

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ferhat Abbas–SETIF



**THESE**

Présentée à la Faculté des Sciences  
Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat ès Science**

Option : Physique du Solide

Par

**BOUDRIFA OUASSILA**

**THEME**

*Etudes des propriétés physiques des hydrures  $A_2RuH_6$*

*(A= Mg, Ca, Sr, Ba) par des méthodes ab initio*

Soutenue Publiquement le 04/03/2017

Devant la commission d'examen :

<b>Président :</b>	Mr. S. Menouar	Pr. Université de Sétif
<b>Rapporteur :</b>	Mr. A. Bouhemadou	Pr. Université de Sétif
<b>Examineur :</b>	Mr. N. Bouarissa	Pr. Université M'sila
<b>Examineur :</b>	Mr. Y. Benarioua	Pr. Université M'sila
<b>Examineur :</b>	Mr. R. Khenata	Pr. Université Mascara
<b>Examineur :</b>	Mr. T. Chihi	M. C. A. Université Sétif.

# DEDICACES

## *Je dédie ce modeste travail*

A la mémoire de ma grande mère *Alía*.

Principalement à : mon père, ma mère.

A mon cher mari : Djamel

A mes très chères sœurs et mon frère.

Grand remerciement à ma très chère sœur *Nadía* et son époux.

Aux nièces : *Fatíma Zhora, dhía, Mondhír, Mahdí, Sohaíbe, Rítage, Rayène, Raníme, Barae et Mirèl*.

A mes très chères collègues *Tahani, Ithem et Ahlem*

A tous mes collègues du bloc de recherche à l'université Ferhat Abbas - Sétif.

Au gents que j'aime bien.

*Ouassíla*

# *Remerciements*

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

*Ce travail a été réalisé, sous la direction du Professeur **Abdelmadjid Bouhemadou**, au laboratoire ENMC à l'université Ferhat Abbas de Sétif. Donc, Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon Directeur de thèse, le Professeur **Abdelmadjid Bouhemadou**, qui a initié et suivi mes recherches avec beaucoup de patience et de compétence. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide efficace qu'il m'a apportée et le temps qu'il m'a consacré.*

*Mes plus vifs et sincères remerciements vont également au Professeur : **Menouar Salah**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Au Docteur : **Chih Tayeb** et au Professeur : **Bouarissa Nadir**, au Professeur **Benarioua Yacine** et au Professeur **Khenata Rabah** pour avoir accepté de juger ce travail, d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche. et de consacrer une partie de leur temps précieux pour participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

# LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 :** (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel. 14
- Figure 1.2 :** Organigramme pour la solution itérative des équations Kohn-Sham. 16
- Figure 2.1 :** Méthode de génération d'un pseudopotentiel. 27
- Figure 3.1 :** Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région  $I$ ) pour le cas de deux atomes. 31
- Figure 3.2 :** Organigramme du code Wien2k. 32
- Figure 4.1 :** maille conventionnelle du composé  $Mg_2RuH_6$ . 40
- Figure 4.2 :** Données P–V et E–V, issues des calculs utilisant la GGA08, ajustées aux équations d'état de Birch et de Birch–Murnaghan (B.M) pour les composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 41
- Figure 4.3 :** Données P–V et E–V, issues des calculs utilisant la GGA08, ajustées aux équations d'état de Murnaghan et de Vinet pour les composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 43
- Figure 4.4 :** Variation relative des longueurs de liaisons H-Ru, H-X et X-Ru en fonction de la pression pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 44
- Figure 4.5 :** Variation du paramètre interne  $x_H$  en fonction de la pression pour les composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 50
- Figure 5.1 :** Représentation en 3D de la surface du module de Young ( $E$ , en GPa) selon les directions cristallographiques [100], [010], [001] et [111] pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 66
- Figure 5.2 :** Projection de la surface du module de Young ( $E$ , en GPa) sur les plans  $ab$  {(001)} et  $bc$  {(110)} pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 67
- Figure 5.3 :** Dépendance des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression  $B$  de la pression dans les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). Les symboles sont les résultats calculés et les lignes continues correspondantes sont les résultats d'un fit linéaire. 69
- Figure 5.4 :** Evolution des conditions de stabilité mécanique  $M_1, M_2$  et  $M_3$  en fonction de la pression hydrostatique pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 71

- Figure 5.5** : Dépendance des coefficients d'anisotropie élastiques  $A_Z$ ,  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  de la pression hydrostatiques dans les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ). 73
- Figure 6.1** : Première zone de Brillouin d'un réseau cristallin cubique à faces centrées. 77
- Figure 6.2** : Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la  $ZB$ , calculée par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-mBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi. 82
- Figure 6.3** : Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la  $ZB$ , calculée par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-mBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi. 83
- Figure 6.4** : Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la  $ZB$ , calculée par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-mBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi. 84
- Figure 6.5** : Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la  $ZB$ , calculée par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-mBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi. 85
- Figure 6.6** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydruire  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$  88
- Figure 6.7** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydruire  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  89
- Figure 6.7** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydruire  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  90
- Figure 6.7** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydruire  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  .91
- Figure 6.10** : Cartes de la distribution de la densité de charges de valence dans le plan (110) pour les hydrures ternaires à base de ruthénium  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). 93
- Figure 7.1** : Partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique calculée aux pressions 0 GPa et 20 GPa pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). 97

**Figure 7.2 :** Partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique calculée aux pressions 0 GPa et 20 GPa pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). 98

**Figure 7.3 :** Décomposition de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $Mg_2RuH_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction). 104

**Figure 7.4 :** Décomposition de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $Ca_2RuH_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction). 105

**Figure 7.5 :** Décomposition de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $Sr_2RuH_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction). 106

**Figure 7.6 :** Décomposition de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $Ba_2RuH_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction). 107

**Figure 7.7 :** Coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  calculé à la pression 0 GPa en utilisant la TB-mBJ pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). 109

**Figure 7.8 :** Indice de réfraction optique  $n(\omega)$  calculé à la pression 0 GPa en utilisant la TB-mBJ pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). 111

**Figure 7.9 :** Indice d'extinction optique  $k(\omega)$  calculé à la pression 0 GPa en utilisant la TB-mBJ pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). 112

**Figure 7.10 :** Spectre de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$  de  $Mg_2RuH_6$ . 114

**Figure 7.11 :** Spectre de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$  de  $Ca_2RuH_6$ . 115

<b>Figure 7.12</b> : Spectre de la perte d'énergie électronique $L(\omega)$ et de la réflectivité $R(\omega)$ de $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ .	116
<b>Figure 7.13</b> : Spectre de la perte d'énergie électronique $L(\omega)$ et de la réflectivité $R(\omega)$ de $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ .	117
<b>Figure 7.14</b> : Evolution de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la pression hydrostatique des matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).	119
<b>Figure 8.1</b> : Variation du paramètre de maille ( $a$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	123
<b>Figure 8.2</b> : Variation du paramètre de maille ( $a$ ) en fonction de la pression à certaines température fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	124
<b>Figure 8.3</b> : Variation du module de compression ( $B$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	126
<b>Figure 8.4</b> : Variation du module de compression ( $B$ ) en fonction de la pression à certaines températures fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	127
<b>Figure 8.5</b> : Variation du coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	129
<b>Figure 8.6</b> : Variation du coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) en fonction de la pression à certaines températures fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	130
<b>Figure 8.7</b> : Variation de la capacité spécifique à volume constant ( $C_V$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	132
<b>Figure 8.8</b> : Variation de la capacité spécifique à pression constante ( $C_p$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	134
<b>Figure 8.9</b> : Variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux $A_2\text{RuH}_6$ ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et $\text{Ba}$ ).	136

# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau 4.1 :** Paramètre de maille ( $a_0$ , en Å), coordonnée interne ( $x_H$ ), module de compression ( $B$ , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ), enthalpie de formation ( $\Delta_H$ , en eV) et énergie de cohésion ( $E_{coh}$ , en eV) calculés pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). Les données expérimentales et théoriques disponibles sont présentées pour la comparaison  $B$  et  $B'$  ont été obtenues à partir des équations d'états. 42

**Tableau 4.2 :** Longueur des liaisons ( $d_{A-Ru}$ ,  $d_{H-Ru}$  et  $d_{H-A}$ , in Å) à pression nulle pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 43

**Tableau 5.1 :** Constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{12}$ , en GPa) et facteurs d'anisotropie ( $A_Z$  et  $A_E$ ) pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), calculés en utilisant la GGA08, la GGA96 et la LDA à 0 GPa. 56

**Tableau 5.2 :** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) selon les différentes directions de propagation pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), calculées en utilisant la GGA08, la GGA96 et la LDA à 0 GPa. 58

**Tableau 5.3 :** Modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\sigma$ , en GPA), vitesses d'ondes acoustiques longitudinale, transversale et moyenne ( $V_l$ ,  $V_t$  et  $V_m$ , en m/s), rapport de Pugh ( $B/G$ ), indices d'anisotropie ( $A_G$  et  $A^U$ ), coefficients de Lamé ( $\mu, \lambda$ ) et température de Debye ( $\theta_D$ , en K) pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), calculés en utilisant la GGA08, la GGA96 et la LDA à 0 GPa. 60

**Tableau 5.4 :** Valeurs maximale ( $E_{max}$ ) et minimale ( $E_{min}$ ), respectivement, du module de Young pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ );  $E_{max}$  est le long de la direction [100] et  $E_{min}$  est le long de la direction [111]. 65

**Tableau 5.5 :** Variations des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression  $B$  en fonction de la pression hydrostatique ( $P$ ) des matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). 68

**Tableau 6.1 :** Les gaps fondamentaux d'énergie ( $E_g$ , en eV) calculés pour les systèmes  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  en comparaison avec les résultats théoriques disponibles. 81



**Tableau 7.1:** Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la *ZB* pour le matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ . 100

**Tableau 7.2:** Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la *ZB* pour le matériau  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ . 101

**Tableau 7.3:** Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la *ZB* pour le matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ . 102

**Tableau 7.4:** Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la *ZB* pour le matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ . 103

# Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

**LDA** Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

**GGA** Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

**APW** Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

**PP** Pseudopotentiel (*Pseudo-potential*)

**FP-LAPW** méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (*Full-Potential Linearized Plane Wave*)

**US-PP** Pseudopotentiels ultradoux (*Ultrasoft pseudopotential*)

**PW** Onde plane (*Plane Wave*)

**ZB** Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

**EOS** Equation d'état (*Equation of state*)

**B** Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

**B'** Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

**$E_{xc}$**  Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

**$E_F$**  Energie de Fermi (*Fermi energy*)

**SG** Groupe d'espace (*Space Group*)

**G** Module de cisaillement (*Shear modulus*)

**E** Module de Young (*Young Modulus*)

**$\sigma$**  Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

**$C_{ijkl}$**  Tenseur des constantes élastiques

**$S_{ijkl}$**  Tenseur des constantes de complaisance

**$A_Z$**  Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

**$A_E$**  Facteur d'anisotropie de Every (*Every anisotropy factor*)

**$A^U$**  Indice universel (*Universal Index*)

**$A_G$**  Indice de l'anisotropie en cisaillement (*Index of shear anisotropy*)

**$E_g$**  Bande interdite (*Energy band gap*)

**TDOS/PDOS** Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## 1.1 Introduction

La science des matériaux est bien connue pour être l'une des sciences les plus interdisciplinaires. Les travaux de recherches réalisés dans ce domaine ont mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et des nouvelles applications. La recherche de nouveaux matériaux solides aux propriétés physiques et chimiques spécifiques (propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques, etc...) est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (micro-électronique, énergie, etc...). Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes.

La connaissance de la structure électronique d'un solide est nécessaire pour comprendre et interpréter les propriétés des matériaux. La détermination des structures électroniques des matériaux solides constituée le principal but de la physique de la matière condensée. Diverses méthodes théoriques ont été élaborées par des physiciens et chimistes théoriciens permettant le calcul des structures électroniques des matériaux. Citons d'abord les méthodes semi-empiriques qui nécessitent des données expérimentales pour déterminer les nombreux paramètres ajustables. Mentionnons également les méthodes ab-initio (méthodes de premiers principes), basées sur la théorie de la mécanique quantique, qui n'ont besoin que des constantes atomiques pour déterminer la structure électronique du solide, telles que la méthode Hartree [1], Hartree-Fock [2] et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) [3,4]. Les méthodes ab initio sont devenues aujourd'hui un outil indispensable pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux. Diverses méthodes de calcul des propriétés de matériaux solides ont été développées dans le cadre de la DFT ces dernières années. Parmi ces méthodes, les plus connues et les plus utilisables, on cite :

- ✓ la méthode des Ondes planes et pseudopotentiel (PP-PW : Pseudopotential Plane Wave) qui utilise une technique de couplage entre l'approche des ondes planes « PW » et les pseudopotentiels « PP ».
- ✓ la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full-Potential Linearized Plane Wave). Cette Méthode est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## 1.2 Les hydrures ternaires à base de métaux de transition

Au cours des quatre dernières décennies, un grand nombre d'hydrures ternaires et quaternaires à base de métaux de transition et d'éléments alcalins ou alcalino-terreux ou de terres rares a été synthétisé [5-19]. Tous ces hydrures ont été synthétisés par la réaction directe d'un mélange de poudre d'alcalin/alcalino-terreux/hydrure de terre rare et de métal de transition dans un atmosphère d'hydrogène à des températures élevées (450-500°C) et des pressions de 7-130 bars [8]. En raison de leur potentielle, large gamme d'applications technologiques (au moins pour certains d'entre eux), tels que le stockage d'hydrogène à l'état solide [20,21], les piles rechargeables [21], les fenêtres intelligentes [22-25], les miroirs commutables [16- 29], etc..., ils ont fait l'objet d'intenses efforts des recherches expérimentales et théoriques [27,29-31]. Pour les applications mentionnées ci-dessus, en particulier, le stockage d'hydrogène à l'état solide, les hydrures demandés devraient avoir des propriétés spécifiques, telles que la cinétique rapide du processus d'hydrogénation/déshydrogénation sans dégradation de la matière, la basse température à laquelle l'hydrogénation/déshydrogénation se produit, une grande teneur en hydrogène, un faible poids total et une forme en poudre des hydrures [33,35]. Cependant, de nos jours, certains des hydrures synthétisés ayant une concentration en hydrogène élevée sont caractérisés par une cinétique d'hydrogénation lente même à température élevée.

## 1.3 Les hydrures ternaires à base ruthénium $A_2RuH_6$

Certains hydrures à base de métaux de transition complexes (CTMH : Complex transition métal hydrides), tels que les hydrures  $A_2TH_6$ , où  $A = Mg, Ca, Sr, Ba, Eu, Sm$  ;  $T = Fe, Ru, Os$ , qui ont la plus forte densité d'hydrogène parmi les matériaux condensés connus, sont stables même à haute température. En raison de leurs températures de décomposition élevées  $T_d$ , qui est généralement supérieure à 550 K, les CTMHs ont été largement ignorés pour des applications à température ambiante telles que le stockage de l'hydrogène à l'état solide dans les véhicules à pile à combustible hydrogène [35]. Cependant, la haute stabilité et la densité d'hydrogène de ces hydrures les rendent potentiellement attractifs pour des applications à haute température, telles que le stockage thermo-chimique de chaleur pour les centrales solaires thermiques ou l'excès de chaleur industrielle pour laquelle la température de décharge d'hydrogène dépassant 700 K est souhaitée [27, 35,36]. D'autre part, la stabilité à haute température et le caractère semi-conducteur de certains de ces matériaux ont conduit les chercheurs à l'idée que ces hydrures peuvent être utiles dans

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

l'électronique des semi-conducteurs [37,38], le photovoltaïque [39] et les dispositifs optoélectroniques [40]. Les hydrures demandés pour les nouvelles applications mentionnées ci-dessus devraient être stable à l'air et à l'humidité ; leur cinétique du processus d'hydrogénation/déshydrogénation doit être aussi lente que possible ; ils devraient avoir des gaps fondamentaux ouverts et être capable de conduire le courant électrique [33]. Par conséquent, la prédiction de leurs propriétés, comme les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques, devient très nécessaire pour vérifier si ces matériaux conviennent à ces nouvelles applications. L'étude des nouvelles applications technologiques de ces hydrures a été classée dans un nouveau domaine scientifique connu sous le nom «l'électronique d'hydrure» [30,41], qui est à l'intersection entre la physique des semi-conducteurs et les matériaux pour le stockage d'hydrogène. Les études des propriétés des hydrures sont intéressantes d'un point de vue fondamental et attractif en termes d'applications technologiques.

### 1.4 Thématiques abordées et objectifs

Le présent travail est une partie d'un grand effort visant à comprendre les propriétés chimiques et physiques des hydrures. Les calculs précis de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont les outils les plus utilisés pour étudier en détail les propriétés des hydrures sans avoir besoin de données expérimentales.

L'objectif principal du présent travail de la présente thèse est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des hydrures ternaires à base de ruthénium :  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  afin d'améliorer les données existantes dans la littérature scientifique et de fournir une base de données pour les propriétés n'ayant pas été encore étudiées. Une recherche bibliographique approfondie montre qu'un grand nombre de travaux expérimentaux ont été réalisés pour synthétiser les hydrures ternaires à base de ruthénium:  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  [5,7,8,10,11,13,14]; et caractériser leurs propriétés structurales [5,7,8,10,11,13,14] et spectroscopiques (les spectres IR et Raman) [7,10,11,13,14], et vérifier leurs stabilités chimiques [8]. Sur le plan théorique, plusieurs calculs de premiers principes basés sur la DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) et l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) ont été exécutés pour prédire les propriétés structurales [14, 34, 41,42], électroniques [13, 30, 31,41-

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

[43], optiques [34], vibrationnelles [13, 14,43-44] et thermodynamiques [32] ainsi que la stabilité chimique de ces CTMHs. Les applications technologiques dans l'électronique des semi-conducteurs, le photovoltaïque et les dispositifs optoélectroniques exigent en particulier des déterminations précises des structures de bandes électroniques et les spectres optiques de ces systèmes. D'un autre côté, pour les applications techniques mentionnées ci-dessus, les matériaux sont généralement des monocouches ou des multicouches minces développées sur des substrats. Le mismatch des mailles et la différence des coefficients de dilatation thermique entre les couches épitaxiales et les substrats peuvent provoquer des contraintes importantes dans les couches épitaxiales. Donc la connaissance des propriétés élastique de ces matériaux devient indispensable. Il est intéressant de noter que : (i) Toutes les études théoriques antérieures des structures électroniques et des propriétés optiques ont été réalisées par des calculs de premiers principes basés sur la DFT avec la LDA et la GGA standards ; bien connues par leur sous-estimation des gaps d'énergie des semi-conducteurs et des isolants [45-47]. (ii) Il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales disponibles dans la littérature scientifique concernant les propriétés élastiques des systèmes considérés dans le présent travail. Par conséquent, dans ce contexte, il est d'intérêt fondamental de fournir des données plus précises que celles déjà rapportées dans la littérature [13, 33, 34,40-43] pour les structures électroniques et d'estimer les valeurs numériques des constantes élastiques de ces matériaux. Ainsi, l'objectif principal du présent travail est de fournir les données mentionnées ci-dessus, à savoir l'amélioration des propriétés optoélectroniques existantes et de fournir des données concernant les propriétés qui n'ont pas été déjà examinées via des calculs précis de premiers principes.

Dans cette thèse, nous présentons les résultats de calculs des propriétés structurales et élastiques des matériaux CTMHs  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Sr, Ca, Ba$ ) en utilisant la méthode du Pseudopotentiel Ondes Planes (PP-PW) basée sur la DFT et implémentée dans le code *CASTEP* (Cambridge Serial Total Energy Package) [48]. Pour ces propriétés, le potentiel d'échange et corrélation a été traité en utilisant la LDA [49], la GGA-PBE [50] et la GGA-PBEsol [51]. Les propriétés électroniques et optiques des matériaux étudiés ont été examinées via la des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW) implémentée dans le code *WIEN2k* [52]. Pour ces propriétés, le potentiel d'échange et corrélation a été traité en utilisant la GGA-PBEsol [51] et le Potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Plaha (TB-mBJ : Tran-Blaha modified Becke-Johnson) [53]. Ainsi, nous présentons les résultats de calculs des propriétés

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

thermodynamiques obtenues en utilisant le modèle quai-harmonique de Debye implémenté dans le programme *GIBBS* [54].

Les paramètres examinés pour chaque propriété sont comme suit :

- Les propriétés structurales incluent le paramètre du réseau  $a$ , le paramètre interne  $x_H$  de l'atome d'hydrogène, le module de rigidité  $B$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$ , l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$ .
- Les propriétés électroniques incluent la structure de bandes, les densités d'états totale et partielle et la densité de charge.
- Les propriétés optiques incluent la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L$  électronique dans une plage d'énergie 0-40 eV.
- les propriétés élastiques monocristallines incluent les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les propriétés élastiques polycristallines incluent le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le rapport de Poisson  $\sigma$ , la stabilité mécanique, l'anisotropie élastique, le rapport  $B/G$  de Pugh, la température de Debye  $\theta_D$  et les vitesses d'ondes sonores transversales  $V_t$ , longitudinales  $V_l$  et moyennes  $V_m$ .
- Les propriétés thermodynamiques incluent les variations en fonction de la température (0-1000 K) et la pression hydrostatique<sup>1</sup> (0-12 GPa) des paramètres macroscopiques suivants : le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$ , le coefficient d'expansion volumique thermique  $\alpha$ , la capacité calorifique à volume constant (isochore)  $C_V$  et la capacité calorifique à pression constante (isobare)  $C_P$ .

## 1.5 Structuration de la thèse

La présente thèse est divisée en deux parties en plus de l'introduction et la conclusion. L'introduction donne l'état des lieux de notre travail, le contexte de la thèse, les thématiques abordées, les objectifs visés, ainsi que la structure de la thèse.

---

<sup>1</sup> Hydrostatique : c'est l'état de contrainte qui existe dans les fluides à l'équilibre d'où la terminologie hydrostatique.



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La première partie incluant les chapitres 1, 2 et 3 présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Le premier chapitre donne un aperçu sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la méthode des Ondes Planes et Pseudopotentiel (PP-PW) implémentée dans le code *CASTEP*. On clôture cette partie par le troisième chapitre qui expose les différentes versions de la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) intégrées dans le code *WIEN2k*.

La deuxième partie expose et discute nos résultats. Cette partie est subdivisée en 5 chapitres numérotés comme suit : chapitre 4, chapitre 5, chapitre 6, chapitre 7 et chapitre 8.

