tin* jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cut-off (rayon de coupure) $R_{MT}.K_{max} = 6$ (où R_{MT}

est le plus petit rayon de la sphère *Muffin-tin*, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

Les configurations électroniques des éléments étudiés sont : Ca([Ar]4s²), Ni([Ar]3d⁸4s²), Li(1s² 2s¹), H(1s¹), Sr([Kr]5s¹) et Pd([Kr]4d¹⁰). Le processus de calcul itératif se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 0.1mRyd.

Le tableau IV-1 regroupe les différents paramètres de la méthode FP-LAPW déterminés à partir des tests de convergence pour les trois composés.

	Rayon muffin-tin (u.a.)			$R_{MT}K_{max}$	Nombre de points spéciaux k		G_{max}
	Sr,Ca	Ni, Li, Pd	H	LDA-GGA	LDA-GGA	LDA-GGA	
SrLiH ₃	2.5	2.20	1.18	6	35	16	
SrPdH ₃	2.5	2.21	1.19	6	35	16	
CaNiH ₃	2.5	2.03	1.10	6	35	16	

Tableau IV-1 : Paramètres utilisés dans nos calculs pour les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

IV.3 Propriétés structurales.

Dans un calcul ab-initio la détermination des propriétés structurales d'un matériau est la plus importante étape à étudier car les résultats obtenus vont nous permettre d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, thermodynamiques...).

Dans notre étude, les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃ appartiennent à la famille des pérovskites, de formule générale ABH₃, avec A et B appartenant aux groupes des métaux alcalino-terreux et métaux alcalins respectivement. Nos trois composés adoptent la structure pérovskite cubique simple qui cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (numéro 221) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les positions de Wyckoff pour ce groupe d'espace sont les suivantes : les atomes A occupent les positions 1a de coordinence 12, les atomes B les

positions 1b de coordinence 6 et les atomes d'hydrures les positions 3c qui sont les centres des faces (Figure IV.1).

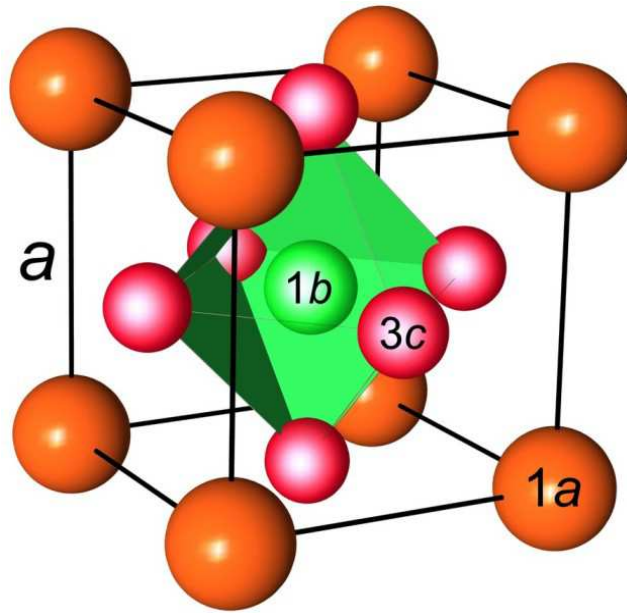


Figure IV.1 : Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABH_3 .

La détermination des propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de *Murnaghan* [7] qui est donnée par l'expression suivante :

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

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

B' est la dérivée de B_0 par rapport à la pression et à température constante : $B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$.

Les figures IV.2, IV.3 et IV.4 illustrent les variations de l'énergie totale en fonction du volume obtenues pour les composés $SrLiH_3$, $SrPdH_3$ et $CaNiH_3$, respectivement dans les deux approximations GGA et LDA.

Nous reportons dans le tableau (IV-2) un récapitulatif des valeurs obtenues pour les différentes grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Nous avons aussi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et théoriques relatifs à nos composés pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

	Paramètre du réseau a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	Références
	3.8078	42.536	3.822	Nos calculs ^a
	3.7054	50.918	3.8473	Nos calculs ^b
SrLiH ₃	3.833	42.8	-	[8] ^{exp}
	3.804	42.95	3.80	[9] ^a
	3.702	50.31	3.68	[9] ^b
	3.788	43.15	3.71	[10] ^a
	3.696	50.62	3.72	[10] ^b
SrPdH ₃	3.849	81.616	4.217	Nos calculs ^a
	3.760	99.27	4.472	Nos calculs ^b
	3.843	82.3	-	[8] ^{exp}
CaNiH ₃	3.530	94.223	3.951	Nos calculs ^a
	3.443	113.08	4.279	Nos calculs ^b
	3.544	-	-	[8] ^{exp}
	3.526	93.2	-	[8] ^{theo}

^a GGA, ^b LDA

Tableau IV-2 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃ comparés à d'autres résultats.

En comparant nos résultats des paramètres de maille calculés par l'approximation (*PBE-GGA*) avec les valeurs expérimentaux, on constate une sous-estimation légère de l'ordre de 0.39% et 0.65% pour les composés CaNiH₃ et SrLiH₃ respectivement. Par contre pour le composé SrPdH₃, il est surestimé d'environ 0.15%. Cependant, les valeurs des paramètres du réseau calculés en utilisant la LDA sont tous sous-estimées d'environ 2.84% pour CaNiH₃, 3.32%

pour SrLiH₃ et 2.16 % pour SrPdH₃, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que l'approximation LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille.

Contrairement au paramètre de réseau, les valeurs du module de compressibilité B_0 comparées aux valeurs expérimentales, montrent une surestimation de l'ordre de 1.09% pour le CaNiH₃ et de 0.61% pour le SrLiH₃. Concernant le SrPdH₃, à notre connaissance il n'existe pas de valeurs expérimentales ou théoriques du module de compressibilité et donc les résultats obtenus constituent de simples prédictions.

En conclusion, les valeurs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (*PBE-GGA*) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par les calculs théoriques.

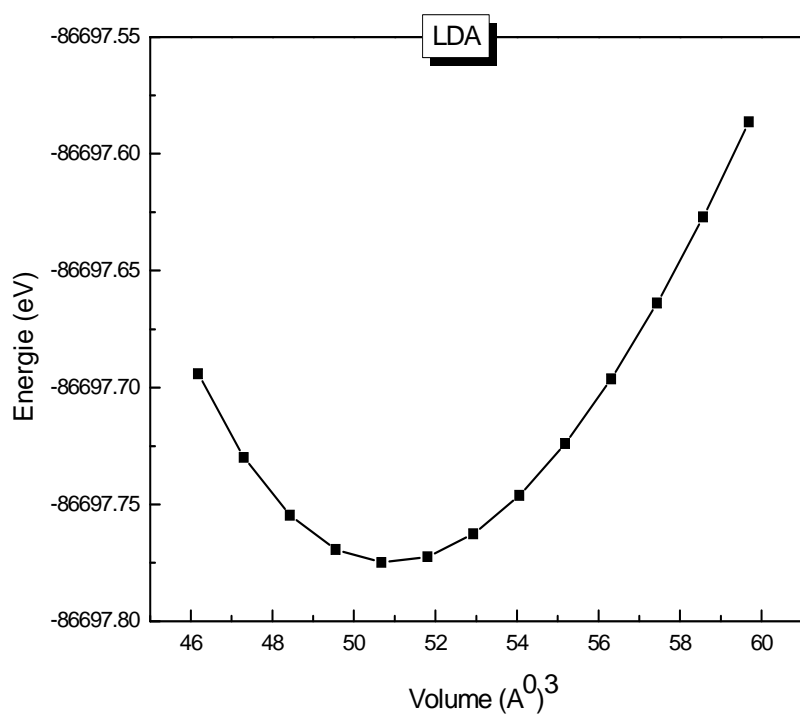
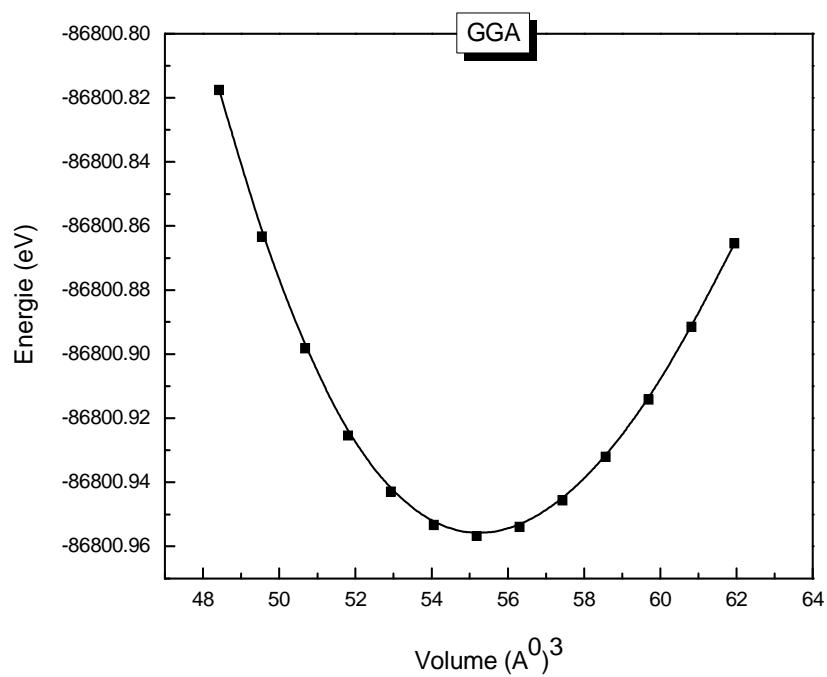


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé SrLiH₃ en utilisant la GGA et LDA.

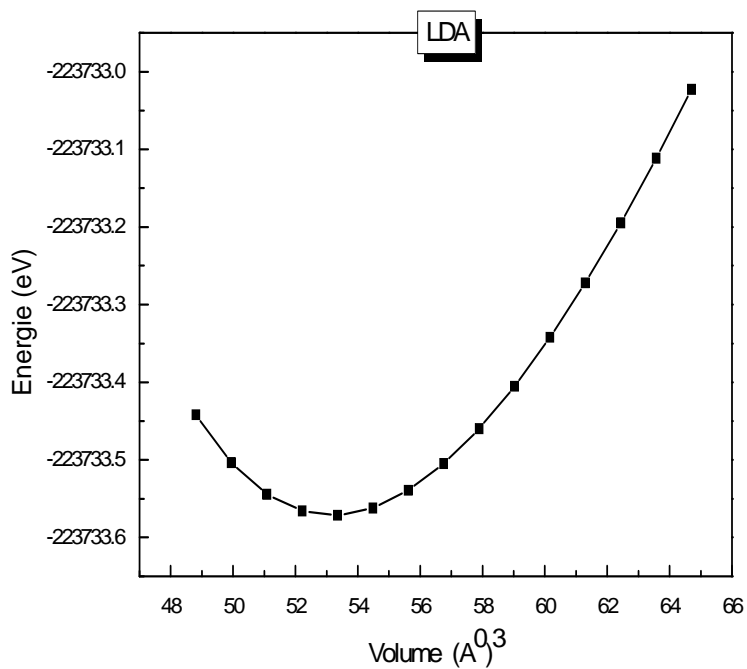
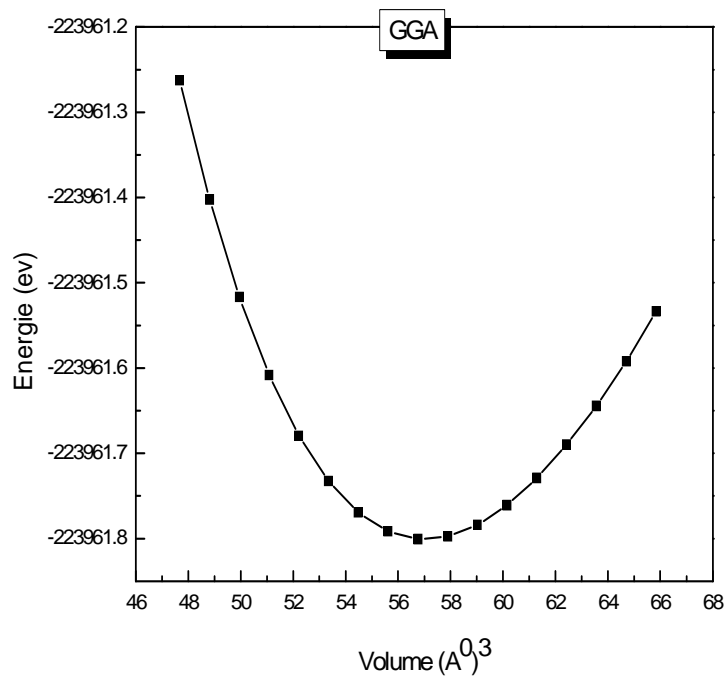


Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé SrPdH₃ en utilisant la GGA et LDA.