- ✓ Le quatrième chapitre expose et discute les résultats concernant les propriétés structurales des hydrures  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ .
- ✓ Le cinquième chapitre est dédié à la présentation et discussion des propriétés électroniques de ces hydrures.
- ✓ Le sixième chapitre est consacré aux propriétés élastiques des hydrures étudiés.
- ✓ Le septième chapitre décrit les propriétés optiques.
- ✓ Le huitième chapitre expose et discute les propriétés thermodynamiques.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats du présent travail pour chaque thématique abordée.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## RÉFÉRENCES

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126. 62 (1930) 795.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, 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)
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B. 45 (1992) 13244.
- [5] R.O. Moyer Jr., C. Stanitski, J. Tanaka, J. Solid State Chem. 3 (1971) 541.
- [6] M. Kritikos, D. Noreus, B. Bogdanović, U. Wilczok, J. Less Common Met. 161 (1990) 337.
- [7] M. Kritikos, D. Noreus, J. Solid State Chem. 93 (1991) 256.
- [8] B. Huang, F. Bonhomme, P. Selvam, K. Yvon, J. Less Common Met. 171 (1991) 301.
- [9] F. Bonhomme, K. Yvon, G. Triscone, K. Jansen, G. Auffermann, P. Muller, W. Bronger, P. Fischer, J. Alloys Compd. 178 (1992) 161.
- [10] H. Hagemann, R.O. Moyer, J. Alloys Compd. 330–332 (2002) 296.
- [11] M.M. Barsan, I.S. Butler, D.F.R. Gilson, R.O. Moyer Jr., W. Zhou, H. Wu, T.J. Udovic, J. Phys. Chem A. 112 (2008) 6936.
- [12] L. George, V. Drozd, A. Durygin, J. Chen, S.K. Saxena, Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 3410.
- [13] K. Kadir, D. Moser, M. Munzel, D. Noreus, Inorg. Chem. 50 (2011) 11890.
- [14] H. Hagemann, V. D'Anna, L.M. Lawson Daku, S. Gomes, G. Renaudin, K. Yvon, J. Phys. Chem. Solids. 72 (2011) 286.
- [15] B. Huang, K. Yvon, P. Fischer, J. Alloys Compd. 210 (1994) 243.
- [16] B. Huang, P. Fischer, K. Yvon, J. Alloys Compd. 245 (1996) L24.
- [17] R.O. Moyer Jr., D.F.R. Gilson, B.H. Toby, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1895.
- [18] F. Bonhomme, K. Yvon, P. Fischer, J. Alloys Compd. 186 (1992) 309.
- [19] W. Bronger, K. Jansen, G. Auffermann, J. Alloys Compd. 199 (1993) 47.
- [20] P. Chen, Z.T. Xiong, J.Z. Luo, J.Y. Lin, K.L. Tan, Nature. 420 (2002) 302.
- [21] L. Schlapbach, A. Züttel, Nature. 414 (2001) 353.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

- [22] J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, J.H. Recor, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groort, N.J. Koeman, *Nature*. 380 (1996) 231.
- [23] F.J.A. den Broeder, S.J. van der Molen, M. Kremers, J.N. Huiberts, D.G. Nagengast, A.T.M. van Gogh, W.H. Huisman, N.J. Koeman, N.I. Koeman, B. Dam, J.H. Rector, S. Plota, M. Haaksma, R.M.N. Hanzen, R.M. Jungblut, P.A. Duine, R. Griessen, *Nature*. 394 (1998) 656.
- [24] J.W.J. Kerssemakers, S.J. van der Molen, N.J. Koeman, R. Gunther, R. Griessen, *Nature*. 406 (2000) 489.
- [25] J.L.M. van Mechelen, B. Noheda, W. Lohstroh, R.J. Westerwaal, J.H. Rector, B. Dam, R. Griessen, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3651.
- [26] T.J. Richardson, J.L. Slack, R.D. Armitage, R. Farangis, M.D. Rubin, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3047.
- [27] K.M. Nicholson, D.S. Sholl, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 11849.
- [28] P. Vajeeston, *Theoretical modelling of hydrides*, Ph.D. thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Physics, University of Oslo, (2004) 1–81. ISSN 1501-7710, No. 390.
- [29] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11169.
- [30] S. Bouras, B. Ghebouli, M. Benkerri, M.A. Ghebouli, H. Choutri, L. Louail, T. Chihi, M. Fatmi, A. Bouhemadou, R. Khenata, H. Khachai, *Mater. Chem. Phys.* 149–150 (2015) 87.
- [31] S. Bouras, B. Ghebouli, M. Benkerri, M.A. Ghebouli, A. Bouhemadou, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 940.
- [32] M.A. Ghebouli, H. Choutri, N. Bouarissa, B. Ghebouli, A. Bouhemadou, F. Soyalp, E. Ucgun, H.Y. Ocak, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 498.
- [33] S.Z. Karazhanov, U. Sheripov, A.G. Ulyashin, *Philos. Mag.* 89 (2009) 1111.
- [34] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, *Philos. Mag.* 90 (2010) 2925.
- [35] K.M. Nicholson, D.S. Sholl, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 11833.
- [36] B. Bogdanovic, A. Reiser, K. Schlichte, B. Spliethoff, B. Tesche, *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 77.
- [37] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, P. Ravindran, P. Vajeeston, 82, *Phys. Lett.* 17006 (2008) 1.
- [38] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A.G. Ulyashin, *Philos. Mag.* 88 (2008) 2461.
- [39] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, *Phys. Lett.* 82 (2008) 1.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

- [40] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, P. Ravindran, P. Vajeeston, Phys. Status Solidi (a). 204 (2007) 3538.
- [41] E. Orgaz, A. Aburto, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 15586.
- [42] S.V. Halilov, D.J. Singh, M. Gupta, R. Gupta, Phys. Rev. B. 70 (2004) 1.
- [43] M. Gupta, J. Less Common Met. 103 (1984) 325.
- [44] L.M.L. Daku, H. Hagemann, Phys. Rev. B. 76 (2007) 1.
- [45] C.S. Wang, W.T. Pickett, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 597.
- [46] W.G. Aulbur, L. Jonsson, J.W. Wilkins, Solid State Phys. 54 (2000) 1.
- [47] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B.G. Svensson, J. Appl. Phys. 106 (123701) (2009) 1.
- [48] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using castep*, Zeitschrift fuer Kristallographie [Int. J. Crystallogr.]. 220 (2005) 567.
- [49] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B. 23 (1981) 5048.
- [50] J.P. Perdew, Kieron Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [51] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 10 (2008) 1.
- [52] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2 k: *An Augmented Plane wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties*, University Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2013)
- [53] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 1.
- [54] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

---

# **PARTIE 1 : *CADRE THÉORIQUE***

---

# CHAPITRE 1

## THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

## 1.1 Introduction

Un solide est une collection de particules chargées positivement (les noyaux) et de particules chargées négativement (les électrons) qui en interaction électromagnétique mutuelle. Les propriétés physiques et chimiques du solide dépendent étroitement de la dynamique de ces particules. La dynamique de ces particules est régit par les lois de la mécanique quantique. Une description complète d'un système quantique requiert le calcul de la fonction d'onde, et ceci peut être obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

où  $\hat{H}$ ,  $E$  et  $\psi$  sont, respectivement, l'hamiltonien, l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. L'Hamiltonien exact du cristal  $\hat{H}$  (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (1.2)$$

$\hat{T}_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $\hat{V}_{nn}$  est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $\hat{V}_{ne}$  est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $\hat{V}_{ee}$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $\hat{T}_e$  est l'énergie cinétique des électrons.

Pour un système possédant  $N$  noyaux, le problème à traiter est un problème à  $(Z+1)N$  particules en interaction électromagnétique, ce qui implique la présence de  $3(Z+1)N$  variables (dans le cas où les atomes sont identiques). Comme il y'a près de  $5 \times 10^{22}$  atomes dans  $1 \text{ cm}^3$ , en posant  $Z=14$  le nombre de variables sera égal à  $2 \times 10^{24}$  [1]. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'elle puisse être résolue sans recours à des simplifications supplémentaires.

Les trois principaux niveaux de simplification sont généralement :

1. L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
2. L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation)

## 1.2 Niveau 1 : Approximation de Born-Oppenheimer

*Notions : noyaux fixes...*

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] tient compte de ce que la masse du noyau est approximativement de  $10^3$  à  $10^4$  fois plus grande que celle de l'électron, donc leur inertie est plus grande, ce qui conduit à une différence remarquable de vitesse : le noyau est plus lent que l'électron. Tenant compte de cette observation on peut faire l'hypothèse que les noyaux sont immobiles lorsqu'on s'intéresse aux mouvements instantanés des électrons. En adoptant cette hypothèse l'équation (1.2) sera simplifiée puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie d'interaction entre les noyaux devient constante que l'on peut choisir comme origine des énergies ( $\hat{T}_n = 0$  et  $\hat{V}_{nn} = \text{cste}$ ). Tenant compte de cette simplification, l'Hamiltonien du système devient :

$$\hat{H} = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (1.3)$$

Le problème est maintenant plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre à cause de l'interaction d'un nombre élevé d'électrons entre eux-mêmes  $\hat{V}_{ee}$ . Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème.

## 1.3 Niveau 2

### 1.3.1 Approximation de Hartree (électron libre)

*Notions : électrons libres, produit de Hartree, auto-cohérent,...*

Historiquement, la première solution approchée de l'équation (1.3) est obtenue par Hartree en 1928 [3]. En supposant que les électrons ne ressentent qu'un potentiel moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins. Cette approximation réduit le problème de  $N$  électrons en interaction à un système d'électron unique.

L'approximation de *Hartree* consiste à chercher les fonctions propres de  $\hat{H}$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.4)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $\hat{V}_{ee}$  du système électronique est surestimée.



- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

### 1.3.2 Approximation de Hartree-Fock

*Notions : considération du spin, échange, principe variationnel....*

Une approximation dite Hartree-Fock a été élaborée dans les années 1930 [4], et a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde  $\psi$  est exprimée à l'aide d'un déterminant de Slater. L'énergie d'échange est traitée de manière exacte et l'énergie de corrélation n'est introduite que dans les versions les plus évoluées.

### 1.3.3 Théorie de la fonctionnelle de densité

*Notions : densité, électrons de valence, fonctionnelle, fonctionnelle d'échange- corrélation,...*

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à  $N$  corps comme c'est le cas dans la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  et aussi l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation sont toutes deux introduites dans le calcul de manière approchée. C'est en fait une idée ancienne a vu le jour dans les travaux de Thomas [5] et Fermi [6] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [7] d'une part et Kohn et Sham [8] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

#### 1.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

##### ✓ Théorème 1

**La densité comme une variable de base :** L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  donné.

*Hohenberg et Kohn* ont montré [7] qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  et la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  permettant de représenter le premier comme une

fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, *l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :*

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (1.5)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

### ✓ Théorème 2

**Le principe variationnel :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

*Hohenberg et Kohn* ont montré que : **pour un potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$**

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.6)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (1.7)$$

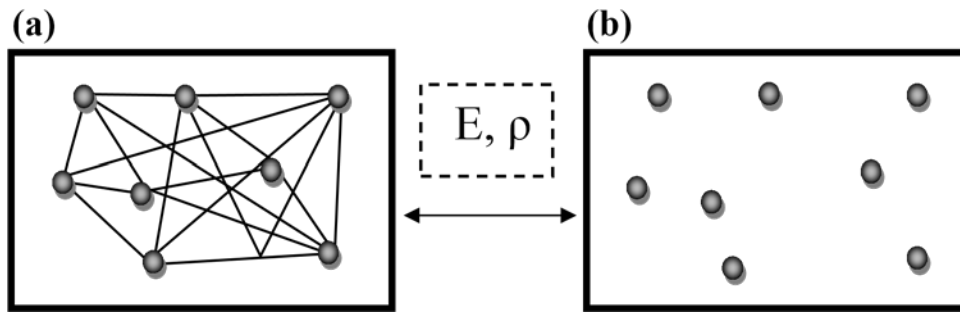
où  $V_{ext}(\vec{r})$  représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $F[\rho(\vec{r})]$  représente la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn*, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi / \hat{T} + \hat{V} / \Psi \rangle \quad (1.8)$$

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  $F[\rho(\vec{r})]$ .

### 1.3.3.2 Approche de Kohn-Sham

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, THOMAS et FERMI avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [5,6]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de *Kohn et Sham* [8] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. L'idée de base du théorème de Kohn-Sham consiste à remplacer un système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions *non interactifs* placés dans un *potentiel effectif* et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figure 1.1).



**Figure 1.1 :** (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* s'appliquent également. La *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn*  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (1.9)$$

où  $T_0[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de *Coulomb* classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée *énergie d'échange-corrélation*

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  : 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 le traitement de l'interaction des électrons. 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  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de *Schrödinger* à résoudre dans le cadre de l'approche de *Kohn et Sham* est de la forme:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] |\Phi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i(\vec{r})\rangle \quad (i=1, \dots, N) \quad (1.10)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ex} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (1.11)$$

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

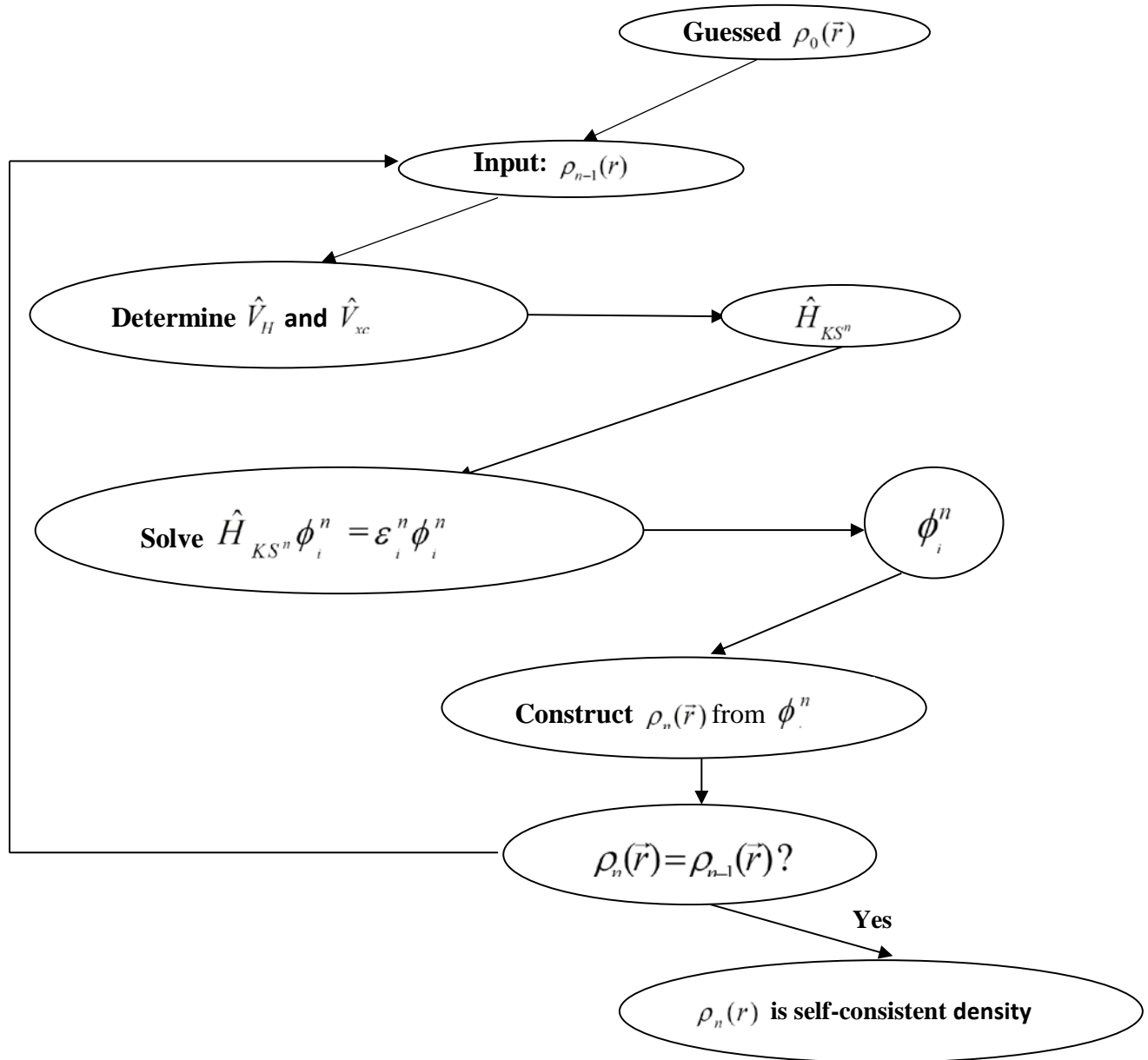
$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.12)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.13)$$

Les équations (1.10) correspondent aux équations de *Kohn et Sham* doivent être résolues de façon autocohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (1.10) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon autocohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).



**Figure 1.2 :** Organigramme pour la solution itérative des équations Kohn-Sham.

### 1.3.3.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

De nombreuses approximations ont été développées pour  $E_{xc}$ , puisque l'expression exacte de cette formule n'est pas encore trouvée. En effet, cette fonctionnelle rassemble toutes les difficultés des problèmes à plusieurs corps. La forme de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation fixe la qualité du calcul en DFT, pourtant il n'y a pas de règle stricte concernant l'adéquation d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation à un édifice chimique.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

#### *L'effet d'échange*

Encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [4] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Psi$ .

#### *La corrélation de coulomb*

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ .

Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

#### *La correction de self-interaction*

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 doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### 1.3.3.3.1 L'approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. 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  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. Dans l'approximation LDA l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.14)$$

dont laquelle  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme. A partir de  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (1.15)$$

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 la fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.16)$$

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

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.17)$$

où :  $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$  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 :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -0.4581/\mathbf{r}_s \quad (1.18)$$

avec  $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$ .

Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (1.19)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperley et Alder* [9], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [10] par :

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (1.20)$$

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (1.21)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn et Sham* [7], *Hedin et Lundqvist* [11] et *Perdew et Wang* [12].

Puisque la LDA est définie à partir d'un gaz homogène d'électrons, on pourrait s'attendre à ce qu'elle ne donne de bons résultats que pour les systèmes ayant une densité électronique qui varie lentement. Cependant, l'applicabilité de la LDA va au-delà, et elle a produit de bons résultats pour des systèmes ayant une densité inhomogène. L'expérience a montré que la LDA est plus performante que l'approximation de Hartree-Fock [13].

Typiquement, les calculs utilisant la LDA conduisent à des énergies de liaisons trop élevées. Il en découle des longueurs de liaisons trop courtes, des paramètres de maille trop petits, des modules d'incompressibilité trop grands.

### 1.3.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|$ . Grâce à cette modification, la fonctionnelle  $\Phi_m(\vec{r})$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) en un point donné ( $r$ ) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange de Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de la fonctionnelles.



Dans le formalisme de la GGA, la contribution de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3r \quad (1.22)$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [14, 15] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [16] et *Perdew et al* (1996) [17] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19].

### 1.3.3.3 Autre améliorations

L'échange tel qu'il est obtenu dans le cadre de la LSDA est considéré localement, *i.e. au site où il est calculé*. Ceci peut constituer une sérieuse limitation dans la mesure où cet échange englobe en réalité tous les sites du réseau tel qu'il est décrit dans l'approximation Hartree-Fock. Pour cette raison des nouvelles approches visent à obtenir des fonctionnels hybrides impliquant l'échange dans l'approximation HF, comme exact exchange.

## 1.4 Niveau 3 : La résolution de l'équation de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Kohn-Sham ne se fait pas d'une façon directe, ce qui nous oblige à la décrire dans une base finie de fonctions  $\phi_p^b$  selon :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p c_p^m \phi_p^b \quad (1.23)$$

La résolution de l'équation de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients  $C_p^m$  nécessaires pour exprimer  $\phi_m(\vec{r})$  dans une base de données  $\phi_p^b$ . Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension  $P$  infinie. Par conséquent,  $P$  dans l'équation (1.23) est en tout rigueur infini. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte  $\phi_m(\vec{r})$ . En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de  $\phi_m(\vec{r})$ . Ayant choisi une base et de ce fait, une valeur finie de  $P$ , l'équation de Schrödinger (1.10) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (1.25)$$

où  $H_{ij} = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle$  et  $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$  représentent respectivement les matrices hamiltonienne et de recouvrement.

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres  $S_m$  et des fonctions propres  $\phi_i^k(\vec{r})$  que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se trouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaire pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté de calculer les éléments de matrice de différents opérateurs.
- La difficulté d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonction de même type.

## RÉFÉRENCES

- [1] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteurs*, Edition Mir, Moscou (1979).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* 84 (1927) 45.
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [5] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.* 140 (1965) 1133.
- [9] D.M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* 23 (1980) 5048.
- [10] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048.
- [11] L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C.* 4 (1971) 2064.
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244.
- [13] M.C. Holthausen, W. Koch. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wileyvch, Weinheim (Allemagne). 2000.
- [14] K. Burke, J.P. Perdew, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 3760.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 16533.
- [16] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.* 43(1992) 6671.
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 33(1986) 8800.
- [19] J.P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, Academie Verlag, Berlin. 11 (1991).

# CHAPITRE 2

## ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS

## 2.1 Introduction

L'approche pseudopotentiel (*PP*) utilise la description mécanique et quantique des interactions électroniques comme il est spécifiée par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche consiste fondamentalement en pseudopotentiel et ondes planes couplés à la technique de transformée de Fourier. La méthode ci-dessus apparaît extrêmement précise et assez rapide pour la modélisation des matériaux et surtout elle a montré une bonne capacité à prédire la structure de l'état fondamentale des matériaux ultra-durs [1]. Dans le cadre de cette thèse, deux approches différentes utilisées, l'approximation locale de la densité (LDA) [2] et l'approximation généralisée du gradient (GGA) [3].

Une caractéristique générale commune à toutes les méthodes de *PP*, est qu'une fois que la description des interactions électroniques a été atteinte, les forces qui agissent sur les atomes peuvent être facilement calculées, donnant ainsi la possibilité de déterminer leur position d'énergie minimale (i.e. l'état fondamental du cristal) pour les atomes appartenant à la maille élémentaire. Cette caractéristique est utilisée d'une manière systématique dans cette thèse pour relaxer (ou optimiser géométriquement) les structures cristallines des matériaux étudiés.

## 2.2 Théorème de Bloch et ondes planes

En 1929, Felix Bloch [4] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs des fonctions d'onde. Le théorème de Bloch dit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane  $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$  et d'une fonction  $f_k(\vec{r})$  ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\phi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})f_k(\vec{r}) \quad (2.1)$$

$$\text{Où } f_k(\vec{r} + \vec{R}) = f_k(\vec{r}) \quad (2.2)$$

$\vec{k}$  : est appelé vecteur de Bloch et joue le rôle d'un nombre quantique de translation. Il caractérise la fonction d'onde à un électron  $\phi_k$  et les valeurs propres correspondantes  $\varepsilon_k$ . Le vecteur  $\vec{k}$  est un vecteur du réseau réciproque qui est confiné dans la première zone de Brillouin (ZB), plus petite unité du réseau réciproque permettant de reconstruire totalement le système par symétrie. Le problème peut alors être réduit à l'étude d'une maille élémentaire du cristal infini. On en déduit

$$\text{que : } \phi_k(\vec{r} + \vec{R}_L) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_L} \phi_k(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Dans l'équation ci-dessus,  $\vec{R}_L$  représente le vecteur du réseau direct. Le premier terme est la partie ondulée, tandis que la seconde est la partie périodique de la fonction d'onde. Le dernier terme peut être exprimé par l'expansion en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs sont des vecteurs d'ondes du réseau réciproque du cristal. Par conséquent, le théorème de Bloch donne la condition aux limites pour les ondes planes des particules uniques. L'équation suivante représente la solution générale qui répond à ces conditions aux limites, où  $\vec{G}$  est le vecteur de réseau réciproque.

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\vec{r}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} \omega(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.4)$$

Par l'utilisation du théorème de Bloch, le problème d'un nombre infini d'électrons a été projeté sur le problème de l'expression de la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs d'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin du réseau périodique  $\vec{k}$ . Ce problème est traité avec l'échantillonnage de la zone de Brillouin pour des ensembles spéciaux de points  $\vec{k}$ . Les fonctions d'onde électroniques à chaque point  $\vec{k}$  sont maintenant exprimées en termes d'une base d'onde plane discrète. En principe, cette série de Fourier est infinie. Cependant, chacun des coefficients d'ondes planes,  $C_{\vec{G}}(\vec{k})$  a une certaine énergie cinétique  $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$ . Les ondes planes avec énergie cinétique plus faible ont généralement un rôle plus important que ceux qui ont une énergie cinétique très élevée. Ainsi, l'introduction d'un « rayon de coupure » (*cut-off*) permet de réduire la base à une dimension finie. L'introduction de ce « *cut-off* » d'énergie cinétique introduit de fait une erreur dans l'estimation de l'énergie totale de système. Cette énergie cinétique de coupure conduira à une erreur dans l'énergie totale du système, mais en principe, il est possible de faire cette erreur arbitrairement petite en augmentant la taille de la base définie en permettant une plus grande énergie de coupure. Le *cut-off* qui est utilisé dans la pratique dépend des systèmes étudiés.

### 2.3 La méthode pseudopotentielle

Il existe deux types d'électrons, les électrons de cœur et les électrons de valence, ce sont ces derniers qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques des matériaux parce que les électrons de cœur ne participent pas dans les liaisons chimiques, ils sont très peu sensibles à la modification de l'environnement atomique et ainsi ils peuvent être traités comme des orbitales gelées, i.e., ne seront pas modifiées lors des réactions chimiques.

Par conséquent, Fermi en 1934 [5] a éliminé les états de cœur et il a remplacé leur effet par un pseudopotentiel effectif pour simplifier le calcul des structures électroniques. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}. On cherche donc à remplacer un potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Shan par un pseudopotentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [6].

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions :

- ✓ les méthodes de conservation de la norme (les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman *et al.* [7]).
- ✓ (ii) les méthodes de non conservation de la norme (les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [8]).

Nous avons choisi d'utiliser les pseudopotentiels à norme conservée pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique.

### 2.3.1 Pseudopotentiels à normes conservées

Un pseudopotentiel est dit à normes conservées, s'il est ajusté d'une manière que la pseudo-densité de charge (la densité de charge construite à partir des pseudofonctions d'onde) soit égale à la densité de valence. Ainsi, le pseudopotentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la fonction d'ondes en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possibles, et il doit le plus transférable possible, ce qui signifie que le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations.

L'utilisation du pseudopotentiel à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important (l'énergie de coupure est plus grande). Il est alors nécessaire de faire appel à un pseudopotentiel ne conservant pas la norme, c'est le pseudopotentiel de *Vanderbilt* également appelé pseudopotentiel « *Ultrasoft* ».

### 2.3.2 Pseudopotentiels ultra doux (US-PP)

Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudo-fonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur. Donc, ceux-ci est l'origine de la nomination « Ultrasoft ». Ce changement a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à normes conservées. Ce pseudopotentiel est moins transférable que le pseudopotentiel à normes conservées à cause de la suppression de la norme conservation de pseudopotentiel résultant, ce qu'on peut considérer comme inconvénient doit être pris en compte

Cependant, les pseudopotentiels proposés par Vanderbilt ont été introduits pour une utilisation dans de grands calculs à grande échelle, pour lesquels le coût de production de pseudopotentiels est presque négligeable par rapport au coût des calculs.

### 2.4 Génération d'un pseudopotentiel atomique

La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la Figure 2.1. A partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, on effectue des calculs tous électrons par une procédure autocohérente. On obtient alors les valeurs propres  $AE$  de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique par exemple celle de Troullier-Martins et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul  $AE$ , on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie par rapport à la précision que :

- les pseudo-fonctions d'onde des états de valences sont bien égales aux fonctions d'onde  $AE$  des états de valence au-delà du rayon de coupure choisi,
- les pseudos valeurs propres sont égaux aux valeurs propres  $AE$  des états de valence. Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester.



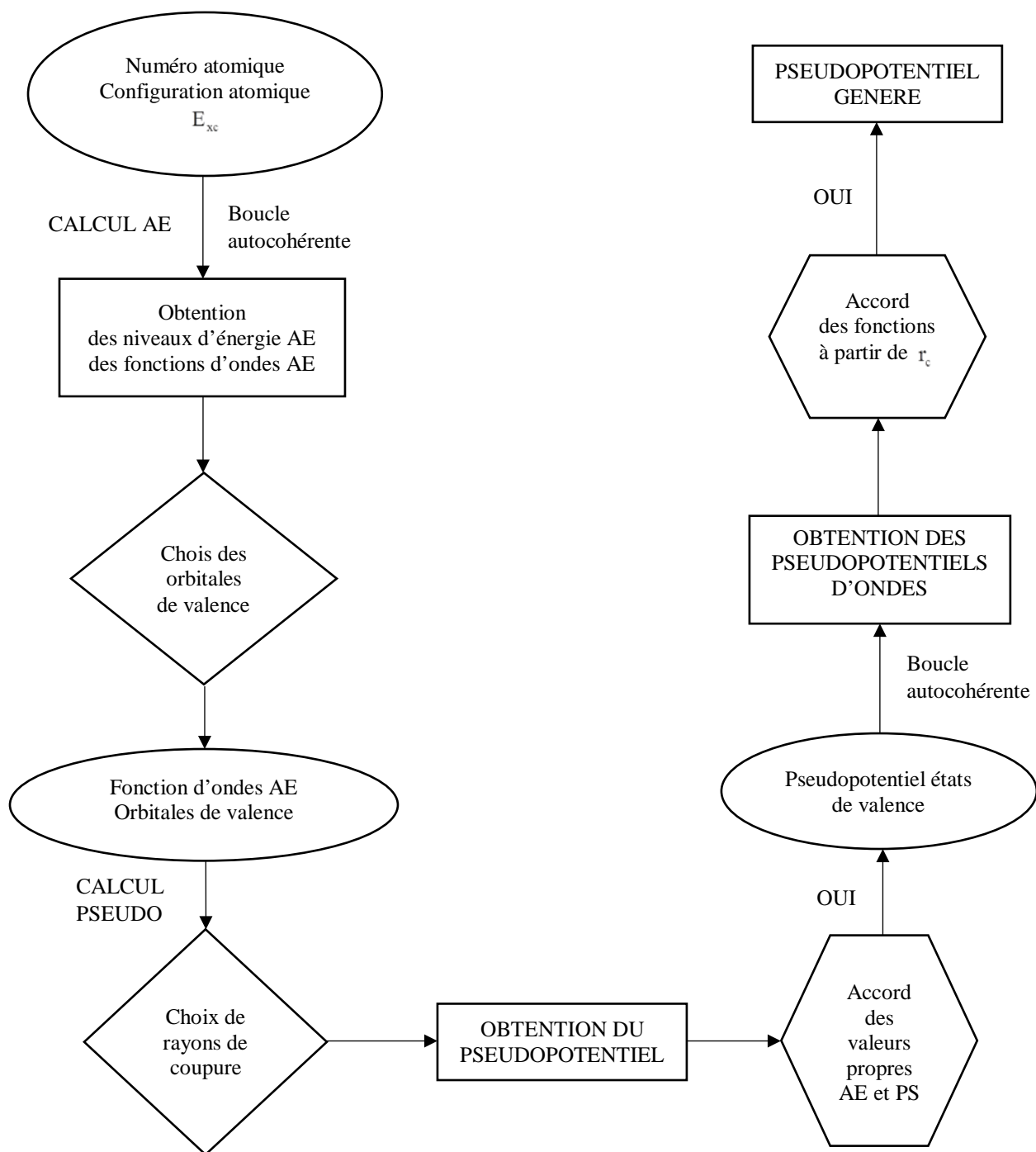


Figure 2.1 : Méthode de génération d'un pseudopotentiel.

## 2.5 Présentation du code CASTEP

Le programme *CASTEP* [9, 10] est un code de premiers principes de la mécanique quantique pour effectuer des calculs des structures électroniques. Dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité, il peut être utilisé pour simuler une large gamme des matériaux, y compris les solides cristallins, les surfaces, les molécules, les liquides et les matériaux amorphes; Les propriétés de tout matériau pouvant être considérées comme un assemblage des noyaux et d'électrons peuvent être calculées avec la seule limitation étant la vitesse et la mémoire finies des ordinateurs utilisés. Cette approche de la simulation est extrêmement ambitieuse, étant donné que l'objectif est de ne pas utiliser de données expérimentales (empiriques), mais de s'appuyer purement sur la mécanique quantique.

Grâce à la nouvelle conception du code, des nouvelles méthodes et technologies sont rapidement et facilement ajoutées au code *CASTEP*, permettant aux utilisateurs de profiter rapidement de ces développements. En outre, le nouveau code *CASTEP* a été conçu pour les ordinateurs parallèles dès le début, ce qui permet de résoudre des problèmes beaucoup plus importants.

Il a été développé à l'origine par le professeur *M.C Payne* et ses collègues à la fin des années 1980 et au début des années 1990 [10], développée ensuite par les universitaires du Royaume-Uni diverses, principalement de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge, et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé *Material Studio* (MS) commercialisés par Accelrys ©.

## RÉFÉRENCES

- [1] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Jannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [2] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1196.
- [3] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 8822.
- [4] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2<sup>ème</sup> édition Mooscou. (1975).
- [5] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento.* 11 (1934) 157.
- [6] Y. Pouillon, *Propriétés structurales et électroniques d'agrégats  $CuO_n$  ( $n=1-6$ ) et du composé solide  $Cu_2(OH)_3(NO_3)$  : une étude par la fonctionnelle de densité*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I. 2002.
- [7] D.R. Hamman, M. Schulter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [8] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892.
- [9] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne. *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [10] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.

# CHAPITRE 3

## MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES LINÉARISÉES (FP-LAPW)

### 3.1 Introduction

Dans cette thèse, l'étude des propriétés électroniques et optiques a été réalisée en utilisant le code *WIEN2k* [1], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT [2]. La méthode LAPW est un système de calcul très précis pour l'étude de la structure électronique des cristaux. Elle se caractérise par l'utilisation d'un ensemble de fonctions de base particulièrement adaptée au problème. Cette méthode est essentiellement dérivée de l'approche des ondes planes augmentées (APW) de Slater [3, 4] (1937), avant d'entamer la méthode FP-LAPW, nous rappelons brièvement la méthode APW.

### 3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

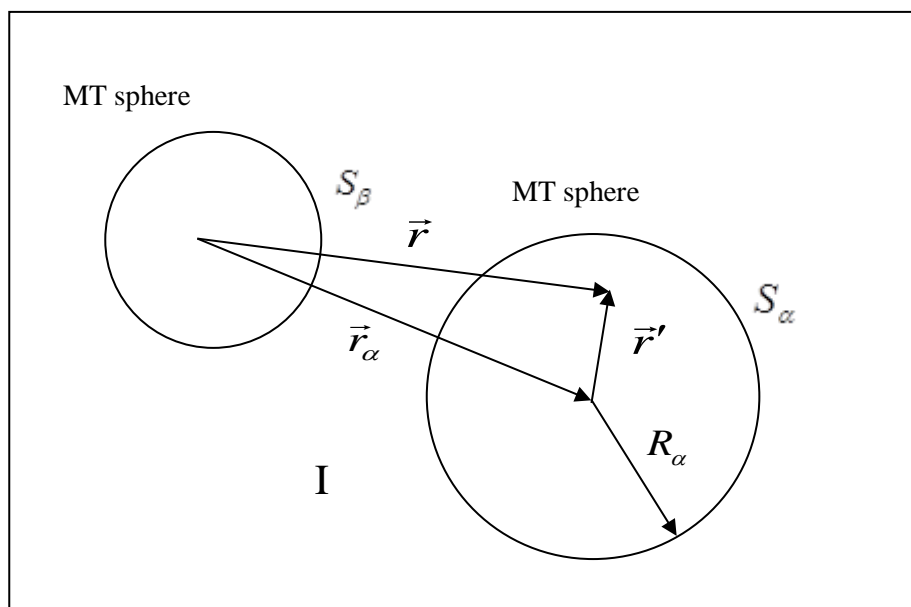
Les idées qui mènent à la base APW sont très semblables à ce qui nous fait d'introduire le pseudopotentiel. Dans la région, loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins «libres». Les électrons libres sont décrits par des ondes planes. A proximité des noyaux, les électrons se comportent tout à fait comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils pourraient être décrits de manière plus efficace par des fonctions pseudo-atomiques. L'espace est donc divisé en deux régions : autour de chaque atome, une sphère de rayon  $R_\alpha$  est dessinée (appelée  $S_\alpha$ ). Une telle sphère est souvent appelée « une sphère Muffin-tin » et la partie de l'espace occupé par les sphères est appelée « la région Muffin-tin ». L'espace restant en dehors des sphères est appelé la région interstitielle (appelons le  $I$ ). Une onde plane augmentée (APW) utilisée dans l'expansion de  $\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}$  est définie comme suit :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \bar{K}} u_l^\alpha(r', E) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \bar{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.1)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur de l'espace réciproque décrivant dans la zone de Brillouin du système,  $\bar{K}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $V$  est le volume de la cellule unité,  $\vec{r}$  est la position de l'électron par rapport à l'origine du système de coordonnées,  $\vec{r}_\alpha$  est la position du centre de la sphère Muffin-tin  $S_\alpha$ ,  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$  est la position de l'électron à l'intérieure de la sphère par rapport au centre de celle-ci telle, les  $y_l^m$  sont des harmoniques sphériques et les  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \bar{K}}$  sont les coefficients du

développement en harmoniques sphériques. La fonction  $u_l^\alpha$  est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre  $\alpha$  :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (3.2)$$



**Figure 3.1** : Schéma de la division de la maille unité en sphères atomiques (région des sphères muffin-tin) et en région interstitielle (région  $I$ ) pour le cas de deux atomes.

L'utilisation de ces fonctions a été motivée par le fait que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation au potentiel s'appelle "Muffin-tin" (MT) et les résultats sont très bons pour les matériaux compacts comme la fcc et le hcp.

Pour un atome libre réel, les conditions aux limites telles que  $u_l^\alpha(r, E)$  s'annule quand  $r$  tend vers l'infini, limitant ainsi le nombre d'énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_l^\alpha$  peut être trouvée. Mais comme ces conditions aux limites ne s'appliquent pas pour le cas du cristal, nous pouvons trouver une solution numérique pour n'importe quelle  $E$ .

### 3.3 La méthode LAPW

#### 3.3.1 La méthode LAPW régulière

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction  $u_l^\alpha(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.2). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $u_l^\alpha(r, E)$  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 ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [6]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l^\alpha(r, E)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l^\alpha(r, E)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

La fonction radiale  $u_l^\alpha(r, E)$  est calculée pour l'énergie  $E_0$  puis un développement de Taylor est effectué non loin de cette énergie.

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + 0(E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n)^2 \quad (3.3)$$

En remplacement  $u_l^\alpha$ , par son développement du premiers ordre vis-à-vis l'énergie  $E_0$ , dans l'équation (3.1) nous obtenons :

$$\Psi_{\vec{k}}^{\bar{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\vec{k} + \bar{K}) \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.4)$$

Les coefficients  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\bar{K}}$  et sont déterminés de telles sortes à satisfaire la condition de continuité entre les zones (I) et (II). 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 elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Néanmoins, Takeda et Kibler [7] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans

laquelle  $N$  fonctions radiales sont utilisées (chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_0$ ) de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit contournée.

### 3.3.2 La méthode LAPW avec orbitales locales (LAPW + LO)

La méthode LAPW dans sa version à 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 elle. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées font intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie doit être extrême.

Le potentiel complet aura lui aussi deux présentations suivant la région considérée

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} y_{lm}(\Omega') & \vec{r} \in S_\alpha \\ V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.5)$$

Il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui le font. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques certains états appelés « semi-cœur » participent à la liaison mais par une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (local orbital : LO) [8] sont introduites dans la base LAPW et sont données par :

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) y_l^m(\Omega') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.6)$$

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donné pour un atome  $\alpha$ . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère Muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de liaisons  $E_{1,l}^\alpha$  et  $E_{2,l}^\alpha$  sont définies pour deux états de même  $l$ , l'une est utilisée pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour celui le plus bas. Les trois coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  et  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminés de façon à ce que les orbitales locales soient nulles continuellement sur la sphère Muffin-tin. Ces orbitales sont alors ajoutées à la base LAPW.



### 3.4 La méthode APW+lo

#### 3.4.1 L'ensemble pur de la base APW+lo

Récemment, une autre approche a été proposée par Sjöstedt *et al.* [9] dite «orbitales locales» APW+lo (petit «lo» pour le différencier du grand «LO» de l'approche précédente) qui emploie la même technique que la méthode APW seulement, la différence est que les fonctions d'ondes radiales définies dans cette approche sont calculées pour une énergie de linéarisation  $E$  fixe pour éviter le problème de découplage invoqué précédemment, qui complique le calcul de la méthode APW. Ainsi la continuité peut être réalisée on ajoute un autre type d'orbitales locales.

$$\Psi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \hat{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.7)$$

#### 3.4.2 APW+lo avec les Orbitales Locales (APW+lo+LO)

Le même problème des états appelés « semi-cœur » peut se resurgir ici, qui sera contourné de la même façon, on ajoute de orbitales locales type 'LO' à la base des orbitales locales types 'lo' de manière à avoir des APW+lo+LO

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha) y_l^m(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \\ 0 & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.8)$$

### 3.5 Présentation du code *Wien2k*

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code *WIEN* sous forme d'un ensemble de programmes élaborés par Blaha et ses collaborateurs à l'Institut de Chimie des Matériaux à l'Université Technique de Vienne [5]. Ce programme permet l'étude des propriétés des cristaux. Il existe plusieurs versions du code *WIEN* dont celui *WIEN97* [10], qui a été par la suite amélioré pour une meilleure version *WIEN2k*. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure 3.2. 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 :

#### L'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 sont :

**NN** : Un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**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.

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

### Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

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).

### Détermination des Propriétés désirées

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

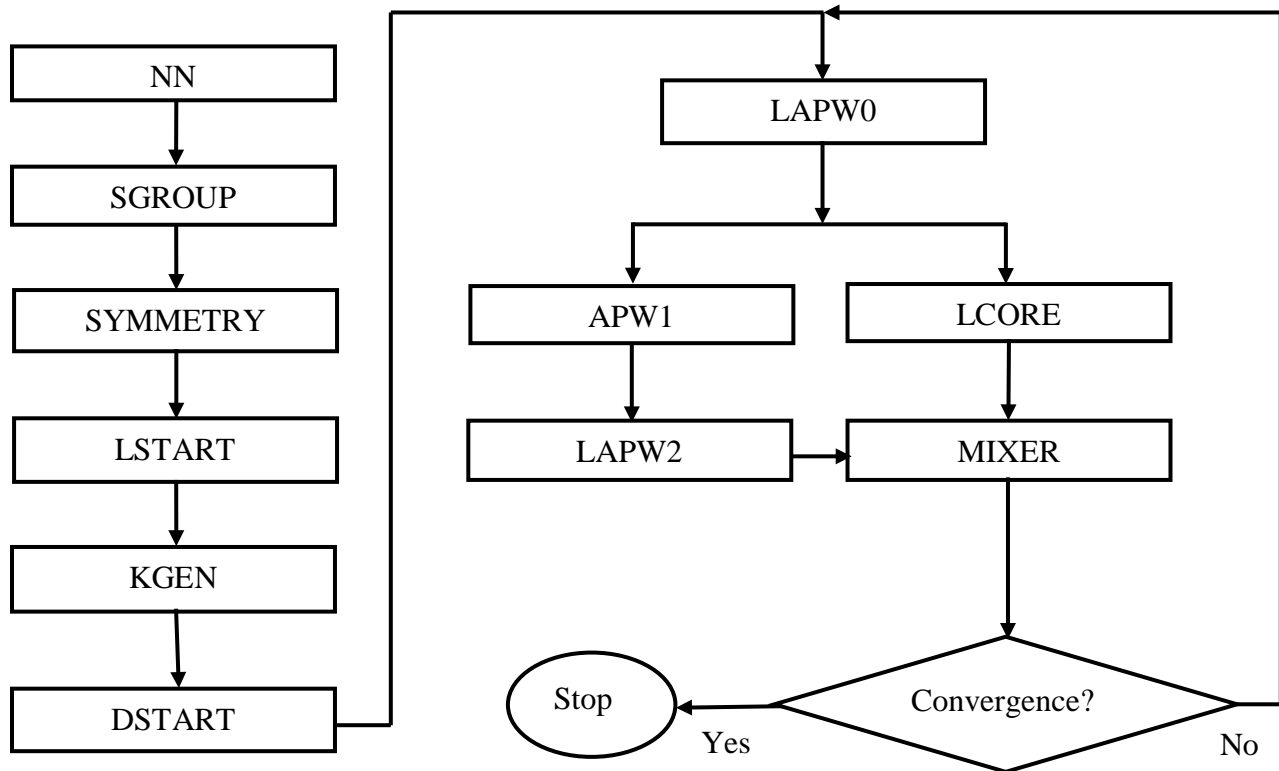


Figure 3.2 : Organigramme du code Wien2k.

### 3.6 Approximation TB-mBJ

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la LDA et la GGA standards pour modéliser le potentiel d'échange et de corrélation prédit des valeurs en assez bon accord avec l'expérience pour les paramètres structuraux. Malheureusement, elle prédit des valeurs peu satisfaisantes pour les propriétés électroniques, telles que la largeur de la bande interdite d'énergie, les masses effectives et d'autres propriétés y associées comme les propriétés optiques. Typiquement, les valeurs des gaps d'énergie calculées en utilisant la LDA ou la GGA dans le cadre de la DFT sont approximativement de 30 à 50% inférieures des valeurs expérimentales [11, 12]. La détermination précise de la structure électronique des matériaux est nécessaire pour comprendre et prédire certaines de leurs propriétés ainsi que pour définir les domaines de leurs applications technologiques. Actuellement, plusieurs approximations au-delà de la LDA et la GGA standards

telles que la GW (*Green function G and the screened Coulomb interaction W*), les fonctionnelles hybrides (B3LYP, HSE . . .), la LDA+U, la LDA+DMFT et ainsi de suite, ont été développées afin de décrire avec plus précision la structure électronique des semi-conducteurs et des isolants. Cependant, certaines de ces méthodes sont coûteuses en termes de temps de calcul ou elles ne sont pas applicables pour tous les matériaux ; par exemple la méthode LDA+U ne peut être appliquée qu'aux électrons corrélés et localisés. Heureusement, une approche très distinguée a été récemment suggérée par Tran et Blaha [13, 14] pour résoudre ce dilemme ; à savoir l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (appelée l'approximation TB-mBJ : *Tran-Blaha modified Becke-Johnson*), et mise en œuvre dans les nouvelles versions du code *WIEN2k* [1]. La sous-estimation des gaps d'énergie des semi-conducteurs et des isolants par la LDA (la GGA) est due au fait que la LDA (la GGA) est développée spécialement pour le traitement de l'état électronique fondamental et non de l'état excité. Le potentiel d'échange TB-mBJ [14] a été développé à partir du potentiel d'échange semi-classique proposé par Becke et Johnson [15] pour reproduire la forme exacte du potentiel d'échange effectif des atomes. La fonctionnelle TB-mBJ résulte de la combinaison de la modélisation du potentiel d'échange par le mBJ (mBJ : *modified Becke-Johnson*) et la modélisation du potentiel de corrélation par la LDA (la GGA). La TB-mBJ a apporté une nette amélioration à la description du potentiel d'échange-corrélation. L'approche TB-mBJ est devenue un outil très utilisable pour la détermination du gap fondamental de grandes familles de semi-conducteurs et d'isolants [16]. La TB-mBJ est un moyen alternatif pour avoir une valeur du gap d'énergie proche de la valeur expérimentale tout en restant la moins chère en termes du temps de calcul comparativement aux fonctionnelles hybrides et à la méthode GW qui sont très coûteuses en temps de calcul. Le potentiel TB-mBJ est computationnellement aussi moins chère que la LDA (la GGA). En plus des approximations standards ; la LDA et la GGA, le potentiel TB-mBJ a été adopté dans le présent travail pour l'étude des propriétés électroniques et optiques des matériaux considérés.

## RÉFÉRENCES

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, *an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Vienna, Austria), ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 (1964) 864.
- [3] J.C. Slater, Phys. Scr. 51 (1937) 846.
- [4] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry. 1 (1964) 35.
- [5] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F. 5 (1975) 2041.
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev. B. 12 (1975) 3060.
- [7] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F. 5 (1979) 661.
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B. 43 (1991) 6388.
- [9] E. Sjöstedt, L. Norrddtröm, D.J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [11] C.S. Wang, W.T. Pickett, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 597.
- [12] D.F.R. Gilson, R.O. Moyer, Jr. Inorg. Chem. 51 (2012) 1231.
- [13] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 196208.
- [14] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [15] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 1.
- [16] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B. 83 (2011) 1.

---

## **PARTIE 2 : *RÉSULTATS ET DISCUSSIONS***

---

# CHAPITRE 4

## **PROPRIÉTÉS STRUCTURALES**

#### 4.1 Description de la structure cristallographique

Un hydrure est un composé chimique de l'hydrogène avec d'autres éléments. 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, où l'hydrogène est l'élément électronégatif.

Les ternaires CTMHs (CTMH : Complex Transition Metal Hydride)  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) cristallisent dans la structure cubique  $K_2PtCl_6$ , groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (n. 225). Les atomes  $A$  sont situés à  $8c(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $Ru$  à  $4a(0, 0, 0)$  et  $H$  à  $24e(x_H, 0, 0)$  sites Wyckoff [1]; l'atome d'hydrogène est localisé à proximité du site  $(0.25, 0, 0)$ . Cette structure est caractérisée par deux paramètres structuraux non fixés par la symétrie : le paramètre de maille ( $a$ ) et la coordonnée interne  $x$  de l'atome d'hydrogène ( $x_H$ ), qui peuvent être déterminés par la relaxation de la maille. La Figure 4.1 montre la structure de la maille conventionnelle du composé  $Mg_2RuH_6$  en tant que représentant de la série  $A_2RuH_6$  étudiée. Ces composés peuvent être vus comme des octaèdres  $RuH_6$  bien séparés par des ions  $A$ , vraisemblablement inertes, dont le rôle est de remplir l'espace et de donner la charge aux unités  $RuH_6$ .

#### 4.2 Détails de calculs

L'optimisation structurale complète et les propriétés structurales dépendantes de la pression des matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Sr, Ca, Ba$ ) dans le présent travail sont examinées par la méthode du pseudopotential ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code *CASTEP* (Cambridge serial Total Energy Packages) [2]. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) de Ceperley et Alder, paramétrisée par Perdew et Zunger (CA-PZ) [3] et deux versions différentes du GGA : la GGA-PBE (appelée aussi GGA96) [4] et la GGA-PBESol (appelée aussi GGA08) [5]. Le type du pseudopotential utilisé est l'Ultrasoft de Vanderbilt [6]. Pour une meilleure convergence, l'énergie de coupure (cut-off énergie)  $E_{cut}$  a été fixée à 400 eV et un échantillage  $6 \times 6 \times 6$  de la zone de Brillouin (ZB) en utilisant la méthode Monkhorst-Pack (MP) [7]. La relaxation structurale complète a été obtenue en utilisant l'algorithme de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [8]. Les paramètres structuraux d'équilibre, y compris le volume de la maille élémentaire et la coordonnée interne  $x_H$ ,



ont été optimisés pour minimiser l'énergie totale, les forces interatomiques et la contrainte sur la maille élémentaire. La géométrie optimisée a été effectuée avec les critères de convergence suivants : (i) la différence de l'énergie totale entre deux itérations consécutives est inférieure à  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atome, (ii) la force maximale sur tout atome est inférieure à 0.01 eV/Å, (iii) la contrainte est inférieure à 0.02 GPa et (iv) le déplacement atomique est inférieur à  $5.0 \times 10^{-4}$  Å.

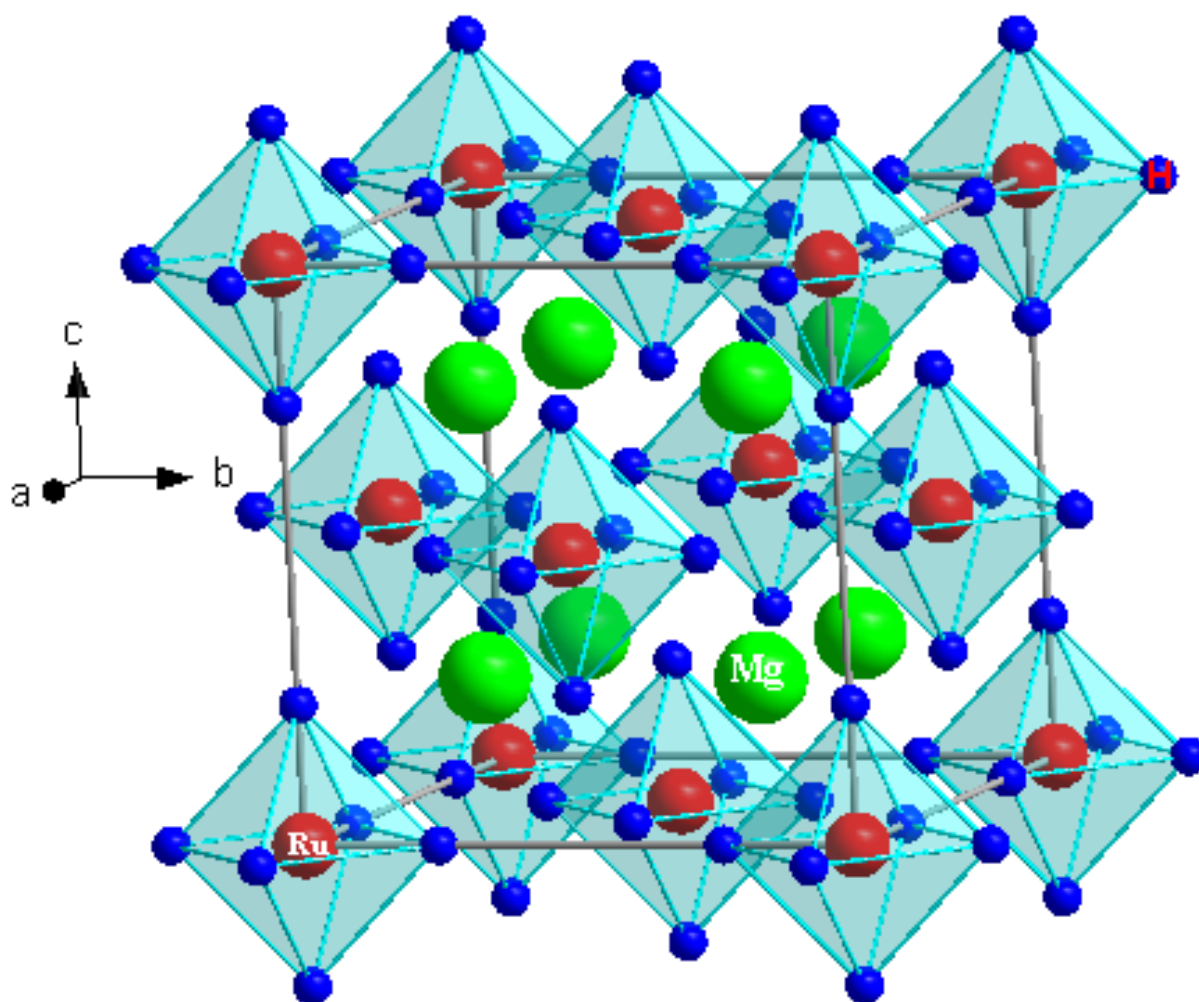


Figure 4.1 : maille conventionnelle du composé  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ .