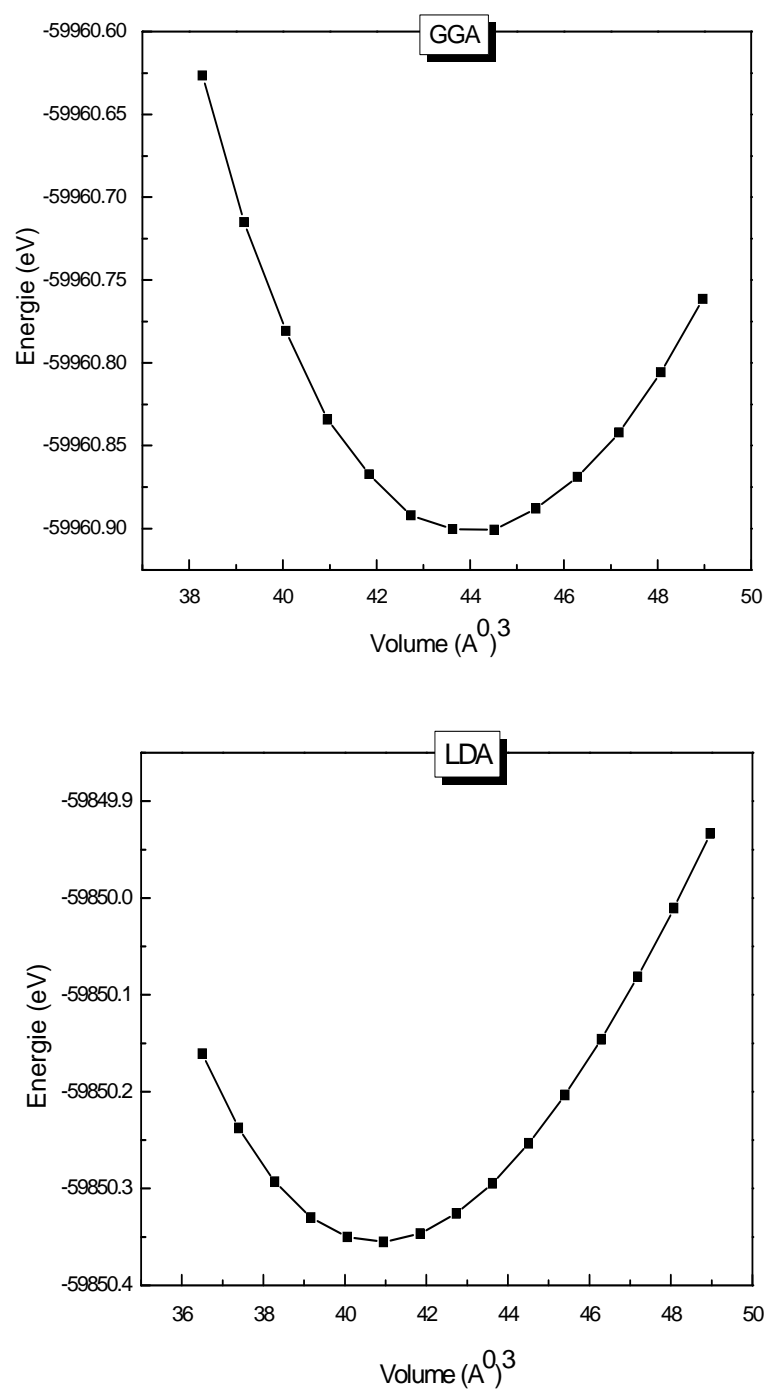


Figure IV.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CaNiH_3 en utilisant la GGA et LDA.

IV.4 Propriétés électroniques

En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et on simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace et en se limitant à la première zone de Brillouin.

IV.4.1 Structure de bande

Pour les hydrures à structure pérovskite, le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées par la figure IV.5. On a utilisé les points de plus haute symétrie suivants : Γ (0.0.0), X (1.0.0), M (1.1.0) et R (1.1.1) qui sont exprimés en unité π/a .

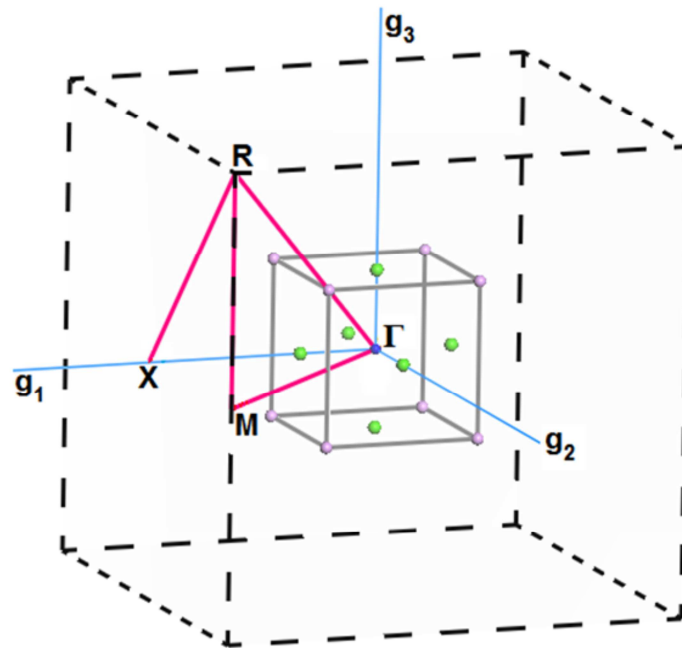


Figure IV.5 : Première zone de Brillouin pour le réseau cubique simple ($Pm\bar{3}m$) et les points- k de haute symétrie. (\mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 et \mathbf{g}_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).

Les figures IV.6, IV.7 et IV.8, représentent les structures de bandes électroniques des composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃ respectivement, suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associées à la structure cubique simple. Les structures de bandes des composés étudiés ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques obtenus par les deux approximations GGA et LDA. En comparant les trois figures, il est clair que le composé SrLiH₃ a une structure de bande totalement différente des deux autres. Ce composé, présente un gap indirect dont le maximum de la bande de valence est situé au point X et le minimum de la bande de conduction est situé au point M.

Les valeurs du gap énergétique ainsi que les valeurs des principales énergies de transition inter-bandes suivant les directions de haute symétrie, sont reportées dans tableau IV-3 et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant les mêmes approximations d'échange-corrélation (LDA et GGA). Tous nos résultats sont en bon accord avec les valeurs théoriques de **Ghebouli et al [9]** ; mais les valeurs du gap sont inférieures à la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap. Afin de surmonter cet inconvénient on a calculé la structure de bande de ce composé en utilisant l'approximation mBJ. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke et Johnson [11]**, son application a trouvé rapidement une grande efficacité à donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience. L'approximation mBJ a apporté une nette amélioration au gap énergétique avec une valeur de 3.48 eV et qui est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement (3.54 eV) [12] (Tableau IV-3).

M-X (Eg)	R-R	Γ - Γ	X-X	M-M	R-X	Références
1.859	8.256	6.759	2.914	4.294	5.131	Nos calculs ^a
1.859	8.389	6.761	2.936	4.345	5.205	[9] ^a
3.54	-	-	-	-	-	[12] ^{exp}
1.502	8.614	6.829	2.532	4.125	5.065	Nos calculs ^b
1.51	8.68	6.85	2.54	4.14	5.10	[9] ^b
3.487	9.438	7.751	4.351	5.455	6.874	Nos calculs ^c

^aGGA, ^bLDA, ^cmBJ

Tableau IV-3 : les valeurs théoriques des différents gaps énergétiques (eV) du composé SrLiH₃.

Pour les deux hydrures CaNiH₃ et SrPdH₃, une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour les deux composés, principalement dans l'intervalle énergétique [-10 ;10 eV]. Les figures IV.7 et IV.8 montrent clairement une absence du gap énergétique et un recouvrement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi E_F , ce qui atteste du caractère métallique pour ces deux matériaux puisque la densité d'états a une valeur non nulle aux voisinages du niveau de Fermi ($N(E_F) \neq 0$) (Tableau IV-4).

Nos calculs confirment bien les résultats rapportés par **Orgaz et al** [12]. Ils ont calculé la structure électronique des hydrures cubiques SrLiH₃ et SrPdH₃, leur étude a montré que SrLiH₃ est un isolant caractérisé par une assez grande valeur du gap énergétique (3.54 eV) et SrPdH₃ est un conducteur avec une densité d'état au niveau de Fermi égale à 0.78 états/eV.cell. Aussi avec celles rapportés par **Sato et al** [8] qui ont étudié la stabilité structurale et les propriétés électroniques des pérovskites hydrures ABH₃ en utilisant la DFT. Leur étude a révélé qu'il y a deux types de pérovskites hydrures à distinguer, (1) Lorsque A et B sont des métaux alcalins et alcalino-terreux, les hydrures sont des composés ioniques avec des bandes interdites d'environ 2 eV et plus, (2) Lorsque A est l'un des métaux lourds alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) et B un métal de transition, dans ce cas, la stabilité des composés ABH₃ résulte uniquement lorsque B est parmi Fe, Co, Ni.