### 4.3 Propriétés structurales

#### 4.3.1 Paramètres structuraux de l'état fondamental

Comme première étape vers la prédiction des propriétés physiques des matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Sr, Ca, Ba$ ), les paramètres structuraux, incluant le paramètre de maille  $a_0$  et la coordonnée interne de l'atome d'hydrogène  $x_H$ , ont été optimisés à la pression ambiante en utilisant les paramètres de calcul mentionnés précédemment. Les données structurales initiales ont été prises de la référence [9]. Les résultats obtenus concernant le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$ , la coordonnée interne de l'atome d'hydrogène  $x_H$  et les longueurs des importantes liaisons des composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Sr, Ca, Ba$ ) sont rassemblées dans les Tableaux 4.1 et 4.2, comparés aux résultats expérimentaux et théoriques correspondants disponibles dans la littérature scientifique. Compte tenu du fait que les données expérimentales ont été mesurées à la température ambiante alors que nos résultats théoriques sont prédits pour une température nulle, on peut s'attendre que les valeurs calculées soient légèrement plus petites que celles mesurées. D'après le Tableau 4.1, les paramètres de maille calculés pour tous les composés examinés en utilisant la GGA96 sont un peu plus grands que ceux mesurés et ceux obtenus en utilisant la LDA sont un peu plus petits que ceux mesurés. Cela peut s'expliquer par le fait que la LDA a la tendance à sous-estimer légèrement les distances interatomiques et la GGA96 tend à les surestimer légèrement. L'accord entre l'expérience et nos résultats obtenus en utilisant la GGA08 est notablement amélioré comparativement à la LDA et la GGA96. Le paramètre du réseau  $a_0$  obtenu en utilisant la GGA08 est légèrement plus petit que la valeur expérimentale correspondante comme a été préalablement attendu. Rappelons que la GGA08 [5] a été développée spécifiquement pour améliorer la description des effets d'échange et corrélation dans les solides. La différence relative  $d(\%)$  entre la constante du réseau calculée en utilisant la GGA08 et celle mesurée,

$$d(\%) = ((\text{Valeur calculée} - \text{Valeur mesurée}) \times 100) / (\text{Valeur mesurée}),$$

est égale à -0.3% pour  $Mg_2RuH_6$ , -0.9% pour  $Ca_2RuH_6$ , -1.0% pour  $Sr_2RuH_6$  et -0.8% pour  $Ba_2RuH_6$ . Cette excellente concordance démontre la précision et la fiabilité des résultats obtenus. Vu cet excellent accord, les paramètres structuraux obtenus en utilisant la GGA08 seront adoptés pour le calcul des propriétés électroniques et optiques. Le paramètre de maille et les longueurs de liaisons augmentent lorsque l'atome  $A$  du composé  $A_2RuH_6$  est remplacé selon la séquence suivante :  $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ .

**Tableau 4.1 :** Paramètre de maille ( $a_0$ , en Å), coordonnée interne ( $x_H$ ), module de compression ( $B$ , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ), enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ , en eV) et énergie de cohésion ( $E_{coh}$ , en eV) calculés pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). Les données expérimentales et théoriques disponibles sont présentées pour la comparaison.  $B$  et  $B'$  ont été obtenues à partir des équations d'états.

	$Mg_2RuH_6$	$Ca_2RuH_6$	$Sr_2RuH_6$	$Ba_2RuH_6$
<b><math>a_0</math></b>				
Présent	6.6382 <sup>a</sup> , 6.6883 <sup>b</sup> 6.5869 <sup>c</sup>	7.1629 <sup>a</sup> , 7.2466 <sup>b</sup> 7.0845 <sup>c</sup>	7.5244 <sup>a</sup> , 7.6205 <sup>b</sup> 7.3361 <sup>c</sup>	7.9615 <sup>a</sup> , 8.0716 <sup>b</sup> 7.8668 <sup>c</sup>
Expt.	6.6561[15], 6.654[16]	7.2269 [15], 7.24 [1]	7.6088 [15], 7.60 [1]	8.0283 [15]
Others	6.6467 <sup>D</sup> [9], 6.629 <sup>E</sup> [13] 6.6538 <sup>F</sup> [11], 6.6561 <sup>D</sup> [12]	7.2331 <sup>D</sup> [9], 7.229 <sup>E</sup> [13] 7.2167 <sup>F</sup> [11], 7.1902 <sup>D</sup> [12] 7.084 <sup>E</sup> [14], 7.253 <sup>D</sup> [14]	7.6292 <sup>D</sup> [9], 7.600 <sup>E</sup> [13] 7.6536 <sup>F</sup> [11], 7.5218 <sup>D</sup> [12] 7.627 <sup>D</sup> [10]	8.0920 <sup>D</sup> [9] 8.0523 <sup>D</sup> [12]
<b><math>B</math></b>				
Présent	77.68 <sup>1</sup> , 78.22 <sup>2</sup> 77.12 <sup>3</sup> , 77.43 <sup>4</sup>	59.27 <sup>1</sup> , 59.74 <sup>2</sup> 59.23 <sup>3</sup> , 59.46 <sup>4</sup>	51.59 <sup>1</sup> , 52.11 <sup>2</sup> 51.57 <sup>3</sup> , 51.92 <sup>4</sup>	45.26 <sup>1</sup> , 45.71 <sup>2</sup> 44.59 <sup>3</sup> , 44.82 <sup>4</sup>
Others		67.6 <sup>E</sup> [14], 58.5 <sup>D</sup> [14]	49.7 <sup>D</sup> [10]	
<b><math>B'</math></b>				
Présent	3.85 <sup>1</sup> , 3.60 <sup>2</sup> 4.03 <sup>3</sup> , 3.98 <sup>4</sup>	3.80 <sup>1</sup> , 3.52 <sup>2</sup> 3.79 <sup>3</sup> , 3.76 <sup>4</sup>	3.87 <sup>1</sup> , 3.57 <sup>2</sup> 3.90 <sup>3</sup> , 3.84 <sup>4</sup>	3.80 <sup>1</sup> , 3.49 <sup>2</sup> 3.98 <sup>3</sup> , 3.99 <sup>4</sup>
Others		4.0 <sup>E</sup> [14], 4.0 <sup>D</sup> [14]	4.29 <sup>D</sup> [10]	
<b><math>x_H</math></b>				
Présent	0.2561 <sup>a</sup> , 6.68831 <sup>b</sup> 0.25761 <sup>c</sup>	0.24201 <sup>a</sup> , 0.2401 <sup>b</sup> 0.2444 <sup>c</sup>	0.2319 <sup>a</sup> , 0.2301 <sup>b</sup> 0.2336 <sup>c</sup>	0.2203 <sup>a</sup> , 0.2186 <sup>b</sup> 0.2225 <sup>c</sup>
Expt.	0.2523(5)[4]		0.223[1]	
Others	0.2536 <sup>D</sup> [9], 0.2527 <sup>E</sup> [13] 0.2526 <sup>F</sup> [11], 0.2555 <sup>D</sup> [12]	0.2376 <sup>D</sup> [9], 0.2359 <sup>E</sup> [13] 0.2376 <sup>F</sup> [15], 0.2389 <sup>D</sup> [12] 0.2395 <sup>E</sup> [14], 0.2373 <sup>D</sup> [14]	0.2268 <sup>D</sup> [9], 0.2254 <sup>E</sup> [13] 0.2255 <sup>F</sup> [11], 0.2303 <sup>D</sup> [12] 0.228 <sup>D</sup> [10]	0.2151 <sup>D</sup> [9] 0.2160 <sup>D</sup> [12]
<b><math>\Delta H_f</math></b>	-4.88 <sup>a</sup>	-6.63 <sup>a</sup>	-6.27 <sup>a</sup>	-5.51 <sup>a</sup>
<b><math>E_{coh}</math></b>	-17.69 <sup>a</sup>	-21.09 <sup>a</sup>	-20.20 <sup>a</sup>	-19.53 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Présent travail utilisant la GGA08, <sup>b</sup> Présent travail utilisant la GGA96, <sup>c</sup> Présent travail la LDA, <sup>d</sup> Calculs antérieurs utilisant la GGA96, <sup>e</sup> Calculs antérieurs utilisant la LDA, <sup>f</sup> Calculs antérieurs utilisant la GGA Perdew-Wang

<sup>1</sup> EOS de Birch, <sup>2</sup> EOS de Murnaghan, <sup>3</sup> EOS de Birch-Murnaghan, <sup>4</sup> EOS de Vinet

### 4.3.2 La stabilité thermodynamique

Pour s'assurer de la stabilité thermodynamique et chimique des matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), nous avons calculé leurs enthalpies de formation  $\Delta H_f$  et leurs énergies de cohésion

$E_{coh}$ . L'enthalpie de formation a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta H_f(A_2RuH_6) = E_{Tot}^{A_2RuH_6} - (2E_{Tot}^{A(solid)} + E_{Tot}^{Ru(solid)} + E_{Tot}^{H(gaz)}) \quad (4.1)$$

où :

$E_{Tot}^{A_2RuH_6}$  : Energie totale de la maille élémentaire du composé  $A_2RuH_6$

$E_{Tot}^{A(solid)}$ ,  $E_{Tot}^{Ru(solid)}$  et  $E_{Tot}^{H(gaz)}$  : Energie totale par atome des éléments purs  $A$  et  $Ru$  à l'état solide, et l'énergie totale de l'hydrogène par atome à l'état gazeux

L'énergie de cohésion  $E_{coh}$  est l'énergie nécessaire pour la décomposition du cristal en atomes libres. L'énergie de cohésion  $E_{coh}$  a été calculée en utilisant l'expression suivante :

$$E_{coh}(A_2RuH_6) = E_{Tot}^{A_2OsH_6} - (2E_{Tot}^{A(atom)} + E_{Tot}^{Ru(atom)} + 6E_{Tot}^{H(atom)}) \quad (4.2)$$

Les énergies de cohésion et les enthalpies de formation obtenues pour les matériaux examinés sont énumérées dans le Tableau 4.1. D'après le tableau 4.1, on note que les énergies de cohésion et les enthalpies de formation de tous les composés étudiés sont négatives, ce qui indique que ces matériaux sont énergétiquement stables.

**Tableau 4.2 :** Longueur des liaisons ( $d_{A-Ru}$ ,  $d_{H-Ru}$  et  $d_{H-A}$ , in Å) à pression nulle pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

	Mg <sub>2</sub> RuH <sub>6</sub>	Ca <sub>2</sub> RuH <sub>6</sub>	Sr <sub>2</sub> RuH <sub>6</sub>	Ba <sub>2</sub> RuH <sub>6</sub>
$d_{H-Ru}$				
<b>Présent</b>	1.6999 <sup>a</sup> , 1.7031 <sup>b</sup> 1.6970 <sup>c</sup>	1.7335 <sup>a</sup> , 7397 <sup>b</sup> 1.7312 <sup>c</sup>	1.7446 <sup>a</sup> , 1.7532 <sup>b</sup> 1.7421 <sup>c</sup>	1.7538 <sup>a</sup> , 1.7646 <sup>b</sup> 1.7507 <sup>c</sup>
<b>Others</b>	1.70 <sup>d</sup> [12]	1.72 <sup>d</sup> [12], 1.697 <sup>e</sup> [17], 1.721 <sup>D</sup> [17]	1.73 <sup>d</sup> [12], 1.7359 <sup>e</sup> [10]	1.74 <sup>d</sup> [12]
$d_{A-Ru}$				
<b>Présent</b>	2.8744 <sup>a</sup> , 2.8961 <sup>b</sup> 2.8522 <sup>c</sup>	3.1016 <sup>a</sup> , 3.1379 <sup>b</sup> 3.0677 <sup>c</sup>	3.2582 <sup>a</sup> , 3.2998 <sup>b</sup> 3.2287 <sup>c</sup>	3.4475 <sup>a</sup> , 3.4952 <sup>b</sup> 3.4064 <sup>c</sup>
<b>Others</b>	2.88 <sup>d</sup> [12]	3.11 <sup>d</sup> [12]	3.26 <sup>d</sup> [12]	3.49 <sup>d</sup> [12]
$d_{H-A}$				
<b>Présent</b>	2.3473 <sup>a</sup> , 2.3649 <sup>b</sup> 2.3294 <sup>c</sup>	2.5331 <sup>a</sup> , 2.5631 <sup>b</sup> 2.5051 <sup>c</sup>	2.6638 <sup>a</sup> , 2.6985 <sup>b</sup> 2.6391 <sup>c</sup>	2.8248 <sup>a</sup> , 2.8650 <sup>b</sup> 2.78971 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Présent travail utilisant la GGA08, <sup>b</sup> Présent travail utilisant la GGA96, <sup>c</sup> Présent travail utilisant la LDA, <sup>d</sup> Calculs antérieurs utilisant la GGA96, <sup>e</sup> Calculs antérieurs utilisant la LDA.

### 4.3.3 Le module de compression et les équations d'états

Pour déterminer le module de compression  $B$ , qui est une mesure de la résistance d'un solide au changement du volume sous l'effet d'une pression hydrostatique, les volume de la maille élémentaire ( $V$ ) optimisée pour des pressions hydrostatique fixes dans la gamme de 0GPa à 15GPa et les énergies totales correspondantes ( $E$ ) ont été ajustés à différentes versions des équations d'état (EOS) P-V et E-V [18-20]. Les symboles des Figures 4.2 et 4.3 montrent les données P-V et E-V calculées en utilisant la GGA08 tandis que les lignes en trait plein représentent l'ajustement des données calculées P-V, V-P et E-V aux équations d'état de Murnaghan (V-P)

[18], de Birch (P-V) [19], de Birch-Murnaghan (E-V) [20] et de Vinet (E-V) [20] données par les expressions suivantes :

$$\text{Birch (P-V): } P = \frac{3}{2} B \left\{ (V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3} \right\} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4) \left[ (V/V_0)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (4.3)$$

$$\text{Murnaghan (V-P): } (V/V_0) = \left[ 1 + (B'/B_0) P \right]^{-1/B'} \quad (4.4)$$

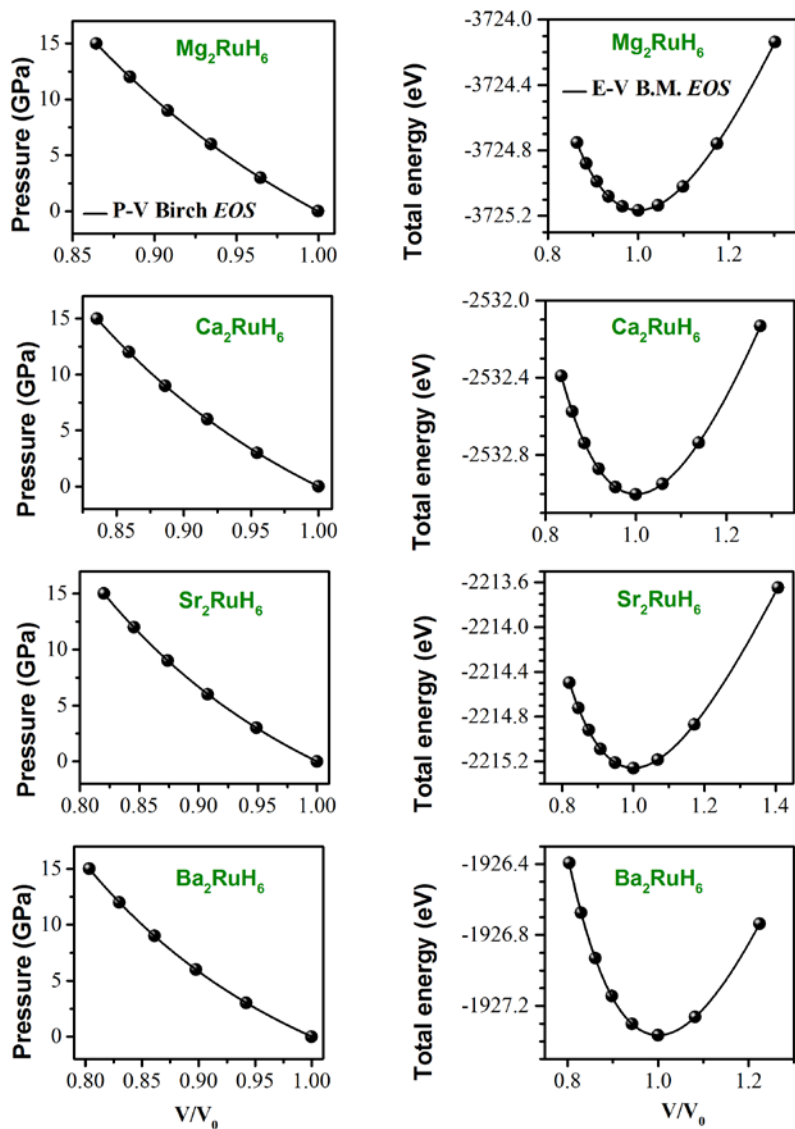
$$\text{Birch-Murnaghan (E-V): } E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ (B_1 - 4)(V/V_0)^{-2/3} - B_1 + 6 \right\} \left\{ (V/V_0)^{-2/3} - 1 \right\}^2 \quad (4.5)$$

$$\text{Vinet (E-V):} \quad (4.6)$$

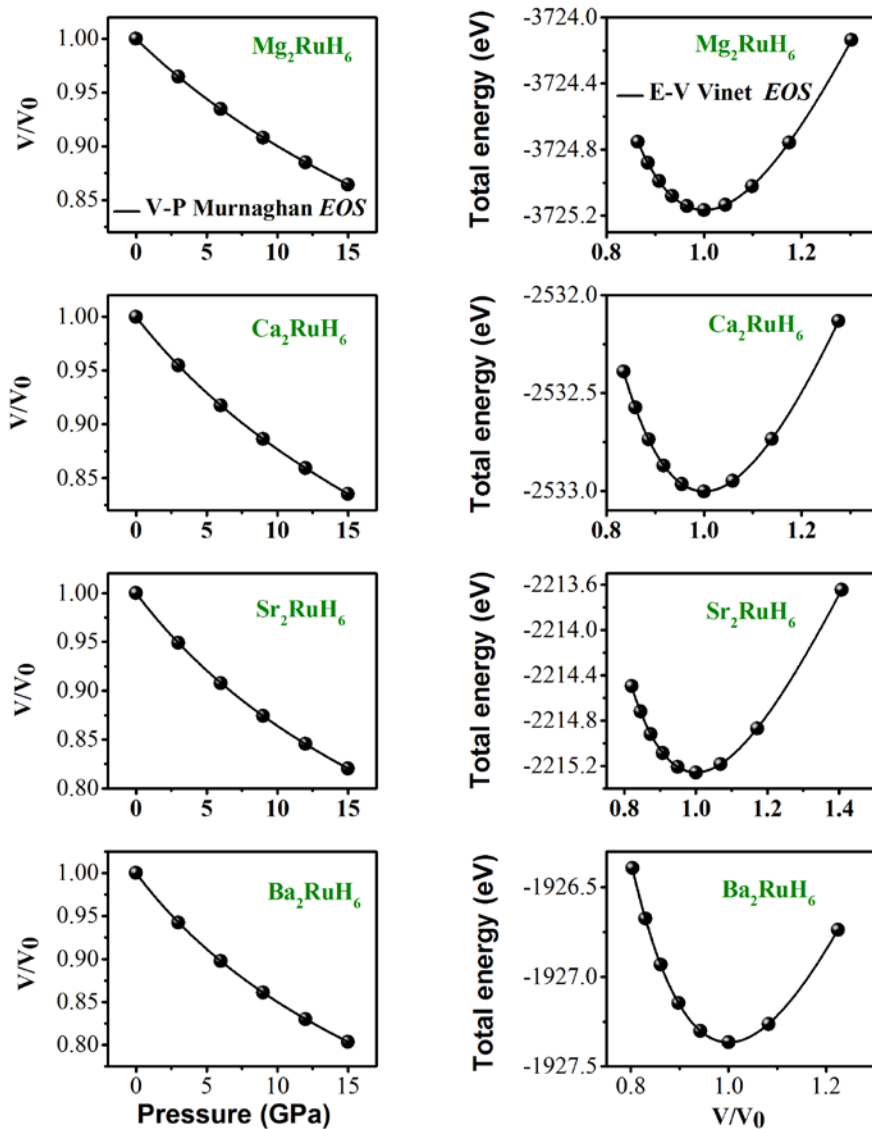
$$E(V) = E_0 + [2B_0V_0 / (B_1 - 1)^2] [2 - (5 + 3B_1)((V/V_0)^{1/3} - 1) - 3(V/V_0)^{1/3}] \exp(-3(B_1 - 1)((V/V_0)^{1/3} - 1) / 2)$$

où  $E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

D'après les Figures 4.2 et 4.3, les ajustements sont très bons. Le module de compression  $B$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$  obtenus à partir de ces ajustements sont récapitulés dans le Tableau 4.1, comparés aux résultats théoriques disponibles. D'abord, notons l'excellent accord entre les valeurs de  $B$  dérivées des différentes formes de l'EOS pour tous les matériaux considérés. Ceci est une deuxième preuve de la fiabilité des présents calculs. Les présents résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles [10,14]. Il n'y a pas de données expérimentales disponibles à comparer avec nos résultats. En second lieu, notons la décroissance du module de compression isotherme  $B$  lorsque l'atome  $A$  des composés  $A_2\text{RuH}_6$  est remplacé selon la séquence suivante:  $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ , ce qui est en accord avec le fait que  $B$  est inversement proportionnel avec le volume de la maille élémentaire  $V$  ( $B \sim V^{-1}$ ). Les valeurs de  $B$  des composés considérées sont relativement faibles indiquant que ces matériaux ont une compressibilité élevée. Troisièmement, les modules de compression calculés à cette étape seront utilisés pour vérifier la cohérence et la fiabilité des présents calculs en les comparants à leurs correspondants qui seront calculés plus tard à partir des constantes élastiques.



**Figure 4.2 :** Données P–V et E–V, issues des calculs utilisant la GGA08, ajustées aux équations d'état de Birch et de Birch–Murnaghan (B.M) pour les composés  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ).



**Figure 4.3 :** Données P–V et E–V, issues des calculs utilisant la GGA08, ajustées aux équations d'état de Murnaghan et de Vinet pour les composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).