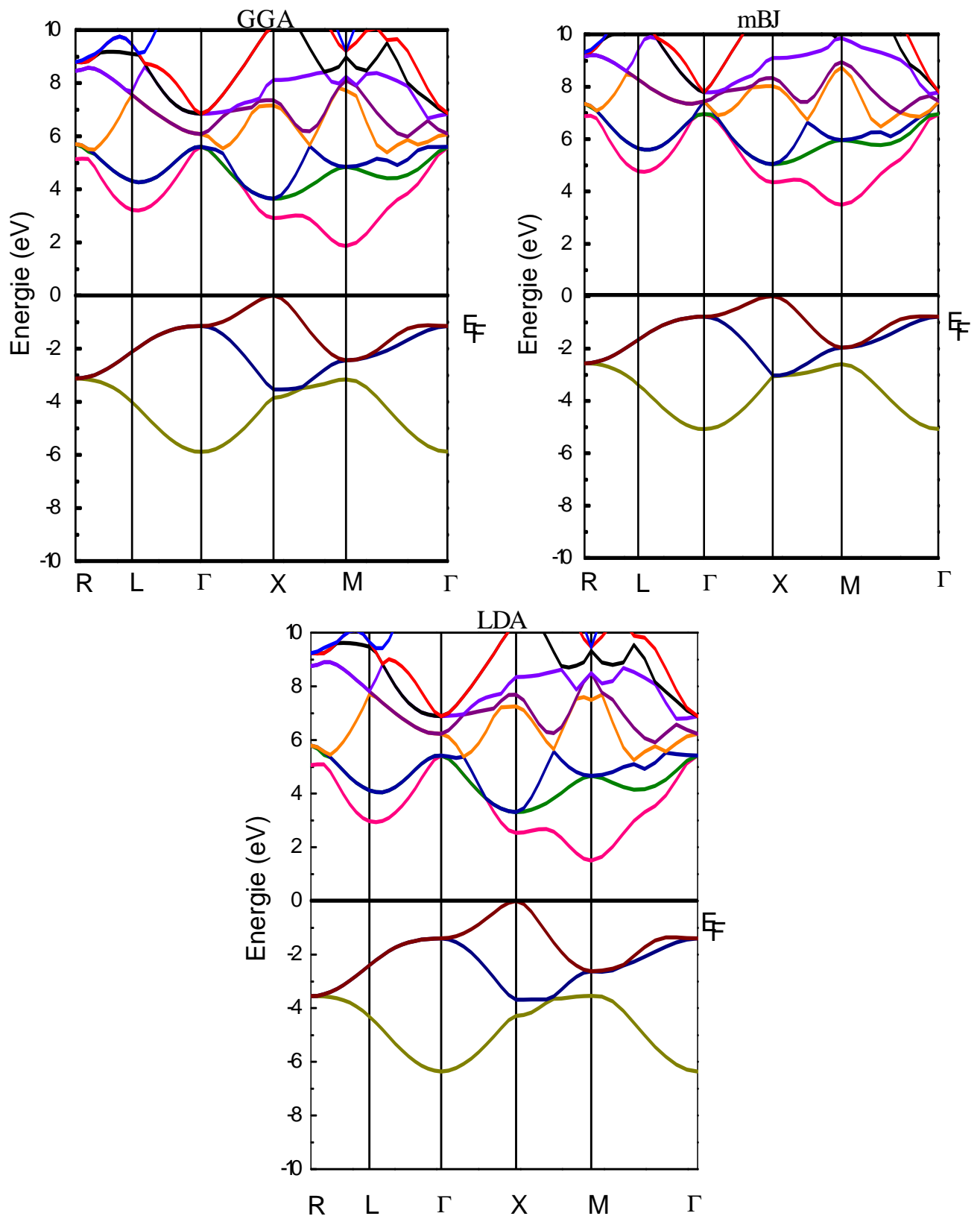


Figure IV.6 : Structure de bande du composé SrLiH₃ en utilisant GGA, LDA et mBJ.

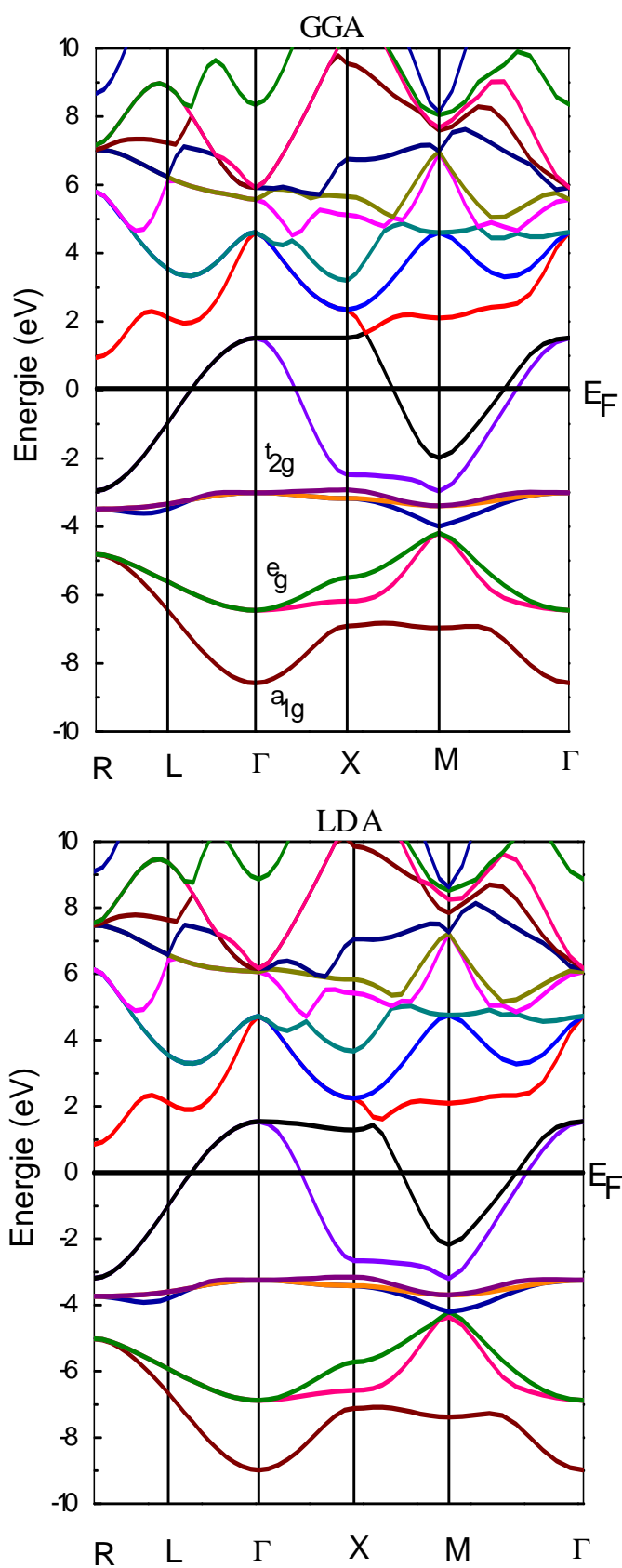


Figure IV.7: Structure de bande du composé SrPdH₃ en utilisant GGA, LDA.

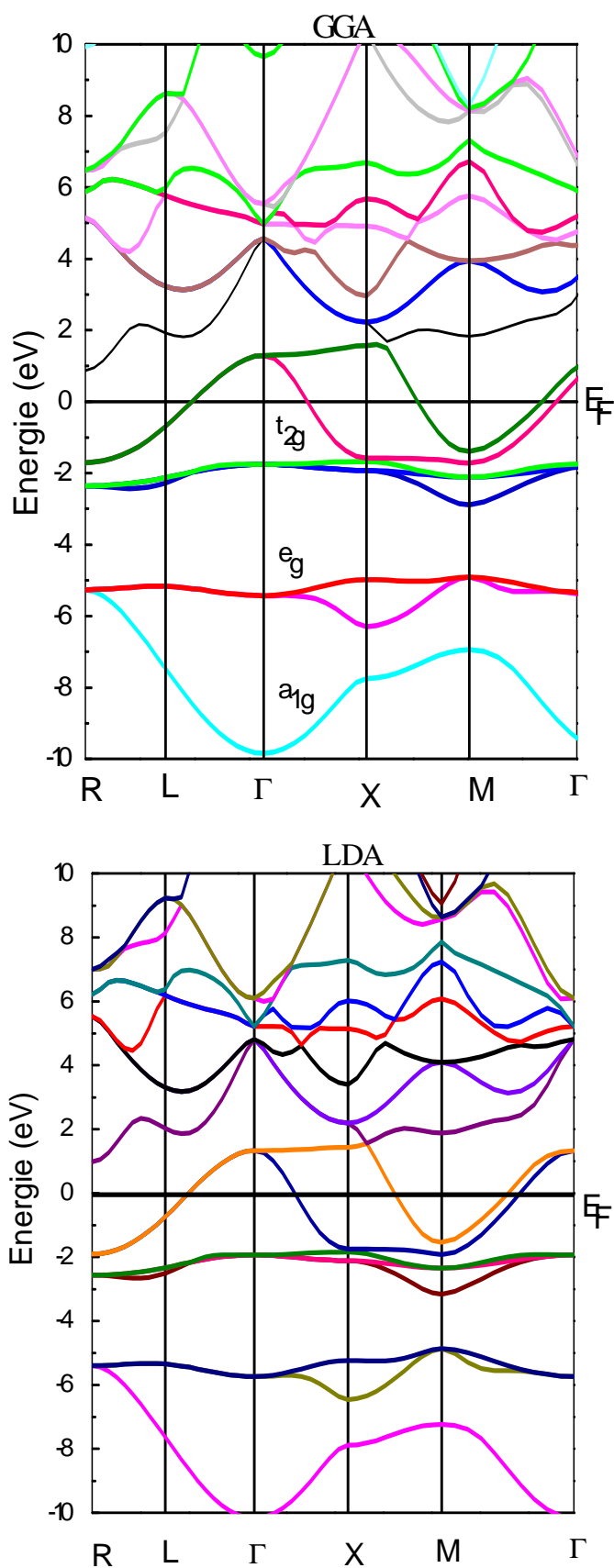


Figure IV.8 : Structure de bande du composé CaNiH_3 en utilisant GGA et LDA.

IV.4.2 Densité d'états électronique

La densité d'état électronique comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Les densités d'états partielles sont obtenues en projetant la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . Ces densités nous permettent de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique de nos composés : SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 , nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) en utilisant l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies (Figures IV.9, IV.10 et IV.11).

Sur la figure IV.9 sont représentées les densités d'états électroniques totales et partielles du composé SrLiH_3 . Il apparaît clairement que la bande de valence située entre $[-5.90 \text{ eV}, E_F]$ est constituée principalement des états $H-s$ avec la contribution des états s de Li et les états $s-p-d$ de Sr. La bande de conduction est dominée par des états Sr (d) avec une faible participation des états s du Strontium et du Lithium.

En ce qui concerne les hydrures CaNiH_3 et SrPdH_3 , les courbes de densités d'états électroniques (Figures IV.10 et IV.11) sont similaires, indiquant ainsi la ressemblance de leurs propriétés électroniques et les propriétés de liaisons chimiques. Il est clair que la densité d'état total de ces deux composés présente une valeur finie au niveau de Fermi ce qui confirme la métallicité de ces deux matériaux.

Les tracés PDOS de SrPdH_3 montrent que la plus basse bande de valence a_{1g} dispersée sur la région de $(-9.0 \text{ à } -6.5) \text{ eV}$, est issue des états s des atomes H, Pd et Sr. Le deuxième état énergétique existant entre $(-6,5 \text{ et } -4,2) \text{ eV}$ est la bande e_g doublement dégénérée et qui est due aux liaisons fortes Pd- d / H- s . Les bandes de valence situées entre -4.0 eV et -2 eV forment l'état triplement dégénérée t_{eg} qui est originaire des états Pd- d avec une très faible hybridation des états Sr- p . Dans cette même région, on remarque l'existence d'un pic principal centré autour de la valeur -3.4 eV et qui est formé essentiellement d'états d_{eg} du Palladium. Il est bien clair que le Strontium ne contribue pas de manière significative au DOS au niveau de Fermi et que les électrons d du Palladium contribuent principalement au DOS au niveau de Fermi et devraient être impliqués dans les propriétés de conduction. La bande de

conduction de faible énergie est dominée par la contribution importante des orbitales Sr- d , hybridées avec une mixture d'états p de Sr, s - p - d de Pd ainsi que des états s de H.

Pour le composé CaNiH₃, la plus basse bande de valence dans la gamme d'énergie -10,0 à -6,0 eV au-dessous de E_F , est principalement due aux états Ni- s et H- s avec une légère contribution des états Ca- s . Quant à la bande étroite entre -6,5 et -5,5 eV, est un niveau doublement dégénéré e_g qui est dominée principalement par les états Ni- d_{eg} . Notons que cette bande est essentiellement responsable des liaisons Ni-H. Le niveau d'énergie triplement dégénéré t_{2g} apparaît à -2,5 eV, il est à l'origine des états Ni- dt_{2g} . A haute énergie, dans la gamme de -1,5 eV à 1,5 eV, on trouve l'état doublement dégénéré au point Γ qui est une combinaison des états Ni- deg et H- s avec une hybridation des états Ca- d . Cette bande n'est qu'à moitié rempli, ce qui rend CaNiH₃ un conducteur métallique. La valeur calculée de la densité d'états au niveau de Fermi (DOS) est d'environ 0.865 states / eV / atome.

Nous avons également évalué les densités d'états totales de SrPdH₃ et CaNiH₃ au niveau de Fermi ainsi que les contributions des atomes qui les composent Ca, Ni, Sr, Pd et H. Les valeurs trouvées sont rapportées dans le tableau **IV-4**. Il est bien clair qu'au niveau de Fermi la contribution des atomes Ni et Pd au DOS est considérable comparée à celle de Ca et de Sr. Les contributions des atomes (Ni et Pd) à la densité totale obtenues par GGA, sont de l'ordre de 59.31 % et 40.99 % pour CaNiH₃ et SrPdH₃, respectivement. Il apparait que pour chaque composé, la contribution des états d à la densité totale au niveau de Fermi est prédominante. Notons que les résultats obtenus concernant les structures de bandes et les densités d'états électroniques sont en bon accord avec ceux trouvés par **Orgaz et al [12]** et **Sato et al [8]**.

ABH_3	N_A	N_B	N_H	N_{totale}
SrPdH ₃	0.052	0.305	0.021	0.744
CaNiH ₃	0.079	0.471	0.012	0.868

Tableau IV-4: Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi $N(E_F)$ (états/eV/atome) pour SrPdH₃, CaNiH₃, calculées à 0 GPa avec GGA.

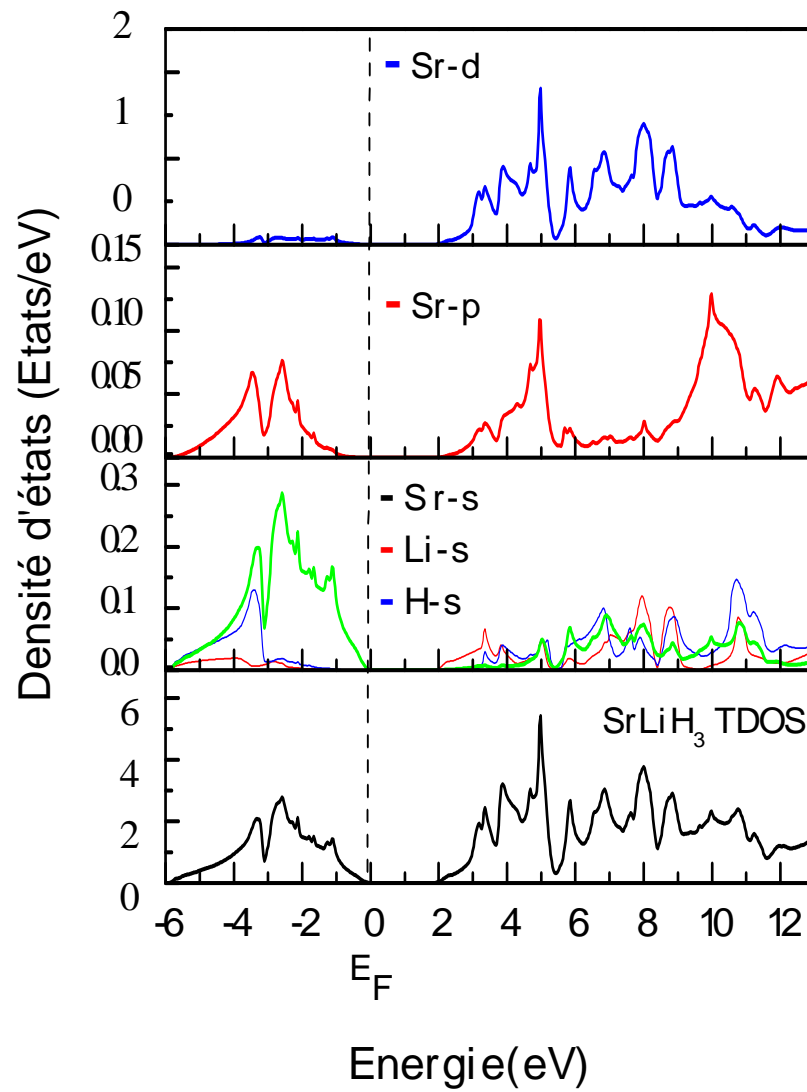


Figure IV.9 : Densités d'états totales et partielles obtenus par la méthode GGA des composés SrLiH₃.

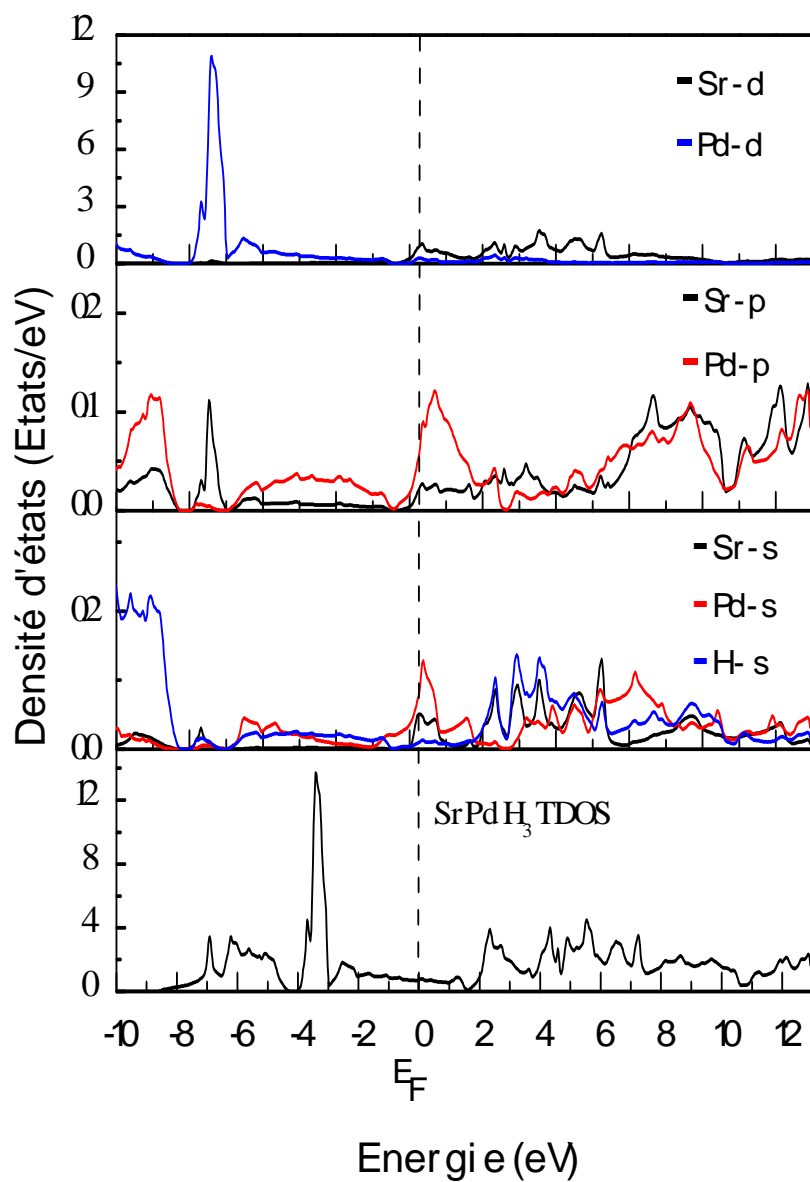


Figure IV.10 : Densités d'états totales et partielles obtenus par la méthode GGA des composés SrPdH₃.

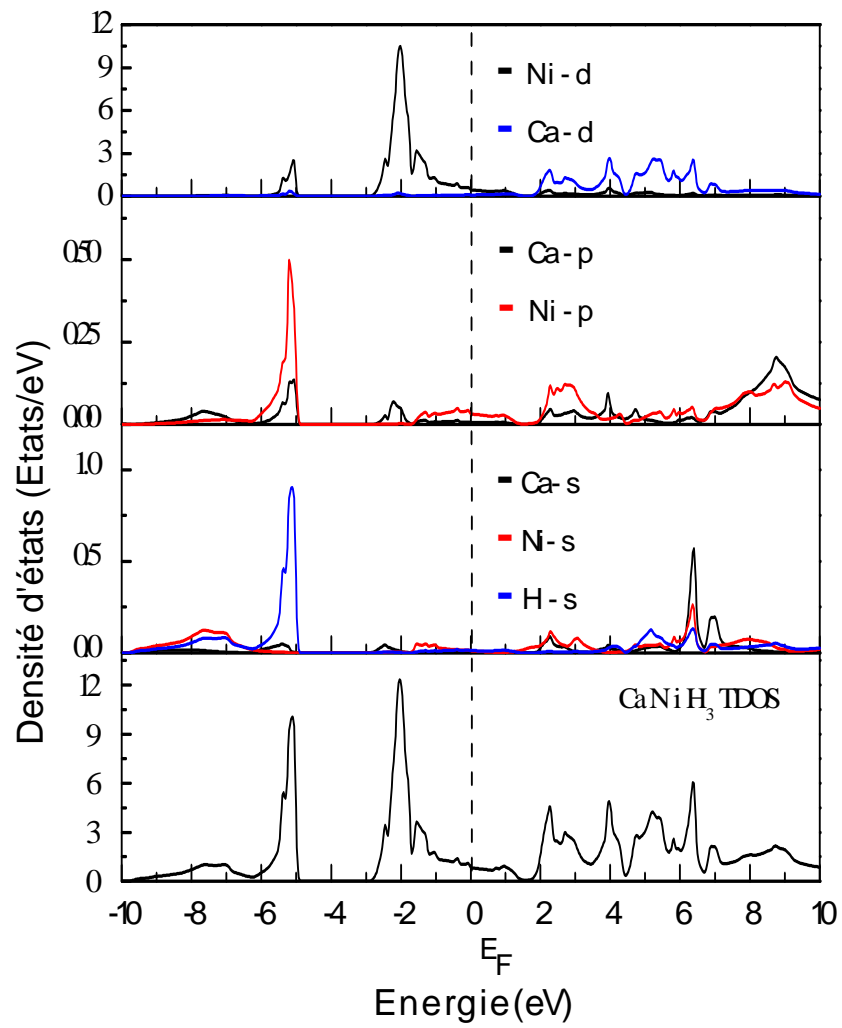


Figure IV.11 : Densités d'états totales et partielles obtenus par la méthode GGA des composés CaNiH_3 .

IV.5 Propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent.

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. Ces informations sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide.

L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneissen.

Ainsi, les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes au sujet de l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurelle [13].

IV.5.1 les constantes et les modules élastiques

Pour un monocristal cubique, il existe trois constants élastiques indépendants: C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante élastique C_{11} représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, c'est-à-dire la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (100) suivant les directions [100] [14].

La constante C_{44} reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. En revanche, La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques, par exemple, le module de compressibilité B estimé en combinant entre C_{11} et C_{12} par la formule suivante :

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

Pour calculer la différence des modules d'élasticité, $C_{11}-C_{12}$, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1+\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-4})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V \delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{IV-5})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V est le volume de la cellule unitaire.

Pour déterminer les constantes élastiques C_{11} et C_{12} , on combine les équations (IV-3) et (IV-5).

Enfin, pour calculer le coefficient C_{44} on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-6})$$

Ceci change l'énergie totale en:

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (\text{IV-7})$$

Dans ce travail, nous avons déterminé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale en adoptant une approche basée sur la méthode développée par **Thomas CHARPIN** et implémentée dans le code WIEN2k [3]. Les grandeurs C_{11} , C_{12} , C_{44} et B sont calculées en utilisant les deux approximations GGA et LDA, à 0 GPa et ceci pour les trois composés : SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃. Les valeurs obtenues sont comparés aux calculs théoriques disponibles et énumérées dans le tableau **IV-5**.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	Références
SrLiH ₃	108.775	10.520	44.542	43.271	Nos calculs ^a
	127.205	12.936	50.807	51.025	Nos calculs ^b
	107.67	10.33	46.15	42.776	[9] ^a
	124.28	12.49	53.62	49.753	[9] ^b
SrPdH ₃	122.497	64.361	41.629	83.739	Nos calculs ^a
	144.929	78.396	38.431	100.573	Nos calculs ^b
CaNiH ₃	144.385	68.435	54.239	93.752	Nos calculs ^a
	186.130	76.553	59.282	113.079	Nos calculs ^b

^a GGA, ^b LDA

Tableau IV-5 : Les constantes élastiques C_{ij} calculées pour les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

A partir de ces résultats, nous remarquons que :

- Les constantes élastiques sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [15]: $(C_{11}-C_{12}) > 0$; $(C_{11}+2C_{12}) > 0$; $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$. Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12} < B < C_{11}$, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour nos matériaux.
- Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant ainsi qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. On remarque aussi que C_{11} décroît en valeurs lorsque l'on passe de CaNiH₃ à SrPdH₃ à SrLiH₃ ; C_{11} décroît avec l'augmentation de la longueur de la liaison Ca-Ni, Sr-Pd et Sr-Li. Ceci reflète la dureté de la liaison covalente Ca-Ni.
- Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs LDA sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs GGA. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau calculées par la GGA sont relativement supérieures à celles calculées par LDA et les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille.