#### 4.4 Effet de la pression sur les paramètres structuraux

Afin de mieux comprendre l'influence de la pression sur les paramètres structuraux des matériaux considérés, leurs géométries ont été entièrement optimisées à certaines pressions fixes dans une plage allant de 0 GPa à 15 GPa avec un pas de 3 GPa. La Figure 4.4 résume les résultats obtenus concernant la variation des longueurs de liaisons Ru-H et A-H avec la pression. On peut observer que la longueur de la liaison A-H diminue plus vite que la longueur de la liaison Ru-H. La longueur de la liaison Ru-H est caractérisée par une faible dépendance de la pression. Ceci indique que le volume de la maille élémentaire diminue plus vite que le volume de l'octaèdre  $RuH_6$  avec l'augmentation de la pression. La Figure 4.5 montre que les coordonnées  $x$  de l'atome H ( $x_H$ ) augmentent avec l'augmentation de la pression. La diminution du paramètre de maille  $a$  avec l'augmentation de la pression conduit à une diminution de la longueur de la liaison Ru-H tandis que l'augmentation de la coordonnée  $x_H$  conduit à l'augmentation de la longueur de la liaison Ru-H ce qui explique la faible dépendance de la pression de la longueur de la liaison Ru-H. La variation des longueurs des liaisons chimiques considérées peut être bien approchée par une expression polynomiale de second ordre de la forme suivante:  $d / d_0 = 1 + BP + CP^2$ , où  $d$  représente la longueur de la liaison à une pression  $P$  et  $d_0$  sa valeur correspondante à la pression zéro. Les résultats obtenus sont :

$$(d / d_0)_{(H-Ru)}^{(Mg_2RuH_6)} = 1 - 0.00115P + 3.72102 \times 10^{-5} P^2$$

$$(d / d_0)_{(H-Mg)}^{(Mg_2RuH_6)} = 1 - 0.00425 \times 10^{-4} P + 8.46721 \times 10^{-5} P^2$$

$$(d / d_0)_{(H-Ru)}^{(Ca_2RuH_6)} = 1 - 6.38613 \times 10^{-4} P + 1.04271 \times 10^{-5} P^2$$

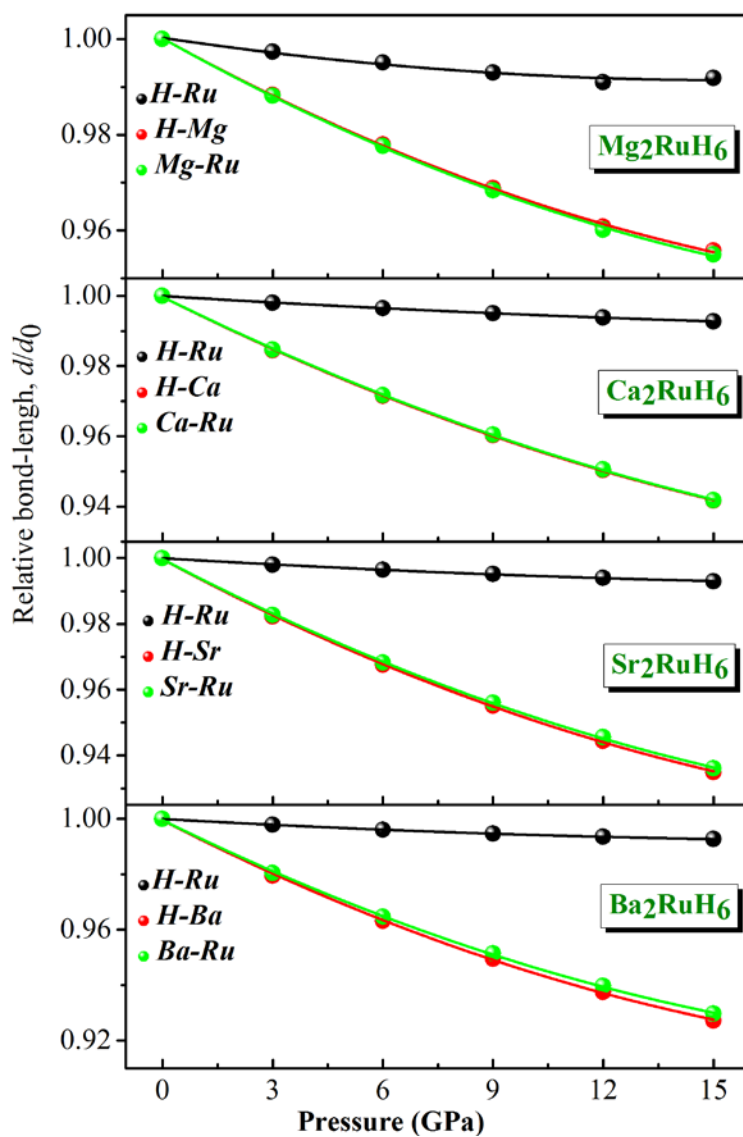
$$(d / d_0)_{(H-Ca)}^{(Ca_2RuH_6)} = 1 - 0.00523P + 9.12756 \times 10^{-5} P^2$$

$$(d / d_0)_{(H-Ru)}^{(Sr_2RuH_6)} = 1 - 6.67089 \times 10^{-4} P + 1.36363 \times 10^{-5} P^2$$

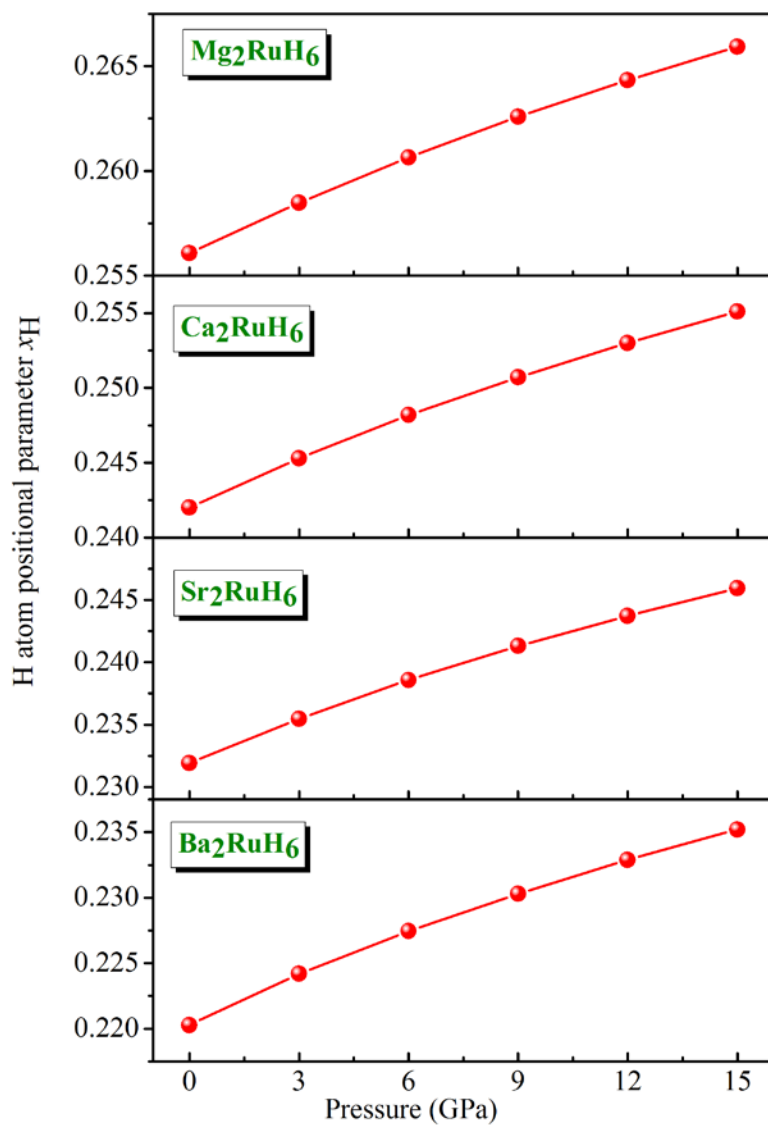
$$(d / d_0)_{(H-Sr)}^{(Sr_2RuH_6)} = 1 - 0.00599P + 1.13016 \times 10^{-4} P^2$$

$$(d / d_0)_{(H-Ru)}^{(Ba_2RuH_6)} = 1 - 7.58717 \times 10^{-4} P + 1.82261 \times 10^{-5} P^2$$

$$(d / d_0)_{(H-Ba)}^{(Ba_2RuH_6)} = 1 - 0.00682P + 1.34778 \times 10^{-4} P^2$$



**Figure 4.4 :** Variation relative des longueurs de liaisons H-Ru, H-X et X-Ru en fonction de la pression pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).



**Figure 4.5 :** Variation du paramètre interne  $x_H$  en fonction de la pression pour les composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

**RÉFÉRENCES**

- [1] R.O. Moyer Jr., C. Stanitski, J. Tanaka, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 541.
- [2] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Int.* 220 (2005) 567.
- [3] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [5] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 10 (2008) 1.
- [6] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [7] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [8] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768.
- [9] K. Kadir, D. Moser, M. Munzel, D. Noreus, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11890.
- [10] H. Hagemann, V.D'Anna, L.M. Lawson Daku, S. Gomes, G. Renaudin, K. Yvon, *J. Phys. Chem. Solids.* 72 (2011) 286.
- [11] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, *Philos. Mag.* 90 (2010) 2925.
- [12] E. Orgaz, A. Aburto, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15586.
- [13] S.V. Halilov, D.J. Singh, M. Gupta, R. Gupta, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 1.
- [14] L.M.L. Daku, H. Hagemann, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 1.
- [15] M. Kritikos, D. Noreus, *J. Solid State Chem.* 93 (1991) 256.
- [16] B. Huang, F. Bonhomme, P. Selvam, K. Yvon, *J. Less Common Met.* 171 (1991) 301.
- [17] M. Gupta, *J. Less Common Met.* 103 (1984)325.
- [18] F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30 (1944) 244.
- [19] F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 1.
- [20] P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, *J. Geophys. Res.* 92 (1987) 9319.

# CHAPITRE 5

## PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES

### 5.1 Aperçu sur les propriétés élastiques

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques. Sur un autre plan, les propriétés élastiques permettent de prédire, via leur variation, l'évolution d'autres propriétés.

Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et réversible est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide reprend sa forme initiale lorsqu'on cesse la force. La loi de Hooke établit que la déformation  $\varepsilon_i$  est directement proportionnelle à la contrainte  $\sigma_i$  [1]. La constante de proportionnalité présente les modules d'élasticité  $C_{ij}$  [2]. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5-1)$$

$C_{ijkl}$  sont les constantes élastiques dont le nombre est de 81 composantes. Ce nombre est réduit à cause de la symétrie du tenseur de contrainte et de déformation à 36 composantes (une matrice  $6 \times 6$ ) puis à 21 composantes. Et du fait que ces composantes dépendent de la symétrie du cristal, ce nombre peut être réduit encore. Par exemple pour les systèmes cubiques, le nombre de  $C_{ij}$  indépendantes se réduit à trois composantes en l'occurrence  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . La relation (5-1) peut être donnée sous la forme suivante :

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (5-2)$$

ou

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (5-3)$$

$S_{ij}$  sont les constantes de complaisance qui caractérisent la souplesse du matériau. Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques [3] ou des changements de pression comme le cas de notre travail [4, 5], où les tenseurs de déformations et de contraintes sont comme suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (5-4)$$

Dans le cas cubique, la matrice (5-4) est donnée par la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (5-5)$$

La constante  $C_{11}$  est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de la longueur).

La constante  $C_{44}$  représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).

La constante  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec  $C_{11}$  nous donnent le module de compression et de cisaillement  $G$ . Le module de compression  $B$  est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume). Le module de cisaillement  $G$  caractérise la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110]. Les expressions de ces deux modules sont données par les relations suivantes :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5-6)$$

$$G = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (5-7)$$

## 5.2 Détails de calculs

Les constantes élastiques et leurs propriétés associées des matériaux examinés  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  ont été calculées en utilisant la méthode du pseudopotentiel ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code *CASTEP* [6]. La fonctionnelle d'échange-corrélation a été traitée en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [7] et deux versions différentes de l'approximation du gradient généralisé (GGA) : la GGA96 [8] et la GGA08 [9]. Le pseudopotentiel utilisé est de type norme conservée [10].

Les propriétés élastiques des phases monocristallines et polycristallines des systèmes considérés sont étudiées en évaluant leurs constantes élastiques de deuxième ordre  $C_{ij}$ , le module de compression  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\sigma$  et les propriétés qui en dépendent. Les constantes élastiques  $C_{ij}$  ont été déterminées au moyen d'ajustements linéaires des courbes de contrainte-déformation obtenues à partir des calculs de premiers principes [6]. Pour déterminer les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  des composés cubiques considérés, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , une déformation donnée par un tenseur dont les éléments non nuls sont  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{23}$  est provoquée dans le cristal puis la contrainte correspondante a été calculée. Les constantes élastiques sont calculées avec les critères de convergence suivants :  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atome pour l'énergie totale,  $0.002$  eV/Å pour la force Hellman-Feynman et  $1.0 \times 10^{-4}$  Å pour le déplacement ionique maximale. Après le calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$  d'un monocristallin, on peut évaluer les modules élastiques d'un agrégat polycristallin, à savoir le module de compression  $B$  et le module de cisaillement  $G$  en utilisant les approximations bien connues de Voigt [11], de Reuss [12] et de Hill [13].



### 5.3 Propriétés élastiques à pression nulle

#### 5.3.1 Constantes élastiques $C_{ij}$

Trois constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$ , à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , sont nécessaires pour décrire le comportement des cristaux cubiques sous des contraintes de compression et/ou de cisaillement. Elles ont été évaluées pour les hydrures cubiques  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ , et leurs paramètres de maille optimisés selon la procédure décrite dans le détail de calcul. Les résultats obtenus en utilisant les trois différentes fonctionnelles pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, à savoir la GGA08, la GGA96 et la LDA, sont énumérés dans le Tableau 5.1. Les propriétés élastiques des matériaux étudiés n'ont pas encore été étudiées dans la littérature scientifique, donc nous ne sommes pas au courant de données expérimentales ou théoriques pour les constantes élastiques  $C_{ij}$  afin d'être comparés à nos résultats. Compte tenu du Tableau 5.1, on peut tirer les conclusions suivantes :

(i) Une comparaison entre les  $C_{ij}^{LDA}$  ( $C_{ij}$  calculées au utilisant la LDA) et les  $C_{ij}^{GGA96}$  ( $C_{ij}$  calculées en utilisant la GGA96) démontre que les  $C_{ij}^{LDA}$  sont relativement élevées que les  $C_{ij}^{GGA96}$ . Ce résultat peut être attribué à la surestimation systématique mentionnée ci-dessus du paramètre de maille obtenu en utilisant la GGA96 par rapport à celui obtenu en utilisant la LDA. D'après le Tableau 5.1, on peut noter que la moyenne arithmétique de ces deux limites de chaque constante élastique, à savoir  $C_{ij} = (C_{ij}^{LDA} + C_{ij}^{GGA96}) / 2$  soit sensiblement égale à celle correspondante obtenue en utilisant la GGA08 pour tous les cristaux étudiés. Selon le fait que la LDA surestime les constantes élastiques et la GGA96 les sous-estime, on peut espérer que les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}^{GGA08}$  seraient en bon accord avec leurs correspondantes des valeurs expérimentales.

(ii) On constate que les amplitudes de  $C_{11}$ , qui représente la résistance à la contrainte appliquée le long de l'axe  $a$  (la direction cristallographique [100]) et  $C_{44}$ , qui représente la résistance à la déformation par cisaillement, diminuent lors du passage selon l'ordre suivant :  $Mg_2RuH_6 \rightarrow Ca_2RuH_6 \rightarrow Sr_2RuH_6 \rightarrow Ba_2RuH_6$ . Cette tendance signifie que la diminution des  $C_{ij}$  lorsque le numéro atomique  $Z$  de l'atome alcalino-terreux  $A$  dans la série  $A_2RuH_6$  augmente. Cette tendance est le résultat de l'augmentation des longueurs de liaisons chimiques avec

l'augmentation du numéro atomique  $Z$  de l'atome  $A$ , ce qui conduit à la diminution de la résistance de liaison.

(iii) la constante élastique unidirectionnel  $C_{11}$  est supérieure à  $C_{44}$ , ce qui indique que ces composés présentent une résistance relativement faible aux déformations de cisaillement pur par rapport à leur résistance aux déformations de compression.

**Tableau 5.1 :** Constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{12}$ , en GPa) et facteurs d'anisotropie ( $A_Z$  et  $A_E$ ) pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ), calculés en utilisant la GGA08, la GGA96 et la LDA à 0 GPa.

	$\text{Mg}_2\text{RuH}_6$	$\text{Ca}_2\text{RuH}_6$	$\text{Sr}_2\text{RuH}_6$	$\text{Ba}_2\text{RuH}_6$
$C_{11}$				
GGA08	149.6	126.5	106.5	83.4
GGA96	135.7	121.5	101.9	80.3
LDA	153.0	134.3	112.1	88.1
$C_{12}$				
GGA08	41.8	25.7	23.2	25.0
GGA96	32.4	23.6	21.5	21.8
LDA	42.9	28.5	27.6	27.7
$C_{44}$				
GGA08	53.8	40.9	30.9	19.0
GGA96	48.2	37.6	28.0	18.0
LDA	56.4	43.3	33.6	19.9
$A_E$				
GGA08	0.002	0.222	0.286	0.316
GGA96	0.080	0.270	0.331	0.362
LDA	-0.028	0.211	0.222	0.302
$A_Z$				
GGA08	0.998	0.811	0.740	0.652
GGA96	0.932	0.768	0.696	0.614
LDA	1.024	0.819	0.794	0.659

### 5.3.2 Stabilité mécanique

L'un des types le plus commun de l'instabilité dans les cristaux est l'instabilité mécanique, quand une ou plusieurs constantes élastiques (ou leurs combinaisons spéciales) tendent vers zéro. Born donne des critères de stabilité représentés par un ensemble de conditions qui doivent être

satisfaites par les constantes élastiques pour que le cristal soit stable [14]. La stabilité mécanique d'un système de structure cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de Born suivantes :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{11} > 0; C_{44} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (5-8)$$

Tous les  $C_{ij}$  calculées ( $i, j = 1, 2, 4$ ) pour les quatre cristaux considérés satisfont ces conditions, indiquant leur stabilité mécanique.

### 5.3.3 Vitesses d'ondes élastiques

Il est important d'évaluer les vitesses du son dans un cristal car elles sont liées à certaines propriétés physiques du matériau telles que sa conductivité thermique. Le calcul des constantes élastiques anisotrope  $C_{ij}$  nous permet d'évaluer les vitesses d'ondes élastiques des matériaux étudiés propageant selon différentes directions cristallographiques via la résolution de l'équation de Christoffel [15] :

$$(C_{ijkl} \cdot n_j \cdot n_k - \rho v^2 \delta_{il}) u_l = 0 \quad (5-9)$$

Où les  $C_{ijkl}$  sont les éléments du tenseur des constantes élastiques,  $n$  est la direction de propagation des ondes sonores,  $\rho$  est la densité du matériau,  $u$  est un vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde et  $v$  est la vitesse de l'onde. Les solutions de cette équation sont de deux types : une vitesse longitudinale avec la polarisation parallèle à la direction de propagation ( $v_l$ ) et deux vitesses transversales ( $v_{t_1}$  et  $v_{t_2}$ ) avec la polarisation perpendiculaire à  $n$ . Pour un système cubique, les vitesses d'ondes élastiques propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

$$(i) \text{ suivant [100] : } v_l^{100} = \sqrt{C_{11} / \rho} \text{ et } v_{t_1}^{100} = \sqrt{C_{44} / \rho} \quad (5-10)$$

$$(ii) \text{ suivant [110] : } v_l^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / (2\rho)}$$

$$v_{t_1}^{110} = \sqrt{C_{44} / \rho} \text{ et } v_{t_2}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12}) / (2\rho)} \quad (5-11)$$

$$(iii) \text{ suivant [111] : } v_l^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) / (3\rho)} \text{ et } v_{t_1}^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44}) / (3\rho)} \quad (5-12)$$

Les valeurs de la vitesse des ondes sonores suivant les trois directions sont énumérées dans le Tableau 5.2. On constate que l'onde acoustique longitudinale est plus grande que celle transversale

et les deux ondes acoustiques longitudinales et transversales diminuent dans la même tendance que les constantes élastiques monocristallines par rapport au nombre atomique  $Z$  car les vitesses du son sont proportionnelles à la racine carrée des constantes élastiques correspondantes.

**Tableau 5.2 :** Vitesses d'ondes élastiques anisotropes (en m/s) selon les différentes directions de propagation pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), calculées en utilisant la GGA08, la GGA96 et la LDA à 0 GPa.

	$Mg_2RuH_6$	$Ca_2RuH_6$	$Sr_2RuH_6$	$Ba_2RuH_6$
<b><math>v_l(100)</math></b>				
GGA08	6505	6113	4920	4073
GGA	6264	6096	4904	4081
LDA	6501	6195	4978	4113
<b><math>v_t(100)</math></b>				
GGA08	3901	3477	2647	1946
GGA96	3732	3391	2569	1931
LDA	3947	3519	2723	1955
<b><math>v_l(110)</math></b>				
GGA08	6503	5879	4663	3817
GGA96	6183	5804	4601	3783
LDA	6530	5970	4781	3865
<b><math>v_{t_1}^{110}(110)</math></b>				
GGA08	3901	3477	2647	1946
GGA96	3732	3391	2569	1931
LDA	3947	3519	2723	1955
<b><math>v_{t_2}^{110}(110)</math></b>				
GGA08	3904	3859	3078	2411
GGA96	3865	3868	3080	2463
LDA	3899	3889	3057	2408
<b><math>v_l(111)</math></b>				
GGA08	6502	5799	4574	3728
GGA96	6155	5704	4495	3679
LDA	6539	5893	4713	3779
<b><math>v_t(111)</math></b>				
GGA08	3903	3736	2941	2266
GGA96	3821	3716	2920	2299
LDA	3915	3770	2950	2267

### 5.3.4 Propriétés élastique des phases polycristallines des $A_2RuH_6$

En plus des constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$ , d'autres paramètres élastiques, tels que le module de compression  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\sigma$ , les coefficients de Lamé  $(\mu, \lambda)$  et les composantes de complaisance  $S_{ij}$ , ont été largement utilisés pour caractériser les propriétés élastiques des solides. Ces modules élastiques précités peuvent être obtenus à partir des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Deux méthodes bien connues sont généralement utilisés pour évaluer ces modules à partir les  $C_{ij}$ . Ce sont les méthodes de Voigt [11] et de Reuss [12], qui donnent les limites inférieures et supérieures des valeurs de ces modules élastiques, respectivement.

Pour une structure cubique, le module de compression  $B$  est donné par la même formule, dans les deux approximations Voigt et Reuss :

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (5-13)$$

Dans les méthodes de Voigt et de Reuss, le module de cisaillement  $G$  est donné par les rapports suivants :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad (5-14)$$

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12}) / (4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})) \quad (5-15)$$

Le module de compression  $B$  et le module de cisaillement  $G$  qui caractérisent le comportement mécanique de la phase polycristalline de matériaux peuvent être calculés à partir les constantes élastiques de la phase monocristalline en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [11-13] :

$$B = (B_V + B_R) / 2 \quad (5-16)$$

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad (5-17)$$

Le module de Young  $E$ , le rapport de Poisson  $\sigma$  et les coefficients de Lamé  $(\mu, \lambda)$  peuvent être dérivés à partir des modules  $B$  et  $G$  par les relations suivantes :

$$E = 9BG / (3B + G), \quad \sigma = (3B - 2G) / (2(3B + G)) \quad (5-18)$$

$$\mu = E / (2(1 + \sigma)), \quad \lambda = \sigma E / (2(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)) \quad (5-19)$$

Nos valeurs calculées des modules élastiques mentionnés ci-dessus pour les matériaux considérés sont indiquées dans le Tableau 5.3 et nous permettons de tirer les conclusions suivantes :

(a) D'après les Tableaux 4.1 et 5.3, on constate le bon accord entre les valeurs du module de compression calculées à partir des constantes élastiques et celles obtenues à partir des équations

d'états (EOS) pour chaque composé étudié. Cette bonne concordance entre les résultats obtenus par deux différentes méthodes montre que nos modules élastiques calculés sont fiables.

(b) Le module de Young  $E$ , défini par le rapport de la contrainte linéaire à la déformation linéaire, donne des informations sur la rigidité des matériaux. Les valeurs relativement faibles des modules de Young des hydrures examinés suggèrent que ces matériaux montrent une assez faible rigidité.

**Tableau 5.3 :** Modules d'élasticité isotropes ( $B$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\sigma$ , en GPA), vitesses d'ondes acoustiques longitudinale, transversale et moyenne ( $V_l$ ,  $V_t$  et  $V_m$ , en m/s), rapport de Pugh ( $B/G$ ), indices d'anisotropie ( $A_G$  et  $A^U$ ), coefficients de Lamé ( $\mu$ ,  $\lambda$ ) et température de Debye ( $\theta_D$ , en K) pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), calculés en utilisant la GGA08, la GGA96 et la LDA à 0 GPa.

	$Mg_2RuH_6$	$Ca_2RuH_6$	$Sr_2RuH_6$	$Ba_2RuH_6$
$G$	53.84 <sup>a</sup> , 49.52 <sup>b</sup> , 55.83 <sup>c</sup>	44.48 <sup>a</sup> , 41.77 <sup>b</sup> , 46.93 <sup>c</sup>	34.81 <sup>a</sup> , 32.36 <sup>b</sup> , 36.80 <sup>c</sup>	22.61 <sup>a</sup> , 21.87 <sup>b</sup> , 23.54 <sup>c</sup>
$G_V$	53.84 <sup>a</sup> , 49.55 <sup>b</sup> , 55.83 <sup>c</sup>	44.71 <sup>a</sup> , 42.12 <sup>b</sup> , 47.13 <sup>c</sup>	35.19 <sup>a</sup> , 32.87 <sup>b</sup> , 37.03 <sup>c</sup>	23.10 <sup>a</sup> , 22.49 <sup>b</sup> , 24.03 <sup>c</sup>
$G_R$	53.84 <sup>a</sup> , 49.49 <sup>b</sup> , 55.83 <sup>c</sup>	44.25 <sup>a</sup> , 41.42 <sup>b</sup> , 46.73 <sup>c</sup>	34.44 <sup>a</sup> , 31.85 <sup>b</sup> , 36.57 <sup>c</sup>	22.11 <sup>a</sup> , 21.25 <sup>b</sup> , 23.06 <sup>c</sup>
$B$	77.77 <sup>a</sup> , 66.79 <sup>b</sup> , 79.63 <sup>c</sup>	59.27 <sup>a</sup> , 56.24 <sup>b</sup> , 63.73 <sup>c</sup>	50.95 <sup>a</sup> , 48.32 <sup>b</sup> , 55.77 <sup>c</sup>	44.44 <sup>a</sup> , 41.30 <sup>b</sup> , 47.82 <sup>c</sup>
$A_G$	0.000 <sup>a</sup> , 0.001 <sup>b</sup> , 0.000 <sup>c</sup>	0.005 <sup>a</sup> , 0.008 <sup>b</sup> , 0.005 <sup>c</sup>	1.084 <sup>a</sup> , 1.572 <sup>b</sup> , 0.638 <sup>c</sup>	2.184 <sup>a</sup> , 0.920 <sup>b</sup> , 2.071 <sup>c</sup>
$A^U$	0.000 <sup>a</sup> , 0.006 <sup>b</sup> , 0.001 <sup>c</sup>	0.053 <sup>a</sup> , 0.084 <sup>b</sup> , 0.048 <sup>c</sup>	0.110 <sup>a</sup> , 0.160 <sup>b</sup> , 0.064 <sup>c</sup>	0.011 <sup>a</sup> , 0.016 <sup>b</sup> , 0.006 <sup>c</sup>
$B/G$	1.444 <sup>a</sup> , 1.349 <sup>b</sup> , 1.426 <sup>c</sup>	1.333 <sup>a</sup> , 1.346 <sup>b</sup> , 1.358 <sup>c</sup>	1.464 <sup>a</sup> , 1.493 <sup>b</sup> , 1.516 <sup>c</sup>	1.966 <sup>a</sup> , 1.888 <sup>b</sup> , 2.031 <sup>c</sup>
$E$	131.2 <sup>a</sup> , 119.1 <sup>b</sup> , 135.83 <sup>c</sup>	106.7 <sup>a</sup> , 100.4 <sup>b</sup> , 113.0 <sup>c</sup>	85.07 <sup>a</sup> , 79.37 <sup>b</sup> , 90.50 <sup>c</sup>	57.98 <sup>a</sup> , 55.76 <sup>b</sup> , 60.68 <sup>c</sup>
$\sigma$	0.219 <sup>a</sup> , 0.203 <sup>b</sup> , 0.213 <sup>c</sup>	0.200 <sup>a</sup> , 0.202 <sup>b</sup> , 0.204 <sup>c</sup>	0.222 <sup>a</sup> , 0.226 <sup>b</sup> , 0.230 <sup>c</sup>	0.283 <sup>a</sup> , 0.275 <sup>b</sup> , 0.289 <sup>c</sup>
$\lambda$	41.88 <sup>a</sup> , 33.78 <sup>b</sup> , 42.33 <sup>c</sup>	29.62 <sup>a</sup> , 28.39 <sup>b</sup> , 32.43 <sup>c</sup>	27.74 <sup>a</sup> , 26.74 <sup>b</sup> , 31.24 <sup>c</sup>	29.37 <sup>a</sup> , 26.72 <sup>b</sup> , 32.12 <sup>c</sup>
$\mu$	53.84 <sup>a</sup> , 49.52 <sup>b</sup> , 55.83 <sup>c</sup>	44.48 <sup>a</sup> , 41.77 <sup>b</sup> , 46.93 <sup>c</sup>	34.81 <sup>a</sup> , 32.36 <sup>b</sup> , 36.80 <sup>c</sup>	22.61 <sup>a</sup> , 21.87 <sup>b</sup> , 23.54 <sup>c</sup>
$V_l$	6503 <sup>a</sup> , 6198 <sup>b</sup> , 6524 <sup>c</sup>	5919 <sup>a</sup> , 5852 <sup>b</sup> , 6008 <sup>c</sup>	4703 <sup>a</sup> , 4646 <sup>b</sup> , 4814 <sup>c</sup>	3853 <sup>a</sup> , 3822 <sup>b</sup> , 3900 <sup>c</sup>
$V_t$	3902 <sup>a</sup> , 3785 <sup>b</sup> , 3928 <sup>c</sup>	3625 <sup>a</sup> , 3575 <sup>b</sup> , 3663 <sup>c</sup>	2812 <sup>a</sup> , 2763 <sup>b</sup> , 2852 <sup>c</sup>	2121 <sup>a</sup> , 2130 <sup>b</sup> , 2126 <sup>c</sup>
$V_m$	4317 <sup>a</sup> , 4179 <sup>b</sup> , 4343 <sup>c</sup>	4002 <sup>a</sup> , 3947 <sup>b</sup> , 4045 <sup>c</sup>	3112 <sup>a</sup> , 3060 <sup>b</sup> , 3159 <sup>c</sup>	2364 <sup>a</sup> , 2371 <sup>b</sup> , 2371 <sup>c</sup>
$\theta_D$	639 <sup>a</sup> , 614 <sup>b</sup> , 648 <sup>c</sup>	549 <sup>a</sup> , 535 <sup>b</sup> , 561 <sup>c</sup>	407 <sup>a</sup> , 395 <sup>b</sup> , 416 <sup>c</sup>	292 <sup>a</sup> , 289 <sup>b</sup> , 296 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Présent travail utilisant GGA08, <sup>b</sup> Présent travail utilisant GGA96, <sup>c</sup> Présent travail utilisant LDA

(c) Le coefficient de Poisson  $\sigma$ , qui mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre  $-1$  et  $0.5$ , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne se change pas. Pour les systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du  $\sigma$  est habituellement près de  $0.25$  [16]. Pour les matériaux covalents  $\sigma$  est petit ( $\sigma = 0.1$ ), tandis que pour les matériaux métalliques  $\sigma = 0.33$  [17]. Les valeurs de  $\sigma$  calculées pour les trois matériaux  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$  et  $Sr_2RuH_6$  sont inférieures à  $0.25$ , ce qui montre que les liaisons chimiques ne sont pas purement ioniques et indique ainsi la présence de la liaison covalente ; une mixture covalente-ionique-métallique caractérise le comportement des liaisons dans ces trois matériaux, La valeur de  $\sigma$  calculées pour le matériau  $Ba_2RuH_6$  est proche de  $0.25$ , ce qui suggère que les liaisons chimiques sont purement ioniques dans ce matériau. On remarque aussi dans le Tableau 5.3 que  $\sigma(Ca_2RuH_6) < \sigma(Mg_2RuH_6) < \sigma(Sr_2RuH_6) < \sigma(Ba_2RuH_6)$ . Le coefficient de Poisson se rapproche graduellement de  $0.25$  quand  $A$  du composé  $A_2RuH_6$  est substitué selon la séquence suivante :  $Ca \rightarrow Mg \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ , indiquant que l'ionicité augmente de  $Ca_2RuH_6$  à  $Mg_2RuH_6$  à  $Sr_2RuH_6$  à  $Ba_2RuH_6$ . Les petites valeurs de  $\sigma$  indiquent la stabilité mécanique de ces matériaux.

(d) Le comportement fragile/malléable est l'un des caractéristiques mécaniques importantes des matériaux, qui est lié étroitement à leurs capacités compressive réversibles de déformation et de rupture [18]. Une relation empirique proposée par Pugh [19] est largement utilisée pour prédire le caractère fragile/malléable des solides. Selon le critère de Pugh, le matériau se comporte comme malléable lorsque le rapport  $B/G$  est supérieur à  $1.75$  ( $B/G > 1.75$ ) ; sinon, le matériau se comporte comme fragile. Les valeurs obtenues du rapport  $B/G$  de Pugh pour  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$  et  $Sr_2RuH_6$  sont inférieures à la valeur critique de  $1.75$ , ce qui suggère que ces composés sont classés comme des matériaux fragiles. Le matériau fragile ne résiste pas aux grands chocs thermiques, car il ne peut pas efficacement dissiper la contrainte thermique par la déformation plastique ; ses propriétés mécaniques diminuent rapidement avec la température. Le rapport  $B/G$  de Pugh pour  $Ba_2RuH_6$  est supérieur à la valeur critique de  $1.75$ , ce qui suggère que ce composé est classé comme un matériau ductile. Le matériau ductile est résistant aux chocs thermiques ; ses propriétés mécaniques diminuent lentement avec la température.

### 5.3.5 Vitesses d'ondes acoustiques isotropes et température de Debye

Les modules élastiques isotropes obtenus, tels que le module de compression  $B$  et le module de cisaillement  $G$  peuvent être utilisés pour l'estimation semi-empirique d'un certain nombre de paramètres physiques importants de la phase polycristalline des matériaux. Par exemple, les vitesses d'ondes sonores transversales  $v_t$  et longitudinales  $v_l$  pour les matériaux polycristallins peuvent être calculées à partir des modules élastiques  $B$  et  $G$  via les relations connues suivantes :

$$V_l = \sqrt{(3B + 4G)/3\rho} \quad (5-20)$$

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (5-21)$$

Ici,  $\rho$  est la masse volumique du matériau. La vitesse moyenne d'onde sonore  $v_m$  est calculée à partir des vitesses  $v_t$  et  $v_l$  par la formule suivante :

$$v_m = [(2/v_t^3 + 1/v_l^3)/3]^{-1/3} \quad (5-22)$$

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre fondamental important étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques, telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. La température de Debye  $\theta_D$  est estimée à partir de la vitesse  $V_m$  en utilisant l'expression [20] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} V_m \quad (5-23)$$

Ici,  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $M$  est la masse des  $n$  atomes contenus dans la maille élémentaire. Les valeurs obtenues des paramètres mentionnés ci-dessus sont données dans le Tableau 5.3. On note que ces valeurs reproduisent la tendance attendue de la variation de la vitesse d'onde sonore et la température de Debye en allant selon l'ordre suivant :  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ca}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Sr}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Cette tendance est attendue parce que la rigidité diminue dans le même ordre.

### 5.3.6 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique des cristaux a une implication importante dans l'ingénierie des matériaux, car elle est fortement corrélée avec la possibilité d'induire des microfissures dans les



matériaux [21]. Des recherches récentes [22] ont montré que l'anisotropie élastique a une influence significative sur la texture précurseur dans les alliages à l'échelle nanométrique. Ainsi, il devient nécessaire et important d'estimer l'anisotropie élastique des matériaux pour une meilleure compréhension de leurs propriétés et pour trouver des mécanismes qui aident à améliorer leur durabilité et leur résistivité aux microfissures. Par conséquent, de nombreuses approches sont développées pour évaluer l'anisotropie élastique dans le solide. Quatre indices différents sont utilisés dans le présent travail pour explorer l'anisotropie élastique des hydrures  $A_2RuH_6$ .

(1) Les facteurs d'anisotropie  $A_E$  présenté par Every [23] et  $A_Z$  introduit par Zener [24] sont donnés par les expressions suivantes :

$$A_E = (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) / (C_{11} - C_{44}) \quad (5-24)$$

$$A_Z = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (5-25)$$

Ces facteurs sont généralement utilisés pour évaluer l'anisotropie élastique des cristaux cubiques. Pour un matériau complètement isotrope,  $A_E$  est égal à zéro et  $A_Z$  est égal à un et tout écart du  $A_E$  de zéro et de  $A_Z$  de un est une indication de la présence d'une anisotropie élastique. La magnitude de l'écart est une mesure du degré de l'anisotropie élastique possédée par le cristal considéré. Les valeurs calculées des facteurs  $A_E$  et  $A_Z$  pour les hydrures étudiés sont donnés dans le Tableau 5.1. Il est évident que  $Mg_2RuH_6$  est élastiquement isotrope, tandis que les autres matériaux étudiés possèdent un certain degré d'anisotropie élastique. A partir des données du Tableau 5.1, on peut observer que le degré d'anisotropie élastique augmente en allant selon l'ordre suivant :  $Mg_2RuH_6 \rightarrow Ca_2RuH_6 \rightarrow Sr_2RuH_6 \rightarrow Ba_2RuH_6$ . Le facteur  $A_Z$  est inférieur à un, ce qui suggère que ces matériaux sont plus rigides le long de la direction cristallographique [100] [25].

(2) Le facteur d'anisotropie en cisaillement  $A_G$  est utilisé pour caractériser l'anisotropie élastique dans le solide. Il mesure l'anisotropie élastique en cisaillement et il est défini comme suit :

$$A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \quad (5-26)$$

Pour les cristaux isotropes,  $A_G$  est nul. Les facteurs d'anisotropie en cisaillement des matériaux étudiés sont répertoriés dans le Tableau 5.3. Ces matériaux présentent une faible anisotropie

élastique en cisaillement et le degré d'anisotropie augmente selon l'ordre croissant du paramètre de maille;  $Mg_2RuH_6 \rightarrow Ca_2RuH_6 \rightarrow Sr_2RuH_6 \rightarrow Ba_2RuH_6$ .

(3) L'indice universel  $A^U$  est défini comme suit [26] :

$$A^U = 5G_V / G_R + B_V / (B_R - 6) \quad (5-27)$$

Cet indice est une mesure quantitative de l'anisotropie élastique de la compression et du cisaillement. Pour un cristal isotrope,  $A^U$  est égale à zéro et l'écart de  $A^U$  de zéro définit l'ampleur de l'anisotropie élastique. Les valeurs calculées de  $A^U$  pour les matériaux considérés sont représentés dans le Tableau 5.3. Les valeurs obtenues indiquent une anisotropie élastique croissante en allant selon l'ordre suivant :  $Mg_2RuH_6 \rightarrow Ca_2RuH_6 \rightarrow Sr_2RuH_6 \rightarrow Ba_2RuH_6$ . Le premier composé de la série  $A_2RuH_6$ , à savoir  $Mg_2RuH_6$  est élastiquement isotrope tandis que le dernier composé de la série, à savoir  $Ba_2RuH_6$  montre une anisotropie élastique notable.

(4) La représentation en trois dimensions (3D) de la surface représentant de la variation d'un module élastique avec les directions cristallographiques, elle est une méthode très efficace pour la visualisation de l'anisotropie élastique d'un cristal. Dans un cristal isotrope, cette surface fermée a une forme sphérique. Toute déviation de la forme sphérique de cette surface indique la présence de l'anisotropie élastique et son amplitude est mesurée par le degré de la déviation de la forme sphérique de cette surface. Pour un cristal cubique, la dépendance du module de Young de la direction cristallographique est donnée par l'expression suivante [27] :

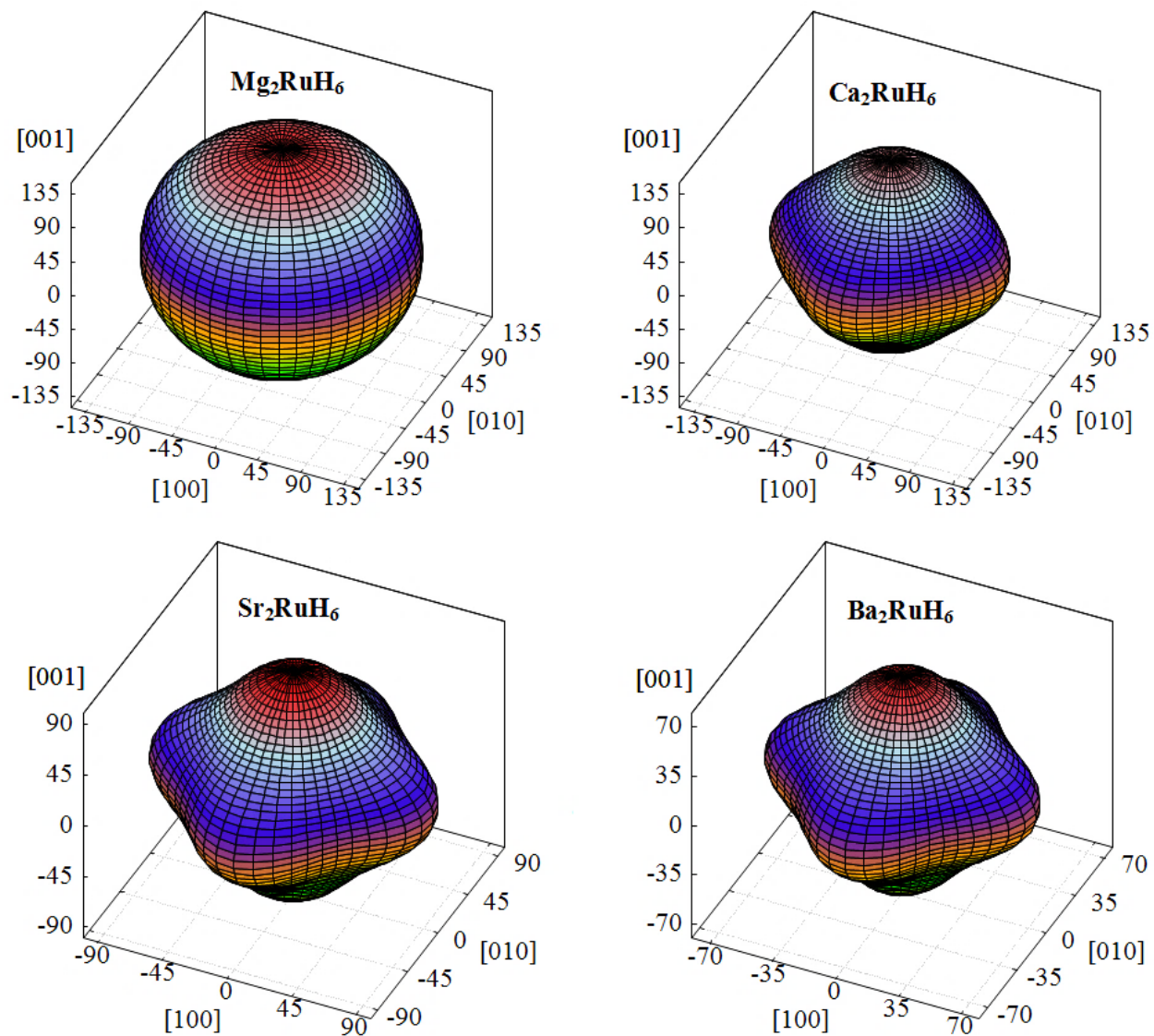
$$1/E = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 0.5S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) \quad (5-28)$$

Les  $S_{ij}$  sont les constantes élastiques de complaisance et  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$  sont les cosinus directeurs par rapport aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , respectivement. L'équation ci-dessus détermine la surface fermée en trois dimensions et la distance entre l'origine du système de coordonnées et la surface est égale à la valeur du module de Young dans une direction donnée. Les Figures 5.1 et 5.2 illustrent les représentations en 3D de la surface du module de Young par rapport aux directions cristallographiques et les sections transversales de cette surface fermée dans les plans  $ab$  et  $ac$ , respectivement, pour les cristaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). D'après la Figure 5.1, on observe que la représentation en 3D du module de Young de  $Mg_2RuH_6$  montre une forme sphérique, ce qui indique que ce composé est élastiquement isotrope, ce qui est concordant avec les résultats obtenus en utilisant d'autres indices pour évaluer l'anisotropie élastique. Les modules de Young des

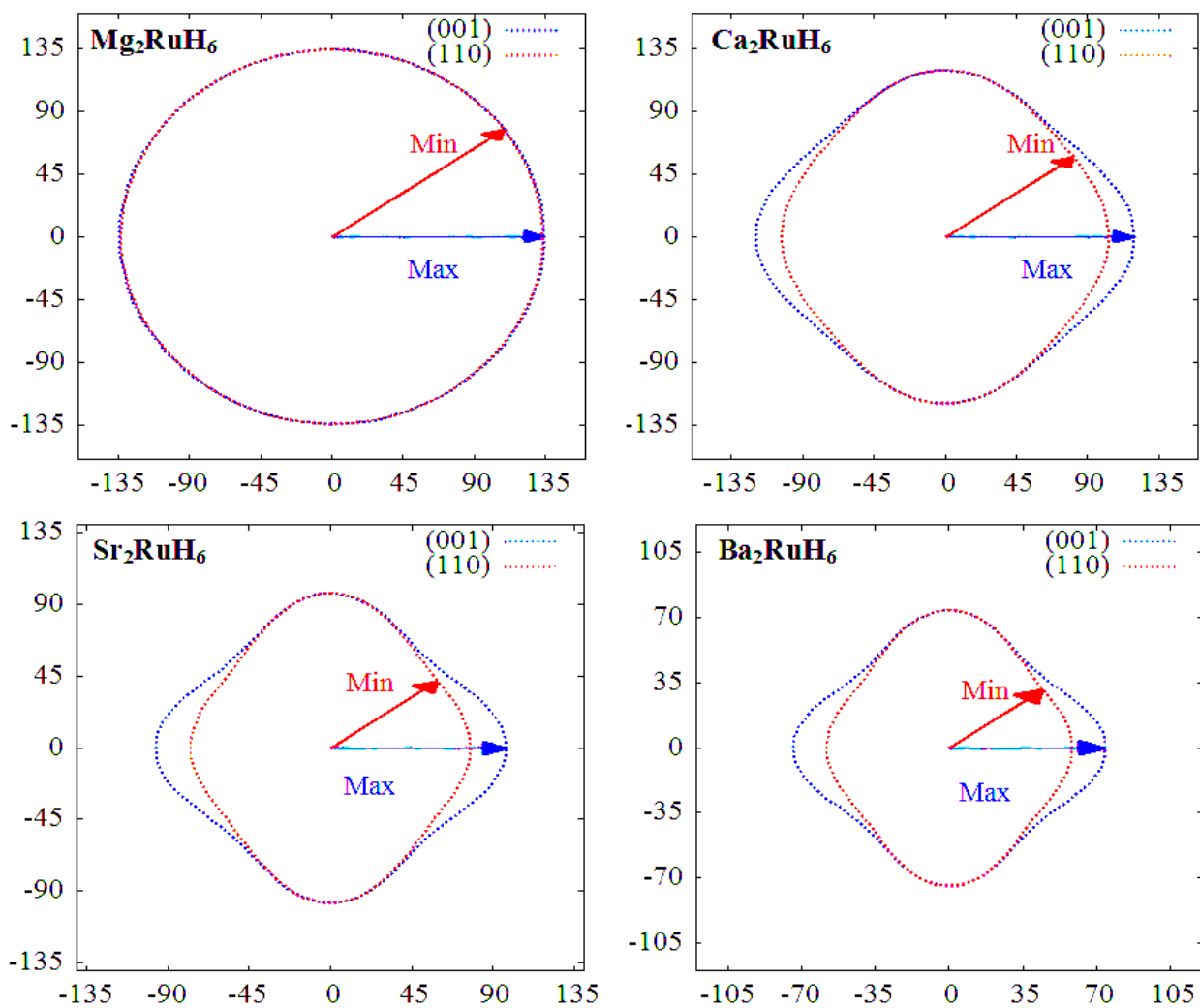
hydrures  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  montrent une anisotropie notable; la forme de la surface en 3D dévie de la forme sphérique et le degré de cette déviation augmente en allant selon la séquence suivante:  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Sr}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . D'après la Figure 5.2, on observe que la valeur la plus élevée du module de Young  $E_{max}$  est le long des directions cristallographiques [100], [010] et [001] et la valeur minimale  $E_{min}$  est le long de la direction cristallographique [111]. Les valeurs minimales  $E_{min}$  et maximales  $E_{max}$  du module de Young pour les matériaux considérés sont données dans le Tableau 5.4. Pour un matériau isotrope, le rapport  $E_{min} / E_{max}$  doit être égale à un et le degré d'anisotropie élastique par conséquent se mesure par l'écart de ce rapport de un. D'après le Tableau 5.4, on constate que le matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$  est élastiquement isotrope et le degré de l'anisotropie élastique augmente lorsque l'atome alcalino-terreux  $A$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) de la série  $A_2\text{RuH}_6$  est substitué selon la séquence suivante :  $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ .

**Tableau 5.4 :** Valeurs maximale ( $E_{max}$ ) et minimale ( $E_{min}$ ), respectivement, du module de Young pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ );  $E_{max}$  est le long de la direction [100] et  $E_{min}$  est le long de la direction [111].

Système	$E_{max}$ ([100])	$E_{min}$ ([111])	$E_{min} / E_{max}$
$\text{Mg}_2\text{RuH}_6$	134.42	132.95	0.99
$\text{Ca}_2\text{RuH}_6$	119.58	99.01	0.83
$\text{Sr}_2\text{RuH}_6$	97.08	72.66	0.75
$\text{Ba}_2\text{RuH}_6$	74.16	54.48	0.74



**Figure 5.1** : Représentation en 3D de la surface du module de Young ( $E$ , en GPa) selon les directions cristallographiques [100], [010], [001] et [111] pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).