Il faut noter que concernant les matériaux CaNiH_3 et SrPdH_3 , nous ne disposons d'aucune valeurs expérimentales ou théoriques des C_{ij} pour une éventuelle comparaison. Quant au composé SrLiH_3 , nos résultats (C_{ij}) sont en bon accord avec les données théoriques de [9].

IV.5.2 l'élasticité isotrope

Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par :

- Le facteur d'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.
- le module de cisaillement G qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.
- le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, il est habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide.
- le coefficient de Poisson ν qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Ces paramètres sont calculés en utilisant les équations suivantes [16-19]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV-8})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV-9})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV-10})$$

Avec

$$G = \frac{1}{2}(G_v + G_R) \quad (\text{IV-11})$$

Sachant que G_v est le module de cisaillement de **Voigt** [20] et correspondant à la limite supérieur de G donné par la relation :

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} + C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{IV-12})$$

Et G_R est le module de cisaillement de **Reuss** [21] correspondant à la limite inférieure de G donné par la relation :

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV-13})$$

- Un autre paramètre important est le paramètre de *Kleinman*, ζ qui indique les positions relatives des anions et des cations du réseau quand le réseau cristallin est soumis à une contrainte à volume constant. Il est connu que les valeurs faibles du paramètre de *Kleinman* impliquent une grande résistance contre la longueur de liaison ou la liaison de l'angle de distorsion et vice versa [22,23]. Ce paramètre est donné par la formule suivante :

$$\zeta = \frac{c_{11} + 8c_{12}}{7c_{11} + 2c_{12}} \quad (\text{IV-14})$$

Tous ces paramètres sont calculés pour les matériaux SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃ en utilisant les deux approximations LDA et GGA et sont récapitulés dans le tableau IV-6.

Composants	A	G	E	ν	ζ	B/G	C ₁₂ -C ₄₄	B/C ₄₄
SrLiH₃								
GGA	0.906	46.322	102.41	0.105	0.246	0.934	-34.022	0.971
LDA	0.889	53.25	118.521	0.112	0.251	0.958	-37.871	1.004
[9]GGA	-	47.14	103.44	0.096	0.246	-	-	-
[10]GGA	-	47.582	105.422	0.108	0.285	-	-	-
SrPdH₃								
GGA	1.432	36.048	94.573	0.311	0.646	2.323	22.732	2.011
LDA	1.156	36.274	97.143	0.339	0.659	2.772	39.965	2.616
CaNiH₃								
GGA	1.428	47.019	120.853	0.285	0.602	1.994	14.196	1.728
LDA	1.082	43.873	115.546	0.328	0.548	2.577	17.271	1.907

Tableau IV-6: Valeurs de l'anisotropie A, module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν , paramètre de Kleinman ζ , le rapport B/G, la pression de Cauchy C₁₂-C₄₄ et le rapport B/C₄₄, calculées par la LDA et GGA pour les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

D'après les résultats résumés dans le tableau IV-6, on peut faire les remarques suivantes :

- Le facteur d'anisotropie A est différent de l'unité pour nos trois hydrures, ce qui nous permet de dire que ces composés sont élastiquement anisotropes. La déviation de 1 augmente quand on passe de SrLiH_3 à SrPdH_3 . De ce fait, on peut déduire l'augmentation du degré de l'anisotropie élastique en cisaillement dans ces matériaux dans le sens $\text{SrLiH}_3 \rightarrow \text{CaNiH}_3 \rightarrow \text{SrPdH}_3$. Par ailleurs, les deux composés CaNiH_3 et SrPdH_3 ont un facteur d'anisotropie $A > 1$, ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales [111]. Tandis que pour SrLiH_3 , $A < 1$ ce qui signifie que ce composé est plus rigide suivant les axes de directions [100].
- Les modules élastiques isotropes G et E décroissent en valeurs quand on passe de CaNiH_3 à SrLiH_3 à SrPdH_3 , indiquant ainsi que la résistance au cisaillement et à la traction décroît dans le sens $\text{CaNiH}_3 \rightarrow \text{SrLiH}_3 \rightarrow \text{SrPdH}_3$. L'ensemble des composés étudiés sont caractérisés par un module de **Young** E relativement élevé avec $E(\text{CaNiH}_3) > E(\text{SrLiH}_3) > E(\text{SrPdH}_3)$, ce qui implique la diminution de la rigidité de nos systèmes va dans le même sens.
- Le coefficient de Poisson ν prend des valeurs comprises entre -1 et 0.5 . Pour les cristaux ioniques, la valeur est habituellement près de 0.25 , pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu=0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [24,25]. Les valeurs du coefficient de **Poisson** calculées avec la GGA et LDA sont inférieures à 0.25 pour SrLiH_3 et légèrement supérieur pour CaNiH_3 et SrPdH_3 . Alors, on peut déduire ici que les liaisons chimiques dans SrLiH_3 présentent un degré de covalence important et ainsi, elles doivent être décrites par une combinaison ionique - covalente. Pour les matériaux CaNiH_3 et SrPdH_3 , le coefficient de **Poisson** $\nu > 0.25$, ce qui montre que les liaisons chimiques ne sont pas purement ioniques et indique la présence de la liaison métallique.
- Les valeurs du paramètre de **Kleinman** ζ calculées par la GGA et la LDA pour le composé SrLiH_3 est inférieure à celles obtenues pour CaNiH_3 et SrPdH_3 . Ceci implique que SrLiH_3 est plus résistant aux variations des longueurs de liaison ou aux distorsions des angles de liaison que CaNiH_3 et SrPdH_3 .

- Les valeurs calculées du rapport B/G pour les deux matériaux CaNiH_3 et SrPdH_3 sont supérieures à la valeur limite ($B/G = 1.75$) proposée par **Pugh** [26] pour séparer entre les matériaux malléables (ductile) et les matériaux fragiles (brittle). Par conséquent, ces matériaux doivent être classés comme matériaux malléables ($B/G > 1.75$). En revanche ce rapport est inférieur à la valeur limite pour le SrLiH_3 ce qui signifie que ce matériau est fragile.
- Les composés CaNiH_3 et SrPdH_3 ont une pression de **Cauchy** positive ($C_{12}-C_{44} > 0$). En tenant compte du critère **Pettifor** [27] sur la pression de **Cauchy**, CaNiH_3 et SrPdH_3 sont considérés comme des matériaux ductiles avec des liaisons à caractère métallique. Tandis que, le composé SrLiH_3 qui a une pression de **Cauchy** négative ($C_{12}-C_{44} < 0$) est vue comme un matériau fragile avec des liaisons à caractère covalent. Ce type de liaison favorise des angles précis entre les liaisons chimiques. Il faut noter qu'une valeur positive de la pression de **Cauchy** implique la stabilité des composés.
- Le rapport B/C_{44} peut être interpréter comme une mesure de la plasticité [28]. D'après le tableau (IV-6), le rapport B/C_{44} est le plus élevé pour SrPdH_3 et le plus bas pour SrLiH_3 , ceci signifie que le nombre de liaisons délocalisées dans ces composés diminue dans le sens $\text{SrPdH}_3 \rightarrow \text{CaNiH}_3 \rightarrow \text{SrLiH}_3$.

IV.5.3 Vitesses d'ondes élastiques isotropes et la température de Debye

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamentalement et étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. En règle générale, une valeur élevée de θ_D conduit à une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. A basse température, les excitations de vibrations découlent uniquement des vibrations acoustiques. Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. Une des méthodes standard pour déterminer la température de Debye est de la calculer à partir des vitesses d'ondes acoustiques isotropes qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité isotropes :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_{AP}}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV-14})$$

Où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, ρ est la masse volumique, n est le nombre d'atomes par unité de volume et v_m la vitesse moyenne de propagation de l'onde acoustique est donnée par [29]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV-15})$$

v_t et v_l sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales d'un matériau poly-cristallin respectivement, elles sont obtenues par les relations suivantes:

$$v_t = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-16})$$

$$v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-17})$$

Où B représente le module de compressibilité, G le module de cisaillement et ρ la masse volumique du matériau.

Nous avons calculé les vitesses d'ondes élastiques isotropes (v_l , v_t et v_m) et les températures de Debye θ_D de CaNiH_3 , SrPdH_3 et SrLiH_3 en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV-7.

Compounds	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
SrLiH₃					
GGA	2.933	5984.229	3974.089	4346.623	581.096
LDA	3.184	6190.698	4089.528	4475.885	614.987
[4]GGA	2.979	5954.53	3977.99	4347.54	422.47
[5]GGA	2.882	6128.18	4063.13	4444.92	594.81
SrPdH₃					
GGA	5.738	4792.741	2506.457	2803.872	370.906
LDA	6.154	4919.540	2427.540	2725.332	369.027
CaNiH₃					
GGA	3.842	6381.176	3498.307	3900.308	562.55
LDA	4.141	6436.889	3254.962	3649.013	539.62

Tableau IV-7: Valeurs calculées de la masse volumique ρ (g/cm³), vitesses d'ondes v_t , v_l et v_m (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, il apparaît que les ondes élastiques isotropes longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes élastiques isotropes transversales. Nos composés sont caractérisés par des températures de Debye relativement élevées comme le montre le tableau IV-7. La valeur de θ_D décroît comme suit :

$$\theta_D(\text{SrLiH}_3) > \theta_D(\text{CaNiH}_3) > \theta_D(\text{SrPdH}_3).$$

IV.5.4 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité B, a été effectuée pour les trois systèmes étudiés, dans l'intervalle [0, 8GPa] et en utilisant les deux approximations GGA et LDA. Sur les figures IV.12, IV.13 et IV.14 sont représentés uniquement les résultats obtenus pour la GGA. On constate que le comportement des quatre constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et B sous pression, est pratiquement identique pour les composés SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃. Les courbes de variations révèlent une croissance quasi-linéaire des différentes constantes avec la pression pour CaNiH₃ et SrPdH₃ et une croissance linéaire pour SrLiH₃. Il est à remarquer aussi que C_{11} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{12} et C_{44} .

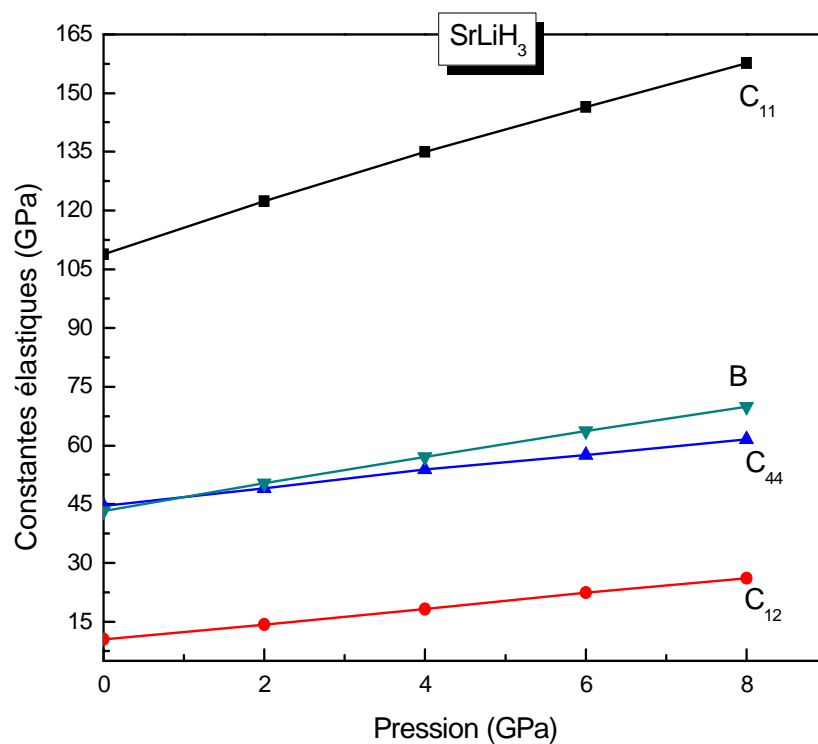


Figure IV.12: Constantes élastiques anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} , et constante B de SrLiH₃ en fonction de la pression, calculée par la GGA.

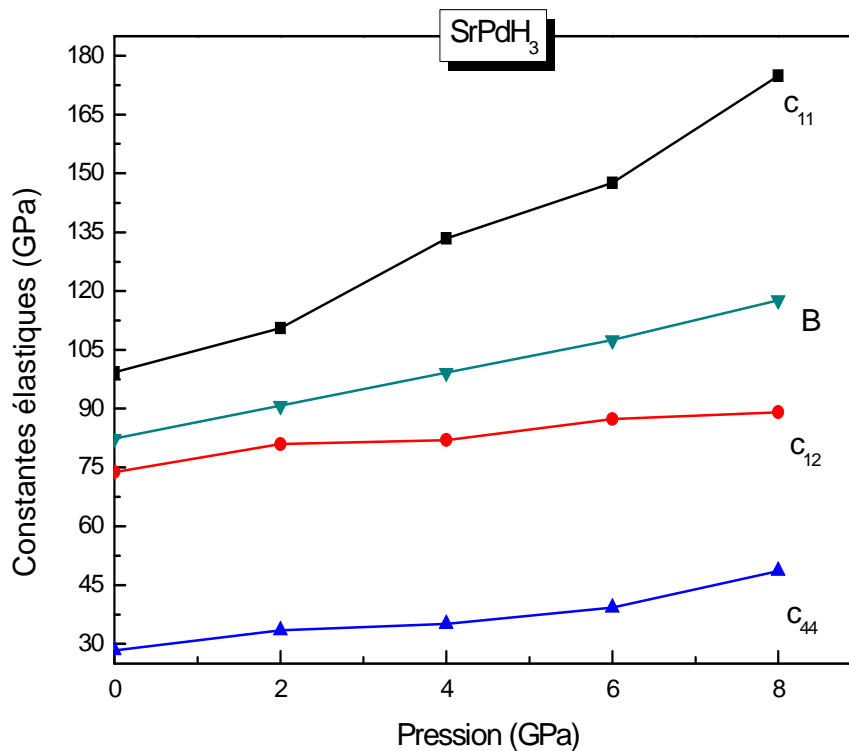


Figure IV.13: Constantes élastiques anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} , et constante B de SrPdH₃ en fonction de la pression, calculée par la GGA.

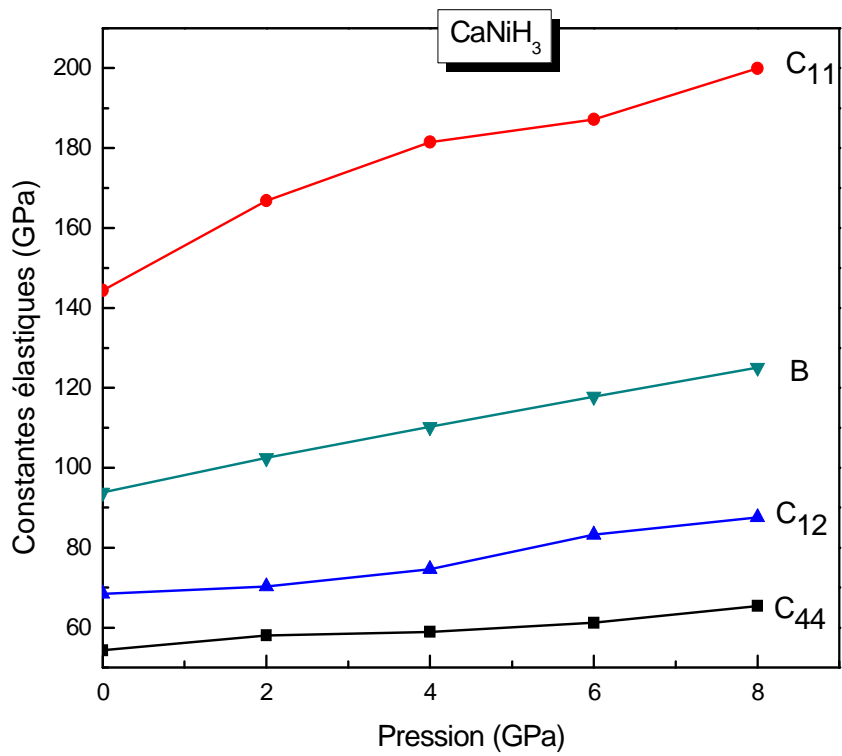


Figure IV.14: Constantes élastiques anisotropes C_{11} , C_{12} et C_{44} , et constante B de CaNiH_3 en fonction de la pression, calculée par la GGA.

IV.6 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d'un matériau expriment son comportement spécifique lorsqu'il subit de fortes contraintes de pression ou de température. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermiques des trois hydrures SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃ en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [30] mis en œuvre dans le code Gibbs.

IV.6.1 Le modèle quasi-harmonique

Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K et dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression P et la température à partir des relations thermodynamiques standards. Dans ce modèle quasi harmonique, la fonction de non-équilibre de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (IV-18)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye par la densité d'état des phonons comme suit [31,32] :

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (IV-19)$$

avec n est le nombre d'atomes par formule moléculaire, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope, θ est exprimée par [31] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma) \quad (IV-20)$$

Où M est la masse moléculaire par cellule unitaire; B_s est le module de compressibilité adiabatique, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction $E(V)$ [30] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (IV-21)$$

$f(\sigma)$ est donné dans les références [33,34] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (IV-22)$$

Le coefficient de Poisson σ est pris égal à 0.25 [35].

Une minimisation de G^* permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [30], le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique correspondant $G(P, T)$.

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV-23})$$

Les relations thermodynamiques standards en température et en pression, sont utilisées pour déduire les propriétés macroscopiques : la capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α qui sont donnés par [36] :

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{IV-24})$$

$$S = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{IV-25})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV-26})$$

Où γ est le paramètre de *Gruneisen*, défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV-27})$$

Le calcul des quantités thermiques de nos composés ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye ne dépend que du volume du cristal: $\theta(V)$. Cette méthode, a été implémenté dans le code GIBBS et elle utilise seulement un ensemble de points $\{V, E(V)\}$ calculés à l'état équilibre pour $T = 0$ et $P = 0$.

IV.6.2 Effet de la température et de la pression

Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour les composés binaires SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 . Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température $[0, 700\text{K}]$ et de pression $[0, 8\text{GPa}]$.

IV.6.2.1 Paramètre de maille

Les effets de température sur le paramètre du réseau sont représentés par la figure IV.15, pour les trois composées. Cette figure montre qu'à pression donnée, le paramètre de maille augmente graduellement avec l'augmentation de la température. Le taux d'augmentation du paramètre de maille décroît significativement quand la pression augmente.

A $T = 300 \text{ K}$ et pour $P = 0 \text{ GPa}$, le paramètre de réseau prend les valeurs 3.878 \AA , 3.891 \AA et 3.571 \AA , respectivement pour SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 . Ces valeurs s'accordent avec les résultats expérimentaux (Tableau IV-2).

IV.6.2.2 Module de compressibilité

La figure IV.16 montre la variation du module de compressibilité B en fonction de la température pour une pression donnée. On peut remarquer tout d'abord que cette variation est semblable pour les trois pérovskites. Le module de compressibilité est presque constant de 0 à 100 K, puis il décroît linéairement avec la température à partir de $T \geq 100 \text{ K}$. La décroissance du module de compressibilité avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume qui accompagne l'augmentation de la température ($B \propto V^{-1}$). Nous remarquons aussi que le module de compressibilité augmente avec la pression pour une température donnée. Ce résultat est dû au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau est identique à celui de diminution de la température. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T=300 \text{ K}$ et $P=0 \text{ GPa}$ pour SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 sont 33.57, 66.80 et 84.88 GPa, respectivement.

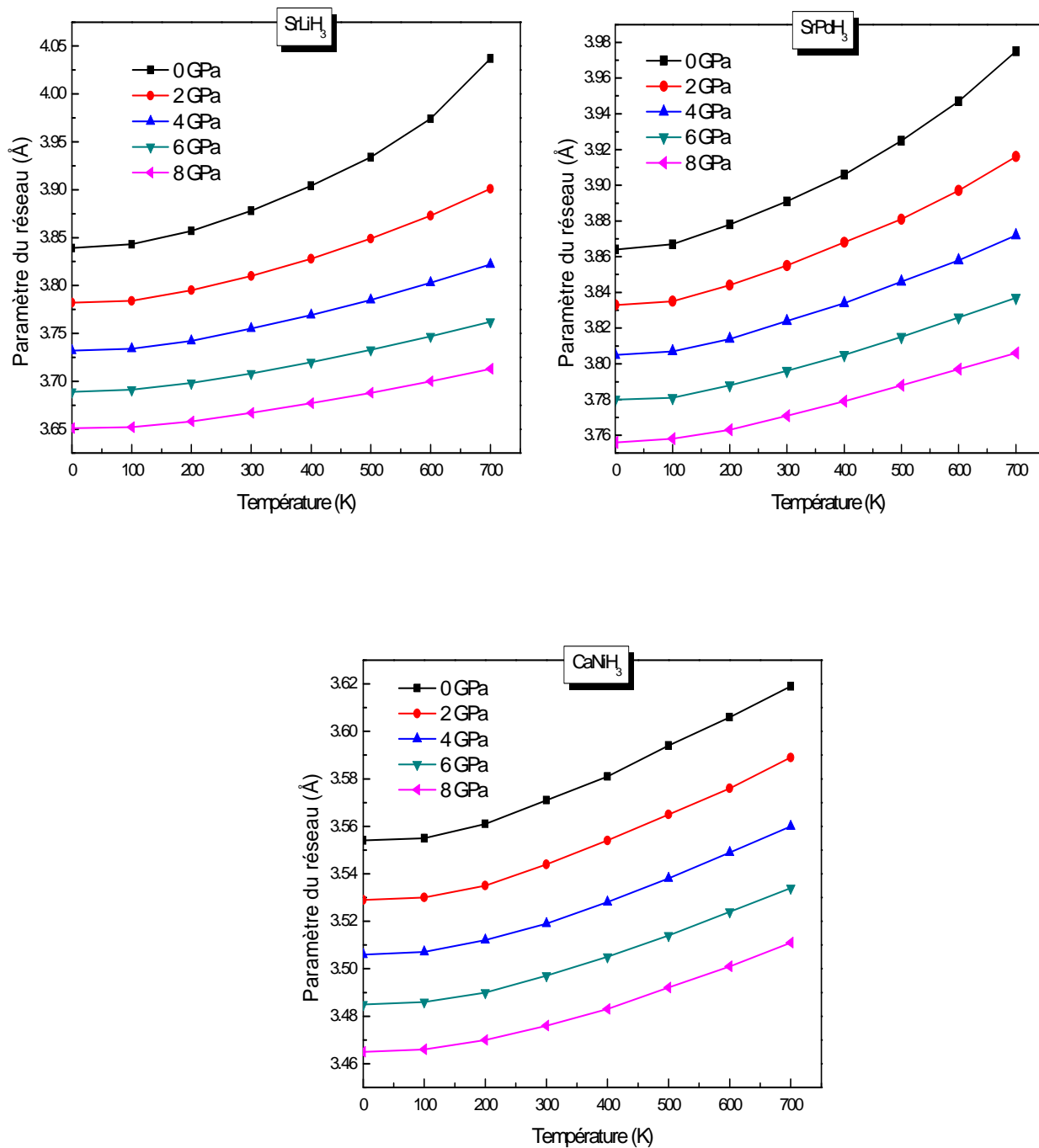


Figure IV.15 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la température à différentes pressions pour SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