**Figure 5.2 :** Projection de la surface du module de Young ( $E$ , en GPa) sur les plans  $ab$   $\{(001)\}$  et  $bc$   $\{(110)\}$  pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

### 5.4 Effet de la pression sur les propriétés élastiques

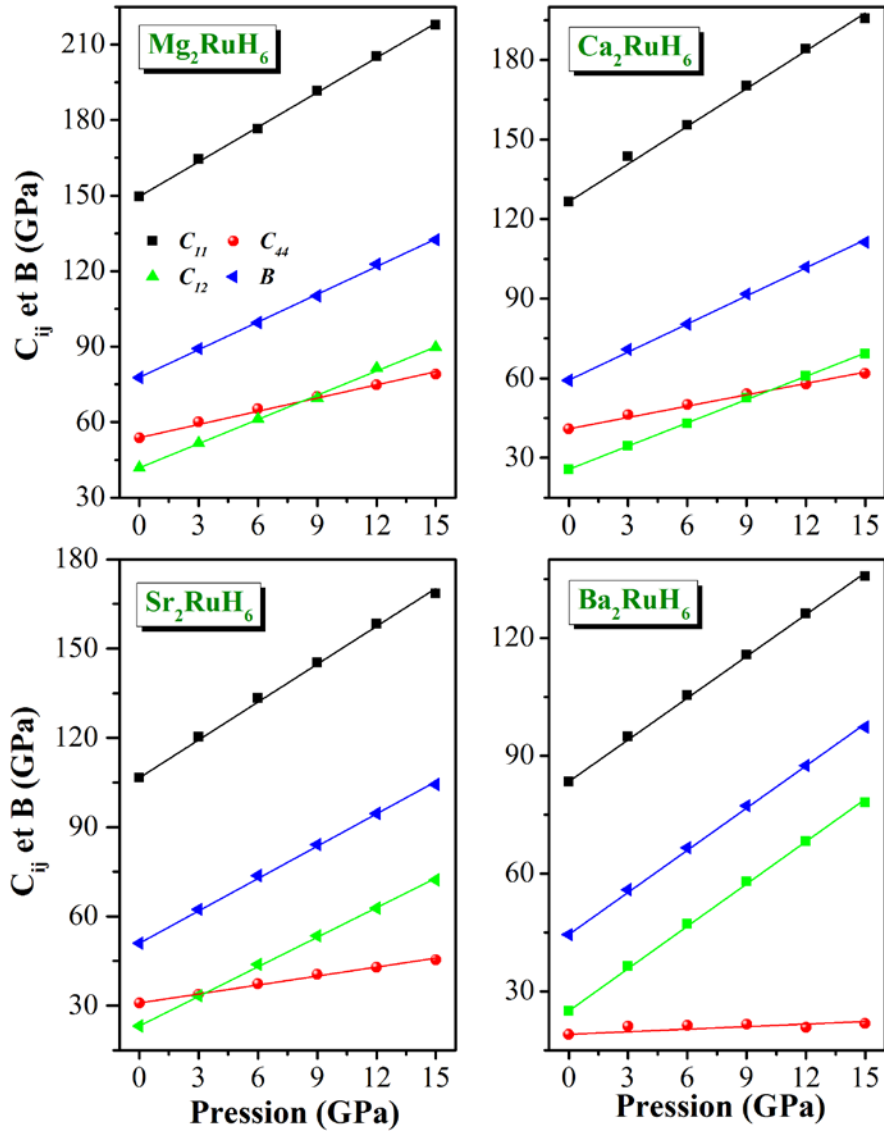
Afin d'analyser l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés élastiques des matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  monocristallins et polycristallins, nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les modules isotropes d'élasticité, les vitesses d'ondes élastiques isotropes et anisotropes, la stabilité mécanique et la température de Debye pour une plage de pression de 0 GPa à 12 GPa avec un pas de 3 GPa.

#### 5.4.1 Effet de la pression sur les $C_{ij}$

La Figure 5.3 représente la variation des trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ainsi que le module de compression  $B$  en fonction de la pression des matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Ces constantes élastiques affichent en générale un comportement quasi-linéaire. Les lignes continues dans la Figure 5.3 sont obtenues par l'ajustement des valeurs calculées par une expression linéaire ( $X = aP + b$ ;  $X$  est le module élastique et  $P$  est la pression). Il est remarqué que  $C_{11}$  augmente plus rapidement avec la pression comparativement à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

**Tableau 5.5 :** Variations des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression  $B$  en fonction de la pression hydrostatique ( $P$ ) des matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ).

	$\text{Mg}_2\text{RuH}_6$	$\text{Ca}_2\text{RuH}_6$	$\text{Sr}_2\text{RuH}_6$	$\text{Ba}_2\text{RuH}_6$
$C_{ij}(P)$	$C_{11} = 149.63 + 4.591P$	$C_{11} = 126.49 + 4.740P$	$C_{11} = 106.54 + 4.245P$	$C_{11} = 83.38 + 3.546P$
	$C_{12} = 41.84 + 3.206P$	$C_{12} = 121.46 + 2.601P$	$C_{12} = 101.93 + 3.314P$	$C_{12} = 80.30 + 3.595P$
	$C_{44} = 53.81 + 1.748P$	$C_{44} = 134.27 + 1.426P$	$C_{44} = 112.13 + 1.005P$	$C_{44} = 88.10 + 0.216P$
$B(P)$	$B = 77.77 + 3.667P$	$B = 59.27 + 3.529P$	$B = 50.95 + 3.624P$	$B = 44.44 + 3.579P$



**Figure 5.3 :** Dépendance des constantes élastiques  $C_{ij}$  et du module de compression  $B$  de la pression dans les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ). Les symboles sont les résultats calculés et les lignes continues correspondantes sont les résultats d'un fit linéaire.

### 5.4.2 Effet de la pression sur la stabilité mécanique

La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de la pression pour un tel système exige que les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  réalisent les conditions de stabilité mécanique suivantes :

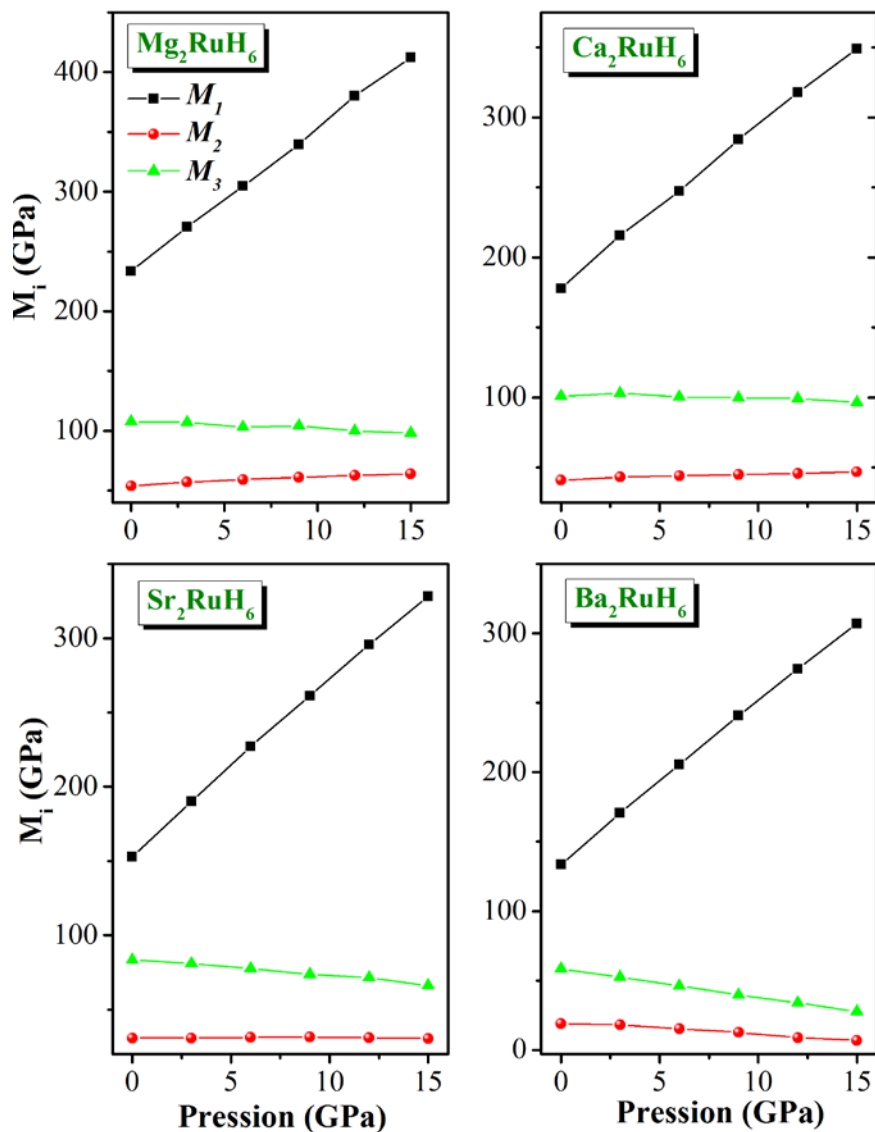
$$M_1 = (C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (5-29)$$

$$M_2 = (C_{44} - P) > 0 \quad (5-30)$$

$$M_3 = (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (5-31)$$

La dépendance des critères généralisés de la stabilité ( $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$ ) de la pression des matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  est montrée sur la Figure 5.4. On remarque que ces quatre composés obéissent aux conditions de stabilité mécanique  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  dans la gamme de pression considérée montrant donc leur stabilité mécanique. On voit sur la Figure 5.4 que les critères  $M_2$  et  $M_3$  présentent un intérêt particulier comparé à  $M_1$  à cause de leur décroissance avec l'augmentation de la pression appliquée. Par conséquent, il est possible qu'à des pressions plus élevées,  $M_2$  et  $M_3$  peuvent devenir négatives ce qui indique une possibilité de l'instabilité mécanique de ces systèmes aux hautes pressions.



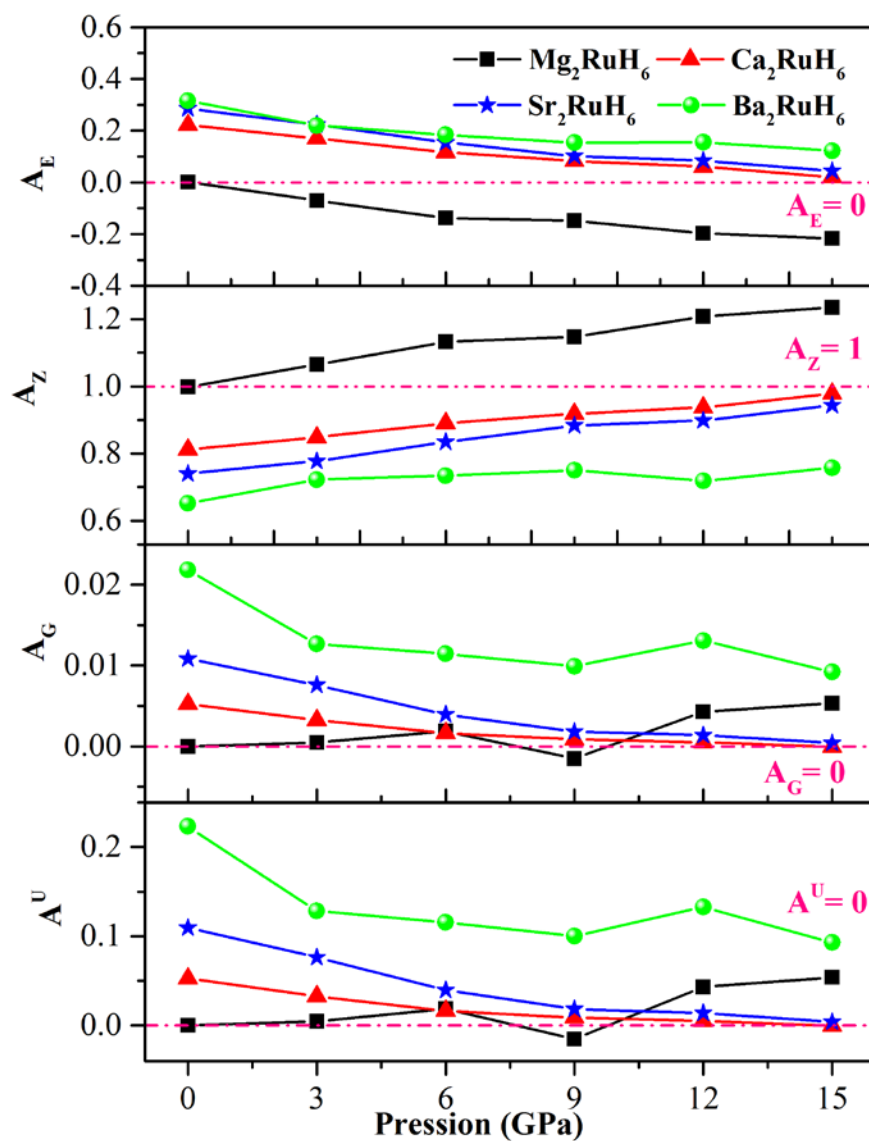


**Figure 5.4** : Evolution des conditions de stabilité mécanique  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  en fonction de la pression hydrostatique pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

### 5.4.3 Effet de la pression sur l'anisotropie élastique

Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique des composés  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , nous avons étudié l'évolution du paramètre de Every  $A_E$ , du coefficient d'anisotropie de Zener  $A_Z$ , de l'indice universel  $A^U$  et du coefficient d'anisotropie en cisaillement  $A_G$  en fonction de la pression. Le comportement de  $A_Z$ ,  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  sous pression de ces composés est illustré sur la Figure 5.4. Les paramètres  $A_Z$ ,  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  présentent pratiquement un comportement similaire en fonction de la pression.

A pression  $P = 0$  GPa, le paramètre  $A_Z$  est égale à 1 et les paramètres  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  prennent la valeur 0, pour le cas de  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$  ce qui indique que ce matériau est isotrope à 0 GPa. L'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance de la valeur du coefficient de Zener  $A_Z$  et une croissance de la valeur des coefficients d'anisotropie  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$ . Ceci indique que la contrainte de la pression peut induire une diminution de l'anisotropie du matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ . Le matériau  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  est anisotrope à 0 GPa. En augmentant la pression, la déviation du paramètre  $A_Z$  par rapport à 1 et des paramètres  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  par rapport à 0 diminue, ce qui indique la diminution de l'anisotropie élastique de ce matériau avec l'augmentation de la pression. A 15 GPa,  $A_Z$  prends la valeur 1 et les paramètres  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  prennent la valeur 0, indiquant que  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  devient isotrope à cette pression. Le matériau  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  a le même comportement que le matériau  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ , sauf qu'il ne devient pas isotrope à 15 GPa ; à 15 GPa,  $A_Z = 0.740$ ,  $A_E = 0.286$ ,  $A^U = 0.10961$ ,  $A_G = 0.01084$ . Par conséquent, il est possible que le matériau peut devenir isotrope à une pression un petit peu supérieur à 15 GPa. D'après la Figure 5.5, Il est évident que le matériau  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  présente un caractère anisotrope prononcé dans la gamme de pression de 0 GPa à 15 GPa.



**Figure 5.5** : Dépendance des coefficients d'anisotropie élastiques  $A_Z$ ,  $A_E$ ,  $A^U$  et  $A_G$  de la pression hydrostatiques dans les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

## RÉFÉRENCES

- [1] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [2] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des solides* (EDP Science, 2002).
- [3] R. C. Bradt, *Key Engineering Materials*. 88 (1993) 165.
- [4] H. J. McSkimin, P. Andreatch Jr., R. N. Thurston, *J. Appl. Phys.* 36, N° 5 (1965) 1624.
- [5] K. Weishaupt, H. Krbecek, M. Pietralla, H. D. Hochheimer, P. Mayr, *Polymer*. 36 (1995) 3267.
- [6] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Zeitschrift fuer Kristallographie [Int. J. Crystallogr.]*. 220 (2005) 567.
- [7] J.P. Perdew, A. Zunger, *Rev. B*. 23 (1981) 5048.
- [8] J.P. Perdew, Kieron Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [9] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 10 (2008) 1.
- [10] D. R. Hamman, M. Schuller, C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [11] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig. 1928.
- [12] A. Reuss, *Z. Angew, Math Mech.* 9 (1929) 49.
- [13] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*. 65 (1952) 350
- [14] M.H. Born, Oxford University Press, New York, NY, 1988.
- [15] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, *Am. Mineral.* 82 (1997) 51.
- [16] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. *Phy. Rev. B*. 79 (2009) 125122.
- [17] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [18] I.R. Shein, S.L. Skornyakov, V.I. Anisimov, A.L. Ivanovskii, *Intermetallics*. 42 (2013) 130.
- [19] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [20] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [21] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [22] P. Lloveras, T. Castan, M. Porta, A. Planes, A. Saxena, *Phys. Rev. Lett.* 100 (165707) (2008) 1.
- [23] A.G. Every, *Phys. Rev. B*. 22 (1980) 1746.

- [24] C. Zener, *Elasticity and anelasticity of metals*, University of Chicago Press, Chicago, IL, (1948)51.
- [25] R.E. Newnham, *Properties of materials; Anisotropy, symmetry, structure*, Oxford University Press, New York, NY, 2005.
- [26] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 1.
- [27] J.F. Nye, *Properties of crystals*, Oxford University Press, New York, NY, 1985.

# CHAPITRE 6

## **PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES**

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bandes électroniques, les densités d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) et la distribution des charges électroniques de valence qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments d'un matériau.

### 6.1 Détails de calculs

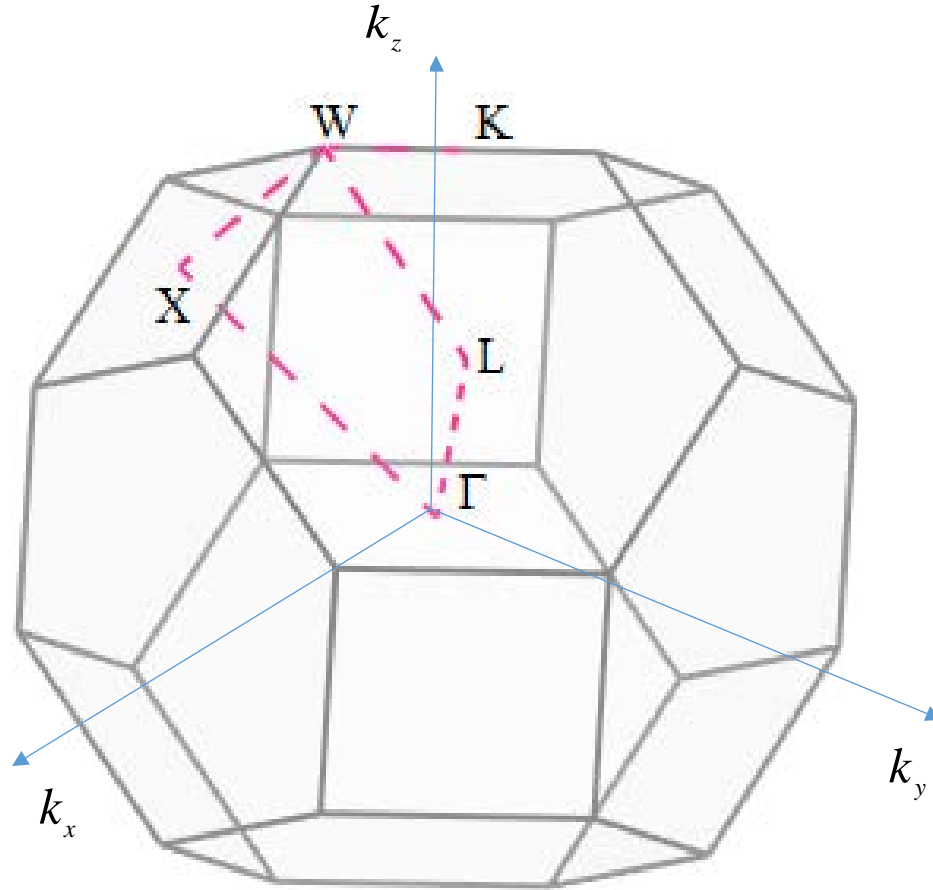
La structure de bandes d'énergie, la densité d'états et la densité de charges des matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  sont étudiées en utilisant le potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Plaha (TB-mBJ : Tran-Blaha modified Becke-Johnson) [1] dans le cadre de l'approche FP-LAPW implémentée dans le code *WIEN2K* [2]. Le potentiel d'échange TB-MBJ [3] a été développé à partir du potentiel d'échange semi-classique proposé par Becke et Johnson [4] pour reproduire la forme exacte du potentiel d'échange effectif des atomes. La fonctionnelle TB-MBJ résultante de la combinaison de l'échange mBJ avec la corrélation de la LDA ou de la GGA, décrit mieux le potentiel d'échange-corrélation que la LDA et la GGA, qui sont bien connus par leur sous-estimation sérieuse du gap fondamental [5-7]. L'approche TB-mBJ est un outil prometteur pour la détermination du gap fondamental pour des grandes familles de semi-conducteurs et d'isolants [8].

Les rayons des sphères Muffin-tin sont pris aussi grands que possible, sans chevauchement des sphères. Les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères Muffin-tin sont développées en harmoniques sphériques jusqu'au  $l_{\text{max}} = 10$ . Le paramètre de coupure  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  (où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon de la sphère Muffin-tin et  $K_{\text{max}}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour l'expansion des fonctions d'ondes en ondes planes dans les régions interstitielles) a été pris égale à 9. Un échantillage  $10 \times 10 \times 10$  de la zone de Brillouin (BZ) a été effectué en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack (MP) [9]. La procédure autocohérente a été poursuivie jusqu'à ce que la différence entre les énergies totales en deux itérations successives soit inférieure à  $10^{-5}$  eV.

### 6.2 Structure de bande et gaps d'énergie à pression nulle

La structure de bandes d'énergie représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont

traitées. Pour les hydrures  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) dont le réseau cristallin de type cubique à faces centrées, le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées sur la Figure 6.1. Cette première zone de Brillouin est distinctive par les points de plus haute symétrie suivants:  $W(1/2, 1/4, 3/4)$ ,  $L(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $X(1/2, 0, 1/2)$  et  $K(3/8, 3/8, 3/4)$ .



**Figure 6.1** : Première zone de Brillouin d'un réseau cristallin cubique à faces centrées.

Après l'optimisation géométrique des structures cristallines des matériaux  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  en adoptant la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA08, la dispersion de bandes d'énergie le long de quelques directions de haute symétrie de la zone de Brillouin (ZB) et les densités d'états correspondantes ont été calculées par la méthode FP-LAPW en utilisant les fonctionnelles GGA08 et TB-mBJ pour la modélisation du potentiel d'échange-



corrélation. La dispersion de bandes d'énergie obtenues pour les matériaux étudiés en utilisant les deux approches GGA08 et TB-mBJ est représentée dans les Figures 6.2, 6.3, 6.4 et 6.5. A partir d'une inspection rapide de ces Figures, certaines caractéristiques générales peuvent être signalées. Tout d'abord, le minimum de la bande de conduction (MiBC) et le maximum de la bande de valence (MaBV) dans l'espace  $k$  ne sont pas au même point dans la  $ZB$ , révélant que les cristaux considérés possèdent un gap indirect. Le maximum de la bande de valence se produit à un point se trouvant sur la direction W-X (plutôt près du point W :  $\sim W$ ) pour les matériaux  $Mg_2RuH_6$  et  $Ca_2RuH_6$ , alors qu'il se trouve au point  $\Gamma$  pour les hydrures  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ . Le minimum de la bande de conduction est situé au point X dans les quatre hydrures considérés. Il est intéressant de mentionner ici qu'il existe une divergence concernant la position du MaBV dans la  $ZB$  dans la littérature scientifique. Cette divergence peut être attribuée aux raisons suivantes : (i) il y a une très faible différence d'énergie entre les points X, W et  $\Gamma$  (voir le Tableau 6.1) d'un côté, et de l'autre côté, (ii) la dispersion des bandes d'énergie est très sensible aux paramètres cristallins et à la méthode de calcul utilisée. Ainsi, les mesures expérimentales de la structure de bande sont nécessaires pour confirmer la nature du gap fondamental. Deuxièmement, les profils généraux de la dispersion des bandes d'énergie électroniques obtenues en utilisant la GGA08 et la TB-mBJ sont qualitativement presque similaires avec une très petite différence de dispersion à certaines régions de la  $ZB$ , mais il y a une différence quantitative entre les valeurs des gaps obtenues par ces deux différentes fonctionnelles. Cette différence est importante et augmente avec l'augmentation du numéro atomique  $Z$  de l'élément  $A$  dans la série  $A_2RuH_6$ . Généralement, la TB-mBJ provoque un déplacement rigide des bandes de conduction vers les énergies les plus élevées par rapport au maximum de la bande de valence. Les gaps fondamentaux calculés en utilisant la TB-mBJ sont approximativement égales à 3.53, 3.11, 2.99 et 2.68 eV pour  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ , respectivement. Les valeurs correspondantes obtenues en utilisant la GGA08 sont 2.84, 2.23, 2.07 et 1.73 eV, respectivement. On peut apprécier les différences quantitatives importantes entre les gaps fondamentaux calculés en utilisant la TB-mBJ et ceux calculés en utilisant la GGA08. Les résultats expérimentaux des gaps des cristaux examinés ne sont pas disponibles pour le moment dans la littérature scientifique pour vérifier l'exactitude de nos résultats, cependant, il est intéressant de noter ce qui suit :

(i) Les caractéristiques générales de la dispersion de bandes électroniques sont qualitativement similaires à celles rapportées dans la littérature scientifique [10, 11, 12-14, 15].