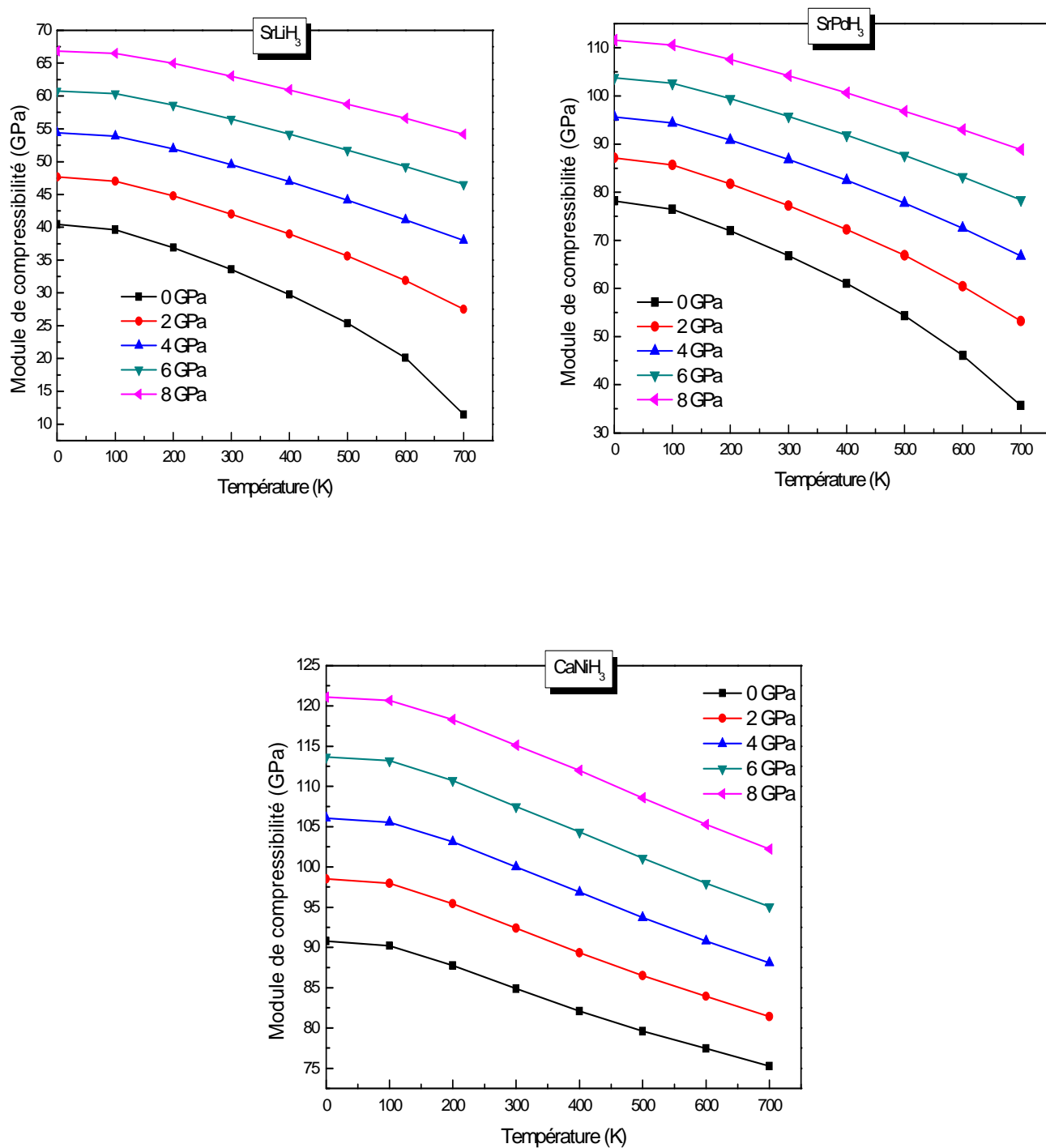


Figure IV.16 : Variation du module de compressibilité en fonction la température pour SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

IV.6.2.3 Capacité de Chaleur et Chaleur Spécifique

La capacité de chaleur (Heat Capacity) est définie comme l'énergie, ou le nombre de phonons, nécessaires pour changer la température de 1 K pour une mole d'un matériau. La chaleur spécifique (Specific Heat) est l'énergie nécessaire pour élever la température de 1 K par unité de masse d'un matériau. La relation entre la chaleur spécifique et la capacité calorifique est : Chaleur spécifique = (capacité calorifique/la masse atomique) \times 1000.

La capacité calorifique peut être exprimée soit à pression constante C_P , ou à volume constant C_V . Pour un solide, C_P et C_V se définissent comme les dérivées de son énergie interne U par rapport à la température, respectivement à volume constante et à pression constante :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ et } C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \quad (\text{IV-28}), (\text{IV-29})$$

a) La capacité calorifique à volume constant

La figure IV.17 représente l'évolution de la capacité calorifique C_V avec la température, pour les pressions : 0, 2, 4, 6 et 8 GPa. Pour nos trois composés, les courbes de capacité calorifique C_V affichent deux comportements différents dans la gamme de température considérée. A basse température, C_V augmente rapidement avec la température, vérifiant ainsi la loi en T^3 trouvée expérimentalement pour les basses températures. Tandis que, pour les températures élevées, elle tend graduellement vers la limite de Dulong et Petit ($C_V=124.65 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) [37]; ce comportement est commun à tous les solides à haute température.

A la température ambiante (300 K) et pression nulle, C_V est égale à : 114.1888, 116.2421 et 104.5538 $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 , respectivement.

b) La capacité calorifique à pression constante

La variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température, pour les pressions : 0, 2, 4, 6 et 8 GPa est donnée par la figure IV.18. On peut constater clairement, qu'à basse température, C_P varie de la même manière que C_V , c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à T^3 . Tandis qu'à haute température, le comportement de C_P diffère de celui de C_V et C_P garde toujours cette allure croissante. Il faut remarquer que pour une température donnée, C_P diminue quand la pression augmente. Les valeurs de C_P calculées à température ambiante et à pression nulle, sont les suivantes: 125.4818, 117.5439 et 109.8335 $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, pour SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 respectivement.

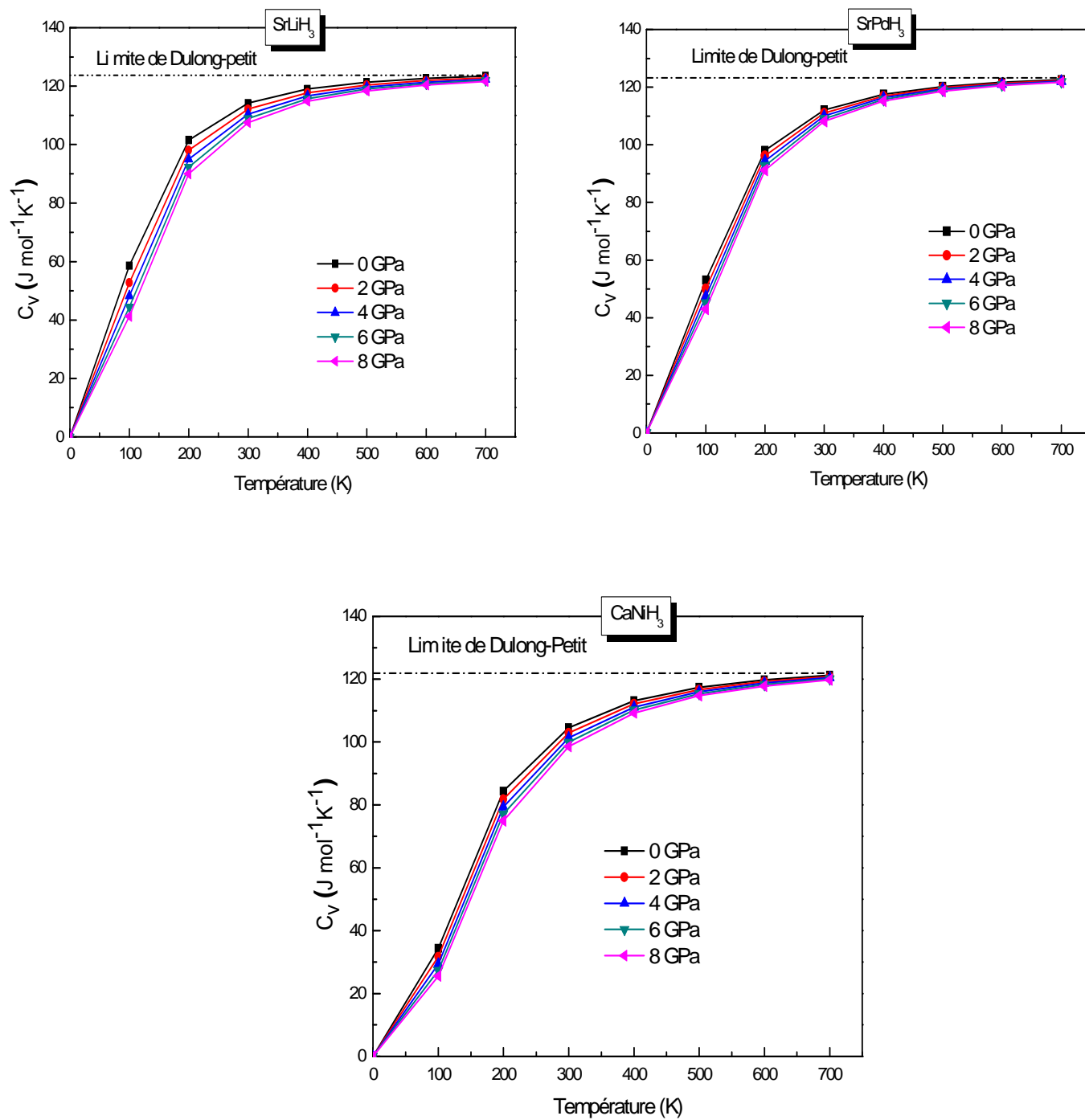


Figure IV.17 : Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température pour SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 .

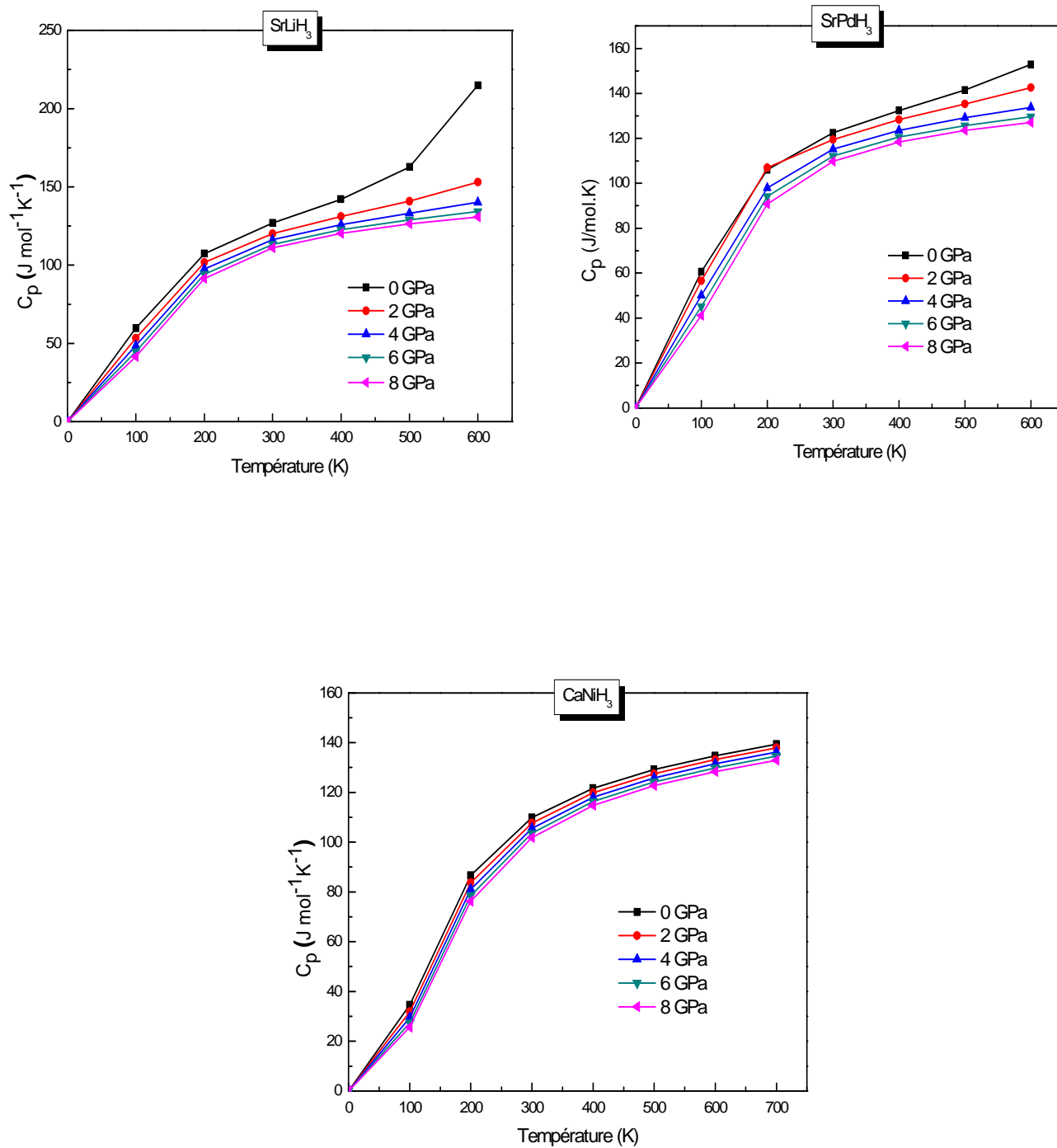


Figure IV.18 : Variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température pour SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

IV.6.2.4 Température de Debye

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye.

Nous avons représenté dans la figure IV.19, les résultats relatifs à la variation de la température de Debye θ_D avec la température et pour différentes pressions (0, 2, 4, 6 et 8 GPa). La température de Debye est approximativement constante pour $T < 100$ K, puis elle décroît linéairement avec la température pour $T > 200$ K. Alors que pour une température constante, la température de Debye augmente avec la pression. Il est important de noter que les valeurs statiques de la température de Debye (à $T=0$ et $P=0$) calculées à partir du modèle quasi-harmonique pour les trois composés SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 , respectivement (555.58 K, 368.70 K et 589.55 K) sont proches aux valeurs calculées par les constantes élastiques mentionnées dans le tableau IV-7. A la température ambiante (300 K) et pression nulle, les valeurs θ_D sont: 530.32 K, 358.62 K et 574.24 K pour SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 , respectivement.

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature concernant les propriétés thermiques de ces composés. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction.

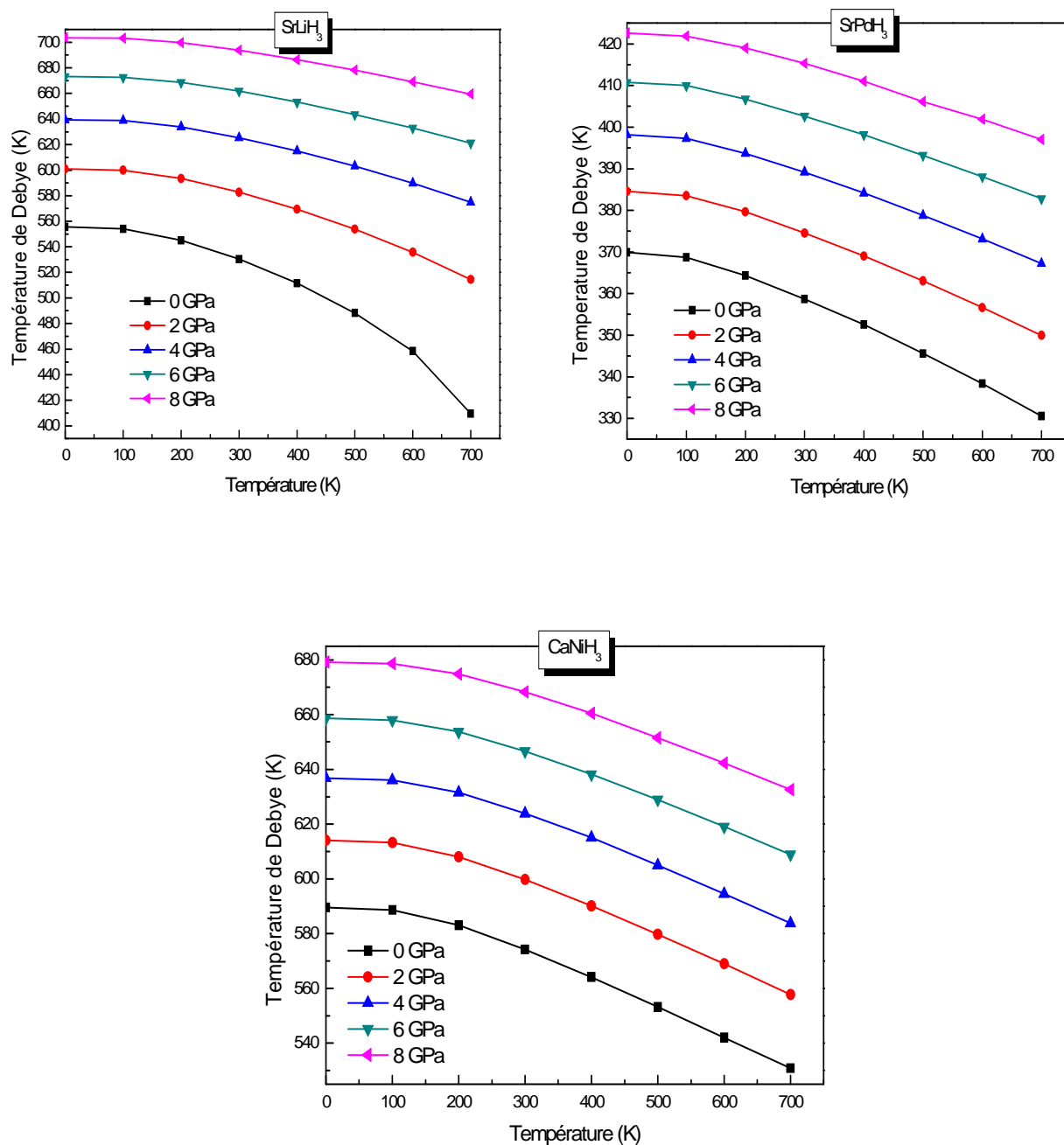


Figure IV.19 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour SrLiH₃, SrPdH₃ et CaNiH₃.

Références

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev B **42**,3060 (1975).
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] J.P. Perdew, Y.Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **7**, 3865 (1996).
- [6] F. Tran and P. Blaha, PhysRev.Lett **102**, 226401 (2009).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944).
- [8] T. Sato, D. Noréus, H. Takeshita, U. Häussermann, J. Sol. Stat. Chem. **178**, 3381 (2005).
- [9] B. Ghebouli, M. A. Ghebouli and M. Fatmi. The European Physical Journal Applied Physics. **51**, 20302 (2010).
- [10] B. Bahloul, A. Bentabet, L. Amirouche, Y. Bouhadda and N. Fenineche; J. Phys. Scr. **84** (2011).
- [11] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006)
- [12]. E. Orgaz, M. Gupta, J. Alloys Compd. **209**, 159 (1994)
- [13] Oganov AR, Brodholt JP, Price GD. EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, p. 83-170 [Chapter 5] (2002).
- [14] K.Haddadi, Thèse de Doctorat ès sciences, « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCA₃ ». Université Ferhat Abbas de Sétif, (2013).
- [15] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [16] J.R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, (1988).
- [17] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Principles*, vol.I, John Wiley and Sons, London, pp. 195–210 (Chapter 9) (1995).
- [18] Z. Hashin, S. Shtrikman, J. Mech. Phys. Solids **10**, 335 (1962).
- [19] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, (1973).

- [20] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [21] A. Reuss, Z. Angew. Math.Mech. **9**, 49 (1929).
- [22] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segal, Phys. Rev. B **50**, 1502 (1994)
- [23] L. Kleinman, Phys. Rev. B **12**, 2614 (1962)
- [24] J.B. Levine, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, Adv. Funct. Mater. **19** (2009) 3519.
- [25] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. **31**, 1 (2001).
- [26] S.F. Pugh, Phil. Mag. **45**, 823 (1954).
- [27] D. G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. **8**, 345 (1992).
- [28] L. Vitos, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, Nat, Mater. **2**, 25 (2003).
- [29] G.D. Garbulsky, G. Ceder, Phys. Rev. B **53**, 8993 (1996).
- [30] M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña, , Comput. Phys. Commun. **158**, 57 (2004).
- [31] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R. J. Molec. Struct.Theochem. **368**, 245 (1996).
- [32] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B **66**, 144112 (2002).
- [33] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. **102**, 1595 (1998).
- [34] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, J. Phys. Rev. B **63**, 094107 (2001).
- [35] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (2000).
- [36] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A **65**, 349 (1952).
- [37] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. **10**, 395 (1819).

Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermiques des hydrures à structure pérovskite (SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3), en se basant sur la méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre des deux approximations : l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales des matériaux choisis. Les paramètres de réseau et les modules de compressibilité calculés avec la GGA et LDA, sont en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentaux. Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que l'hydrure SrLiH_3 est un isolant avec un gap indirect ($X \rightarrow M$) et les deux composés, SrPdH_3 et CaNiH_3 sont des conducteurs.

L'étude des propriétés élastiques nous a permis de conclure que les trois systèmes sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement. En plus, les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la GGA et LDA obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure pérovskite cubique pour les trois systèmes. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés, comme le module d'élasticité isotrope, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module de Young E . Les modules de compressibilités des trois composés vérifient la proportionnalité inverse avec le volume. En calculant les rapports B/G et en se basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que CaNiH_3 et SrPdH_3 sont classés comme matériaux malléables mais SrLiH_3 est classé comme matériau fragile.

La dernière partie de cette étude a été consacrée aux propriétés thermiques qui ont été explorées par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 8 GPa et de température de 0 à 700 K. Nous avons étudié l'effet de la température et la de pression sur le paramètre du réseau, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_V et C_P et la température de Debye. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des trois composés étudiés.

Le paramètre de réseau augmente considérablement avec la température. Quant aux capacités calorifiques C_P et C_V , leur comportement est le même à basse température ($T < 100$ K), soit une augmentation en T^3 . Tandis qu'à haute température, C_V converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit. La température de Debye est constante à basse température ($T < 100$ K) et décroît linéairement avec la température pour $T > 100$ K. Le même comportement est enregistré pour le module de compressibilité B .

Finalement, on peut dire que les résultats obtenus sur les propriétés physiques de ces matériaux sont très nombreuses et leur exploitation n'est pas encore terminée. Nous avons essayé d'exposer dans notre thèse les caractéristiques principales des hydrures SrLiH_3 , SrPdH_3 et CaNiH_3 et de nombreux détails pourront être éclaircis par une analyse approfondie sur d'autres propriétés non exploitées.