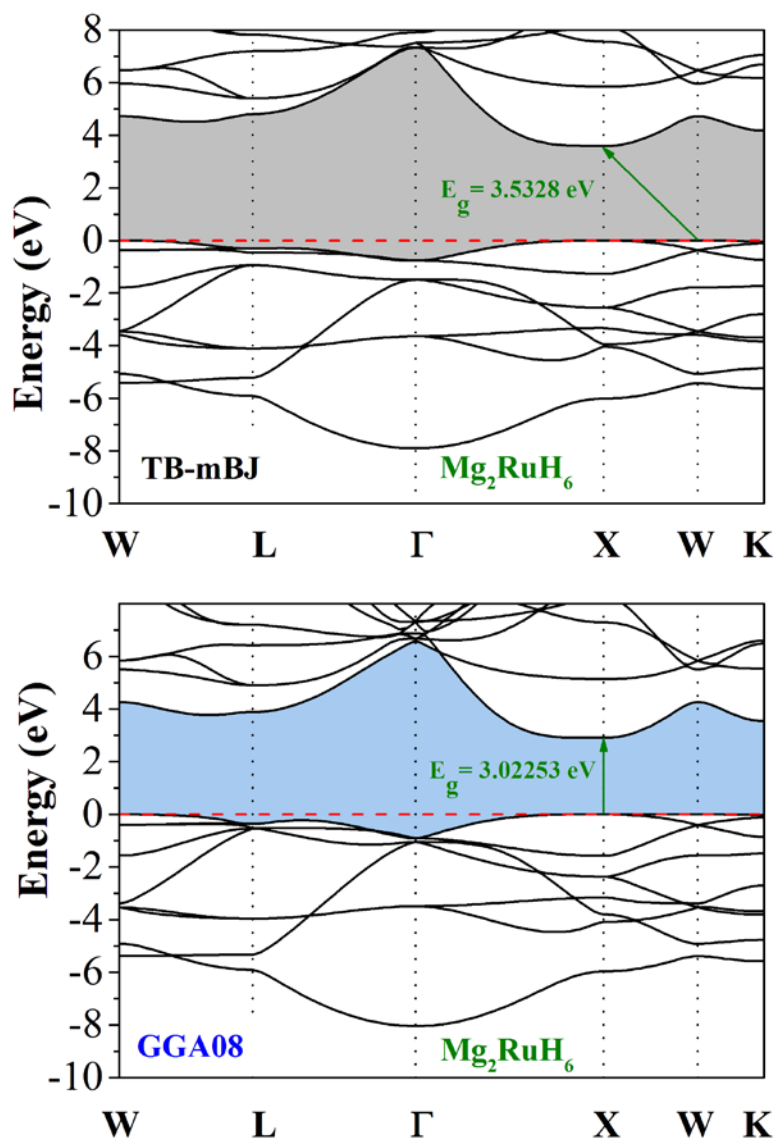
(ii) Le Tableau 6.1 montre que nos gaps fondamentaux calculés par la méthode de premiers principes FP-LAPW en utilisant la GGA08 concordent bien avec les résultats théoriques antérieurs calculés par la méthode FP-LAPW en utilisant la GGA96 et la LDA [12,13]. Ainsi, nos gaps fondamentaux calculés concordent avec ceux obtenus par l'approche des ondes planes augmentées projetées (PAW) en utilisant la GGA96 et la LDA [10, 11,12] et la méthode des ondes planes augmentées (APW) dans sa version non-auto-cohérente en utilisant la méthode  $X\alpha$ -Slater pour traiter le potentiel d'échange (APW - $X\alpha$ -Slater) [14,15].

(iii) Il est bien connu que les gaps fondamentaux calculés par la DFT en utilisant les approximations standards LDA et GGA sont susceptibles d'être d'environ 30-50% plus petit que les valeurs expérimentales [5,16] en raison de l'insuffisance bien connue de la DFT adoptant ces approximations classiques. Par conséquent, les gaps réels des matériaux considérés dans ce travail devraient être plus importants que ceux obtenus en utilisant les approximations standards telles que la GGA08, la GGA96 et la LDA, énumérés dans le Tableau 6.1. En supposant que les gaps réels des hydrures étudiés sont 1.3-1.5 plus grands que ceux calculés en utilisant la GGA08 selon les références [5,16], les gaps d'énergie attendus seront dans les plages de 3.77–4.35 eV, 3.03–3.49 eV, 2.76–3.18 eV et 2.29–2.64 eV pour les matériaux  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ , respectivement. Par conséquent, les gaps d'énergie obtenus en utilisant la TB-mBJ sont dans la gamme des gaps attendus. La conclusion à retenir de ces calculs est que la fonctionnelle TB-mBJ améliore de manière significative les gaps fondamentaux des matériaux  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  comparativement aux gaps calculés en utilisant la fonctionnelle standard GGA08 et que les gaps calculés en utilisant la TB-mBJ pourraient être en accord raisonnable avec les valeurs mesurées non disponible pour le moment. Nous constatons que le gap fondamental diminue de façon monotone avec l'augmentation du numéro atomique  $Z$  de l'élément alcalino-terreux  $A$  dans la série  $A_2RuH_6$  selon la séquence :  $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ . Le gap fondamental diminue avec la diminution de l'électronégativité des ions  $A$  selon l'ordre  $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ . On peut noter que les allures de dispersion de la structure de bande des matériaux  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  sont pratiquement identiques, alors que celle de  $Mg_2RuH_6$  est un peu différent. Par exemple, les neuf bandes de valence se trouvant juste au-

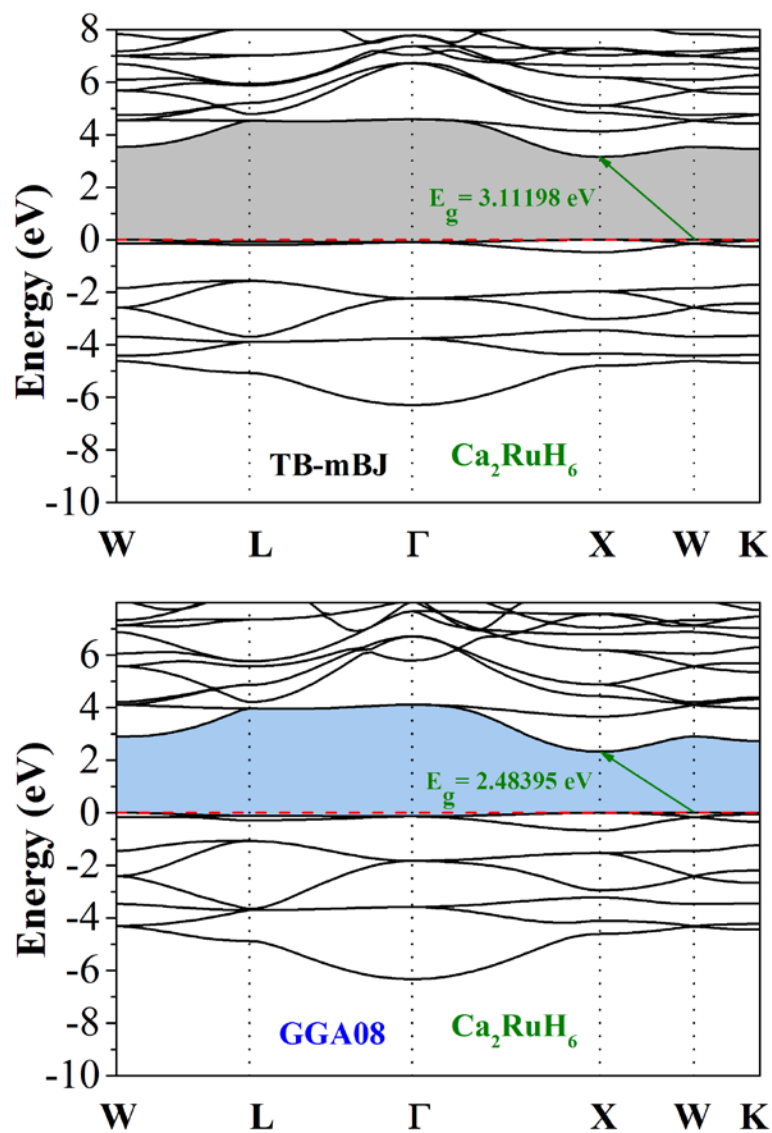
dessous du niveau de Fermi sont en chevauchement dans le composé  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$  (Figure 6.2), alors qu'elles se divisent en quatre petits groupes séparés par des gaps qui augmentent en allant de  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  à  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  à  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  (Figures 6.3, 6.4 et 6.5). On voit sur les Figures 6.2, 6.3, 6.4 et 6.5 qu'il y'a des bandes quasi-plates au sommet des bandes de valence et des bandes relativement dispersives au bas des bandes de conduction (BC), révélant que la masse effective des trous serait plus importante que celle des électrons. Par conséquent, on peut s'attendre que la mobilité des trous soit plus faible que celle des électrons. Cette caractéristique indique que les états  $d - t_{2g} - A$  qui forment le maximum de la bande de valence sont étroitement liés à leurs atomes, ce qui implique que les trous sont moins mobiles. Par conséquent, ces matériaux peuvent posséder une conductivité électrique de type  $n$  et que la conductivité électrique de type  $p$  serait plus faible même si la concentration en accepteurs était plus grande que celle des donneurs.

**Tableau 6.1** : Gaps fondamentaux d'énergie ( $E_g$ , en eV) calculés pour les systèmes  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  en comparaison avec les résultats théoriques disponibles.

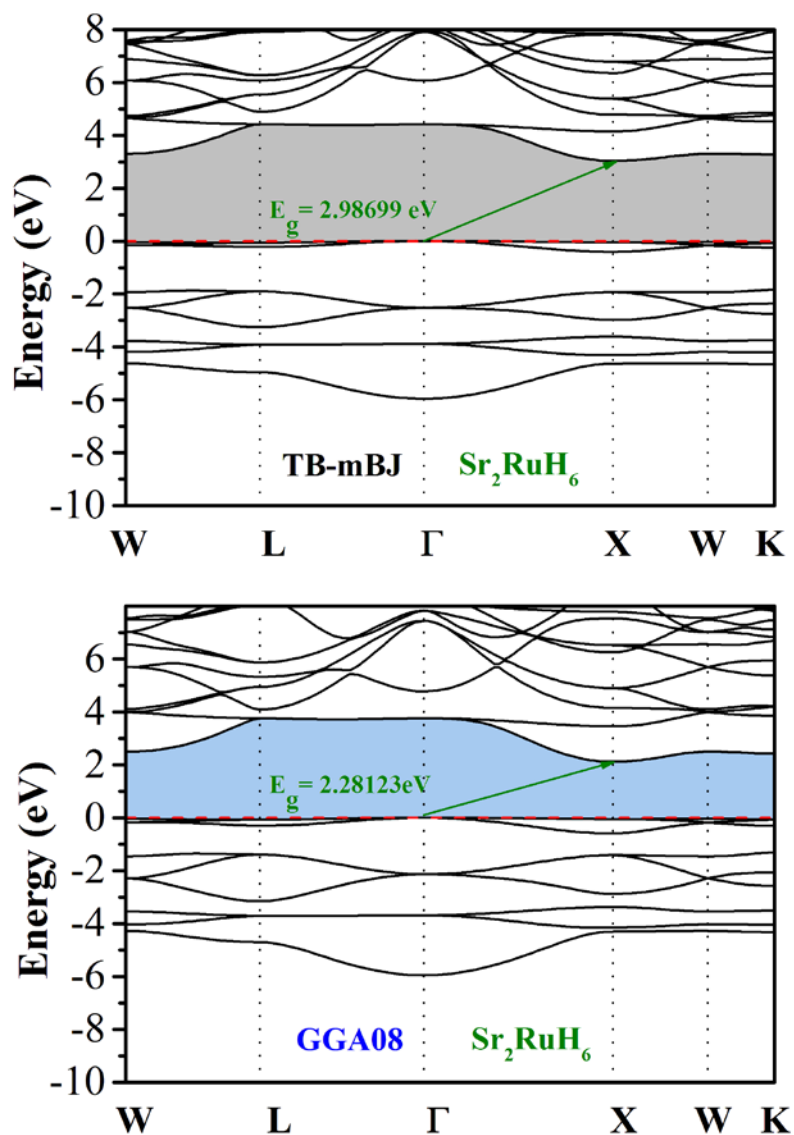
Fonctionnelles (XC)	$Mg_2RuH_6$	$Ca_2RuH_6$	$Sr_2RuH_6$	$Ba_2RuH_6$
GGA08 (PP-PW)	3.02253 (X-X)	2.48395 (W-X)	2.28123 ( $\Gamma$ -X)	1.96177 ( $\Gamma$ -X)
	3.02543 (X-X)	2.49068 (X-X)	2.35211 (X-X)	2.20504 (X-X)
GGA96 (PP-PW)	3.18587 (W-X)	2.6404 (W-X)	2.46510 ( $\Gamma$ -X)	2.14951 ( $\Gamma$ -X)
	3.19104 (W-X)	2.64595 (X-X)	2.51141 (X-X)	2.34573 (X-X)
	3.19124 (X-X)			
LDA (PP-PW)	2.98640 (W-X)	2.43958 (W-X)	2.20191 ( $\Gamma$ -X)	1.88844 ( $\Gamma$ -X)
	2.98879 (W-X)	2.44772 (X-X)	2.29670 (X-X)	2.15032 (X-X)
	2.99270 (X-X)			
TB-mBJ (FP-LAPW)	3.53280 (W-X)	3.11198 (W-X)	2.98699 ( $\Gamma$ -X)	2.67799 ( $\Gamma$ -X)
	3.53282 (W-X)	3.11221 (W-X)	3.05667 (X-X)	2.90190 (X-X)
	3.53308 (X-X)	3.11739 (X-X)		
GGA08 (FP-LAPW)	2.83971 (W-X)	2.23152 (W-X)	2.07001 ( $\Gamma$ -X)	1.72597 ( $\Gamma$ -X)
	2.84126 (W-X)	2.23162 (W-X)	2.14511 (X-X)	1.99353 (X-X)
	2.84089 (X-X)	2.24009 (X-X)		
<b>Des autres calculs</b>				
PAW-GGAPW91[10]	2.92	2.29	2.09	1.69
FP-LAPW-LDA [13]	2.93 (X-X)	2.29 (X-X)	2.06 ( $\Gamma$ -X)	
PAW-LDA [11]	3.02 (X-X)	2.40 (X-X)	2.19 (X-X)	
PAW-GGA96 [12]	3.11 (X-X)	2.69 (X-X)	2.58 (X-X)	2.01 (X-X)
FP-LAPW-GGA96[12]	3.03 (X-X)	2.41 (X-X)	2.22 (X-X)	1.84 (X-X)
APW X $\alpha$ -Slater [15]	3.51 ( $\sim\Gamma$ -X)	2.84( $\sim\Gamma$ -X)	3.27 ( $\sim\Gamma$ -X)	
APW X $\alpha$ -Slater [14]		2.2		



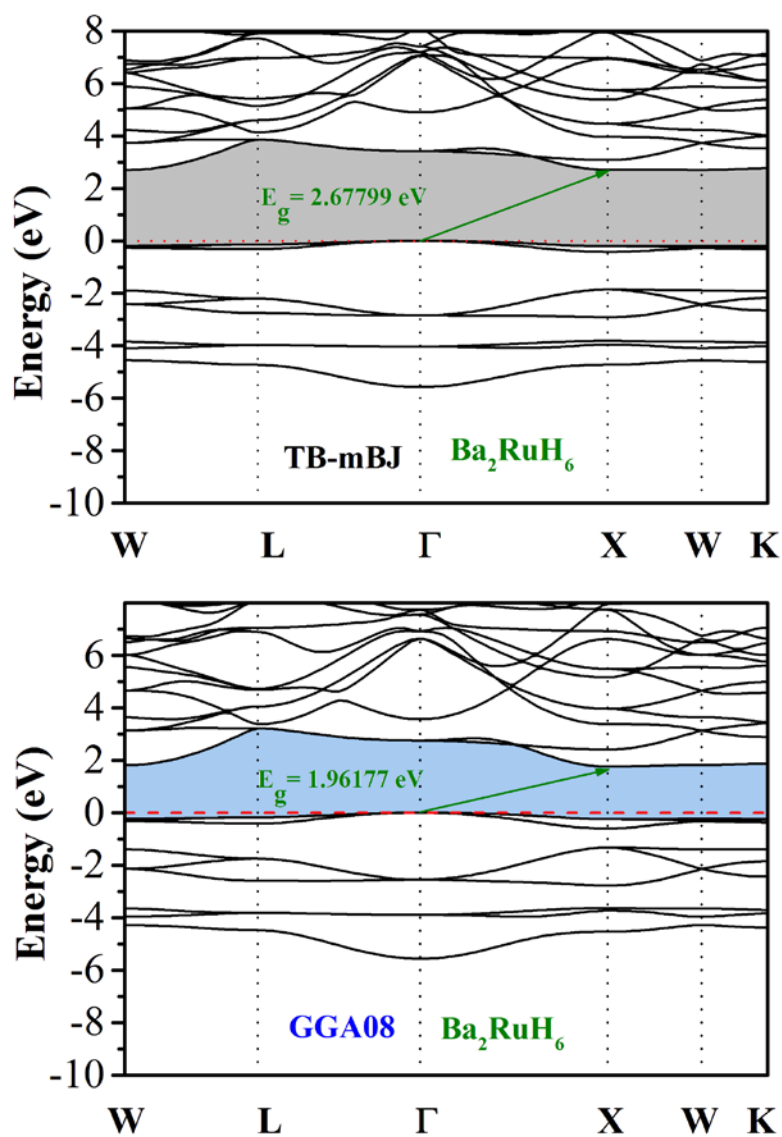
**Figure 6.2 :** Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la ZB, calculée par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-mBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi.



**Figure 6.3 :** Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la ZB, calculée par la méthode FP-LAPW, en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-MBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi.



**Figure 6. 4 :** Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la ZB, calculée par la méthode FP-LAPW, en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-MBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi.



**Figure 6. 5 :** Dispersion de bandes d'énergie du matériau  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  le long des lignes de haute symétrie dans la ZB, calculée par la méthode FP-LAPW, en utilisant les deux fonctionnelles : la GGA08 et la TB-MBJ. Le niveau zéro correspond au niveau de Fermi.



### 6.3 Densité d'états électroniques

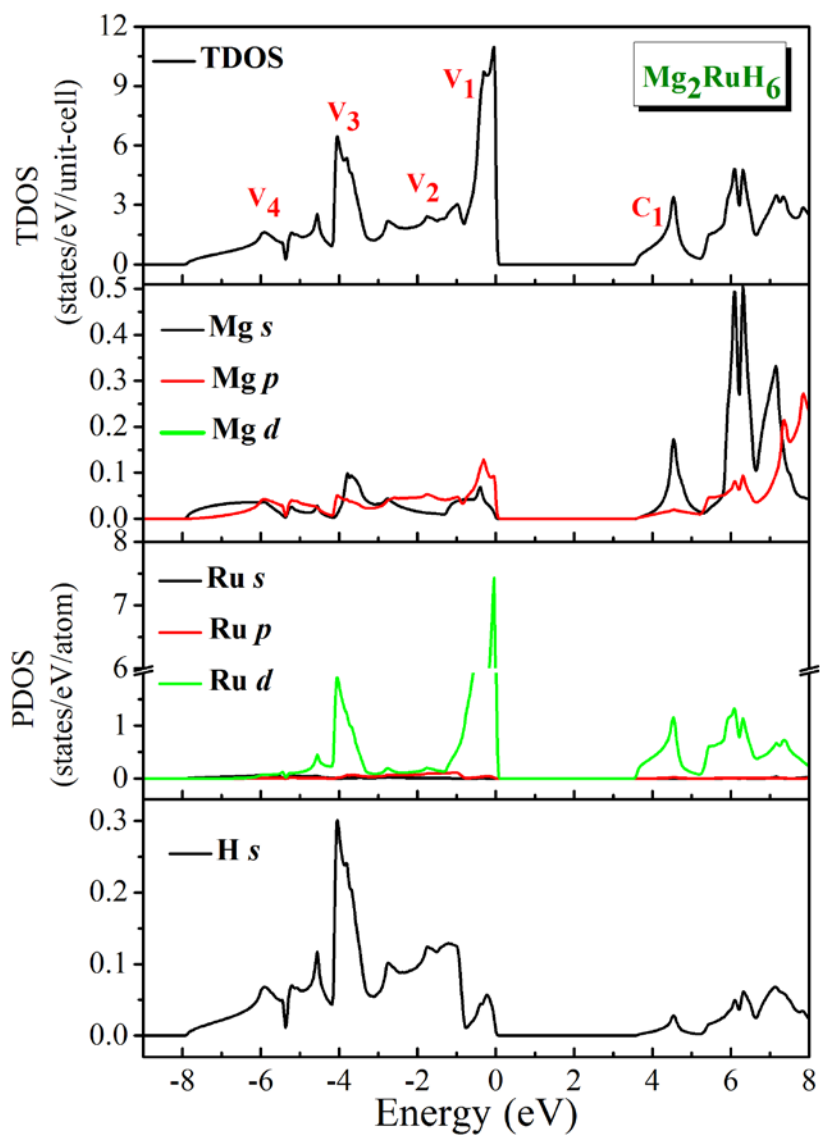
La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, elle nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant des orbitales de chaque région énergétique.

Afin d'identifier le caractère angulaire des états électroniques qui composent les bandes d'énergie des hydrures examinés dans le présent travail, les diagrammes des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) sont calculés et représentés sur les Figures 6.6, 6.7, 6.8 et 6.9. Dans les semi-conducteurs, il est fréquent de classer les matériaux en fonction de l'origine du maximum de la bande de valence, donc il y a des matériaux de type *s*, *p* ou *d*. Comme il est montré sur les Figures 6.6, 6.7, 6.8 et 6.9, la contribution dominante au maximum de la bande de valence provient des électrons  $d - t_{2g}$  des atomes Ru, donc les hydrures examinés peuvent être classés comme des hydrures de type *d*. Les Figures 6.6, 6.7, 6.8 et 6.9 montrent que les bandes de valence situées au-dessous du niveau de Fermi dans la gamme d'énergie allant d'environ -8 eV jusqu'au niveau de Fermi dans le matériau  $Mg_2RuH_6$  et d'environ -6 eV jusqu'au niveau de Fermi dans les matériaux  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  sont regroupées en quatre groupes nommés  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$ . Ces quatre sous-bandes se chevauchent en  $Mg_2RuH_6$  en raison de la superposition des états H-*s* et sont clairement séparées par des gaps d'énergie dans les composés  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ . On voit sur les Figures 6.7, 6.8 et 6.9 que la visibilité des séparations entre ces sous-bandes augmente en allant de  $Mg_2RuH_6$  à  $Ca_2RuH_6$  et de  $Ca_2RuH_6$  à  $Sr_2RuH_6$  et de  $Sr_2RuH_6$  à  $Ba_2RuH_6$ .

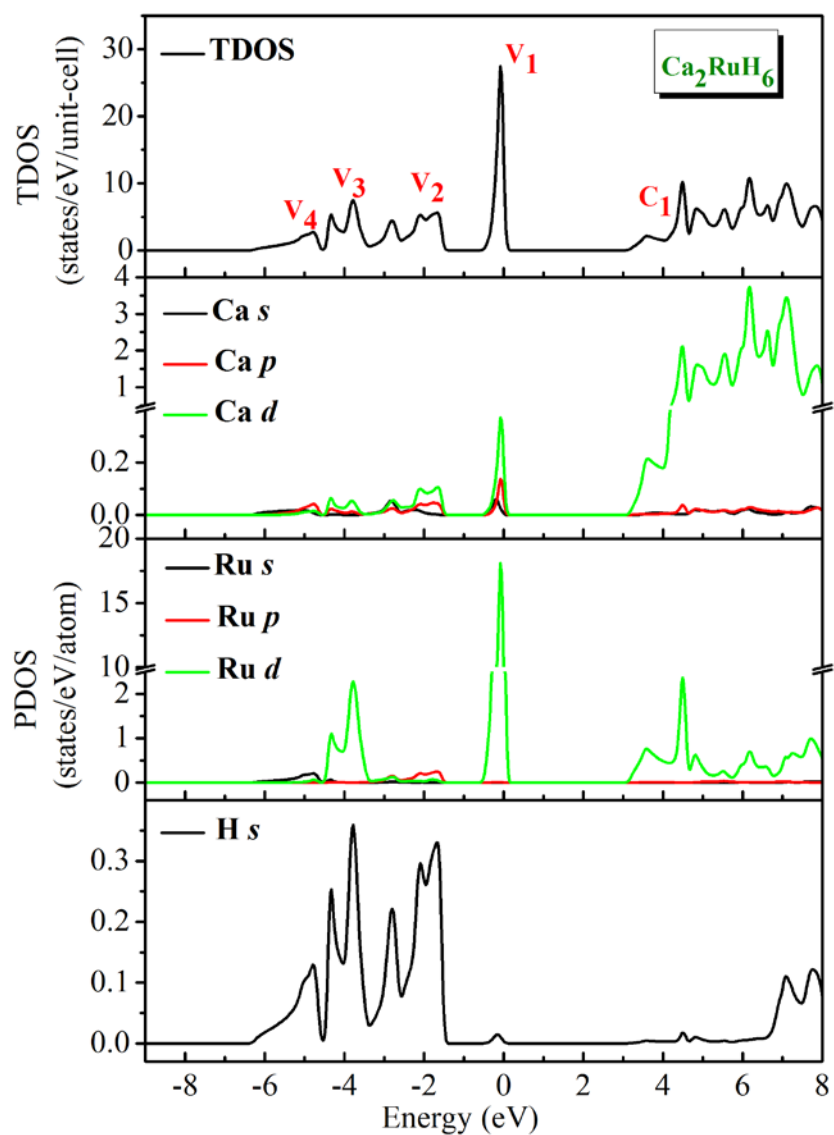
Au bas de l'échelle d'énergie, la première structure, appelée  $V_4$ , se compose des états hybridée Ru-*s* / Mg- *sp* / H-*s* (Ru-*s* / Ca (Sr, Ba)-*p* / H-*s*) dans le matériau  $Mg_2RuH_6$  ( $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ ). La deuxième structure, marquée  $V_3$ , provient principalement des états  $Ru - d_{deg}$  et H - *s*. La structure  $V_2$  est formée par des états H-*s* légèrement hybridées avec les états Mg-*p* pour le cas de  $Mg_2RuH_6$  et des états H-*s* légèrement hybridées avec les états Ca / Sr / Ba-*pd* pour le cas des matériaux  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ . La structure supérieure  $V_1$  est clairement

séparée de la structure  $V_2$  pour tous les hydrures examinés sauf pour le composé  $Mg_2RuH_6$ , est due presque des états  $Ru - d_{t_2g}$ . Les états  $Ru - d_{t_2g}$  n'interagissent pas avec les atomes d'hydrogène. Le minimum de la bande de conduction est composé principalement des états antiliants hybridés  $Ru - d_{d_{eg}}$  et  $Mg-sp$  pour le composé  $Mg_2RuH_6$  et des états antiliants hybridés  $Ru - d_{d_{eg}}$  et  $Ca$  ( $Sr$ ,  $Ba$ )- $d$  pour les systèmes  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ .

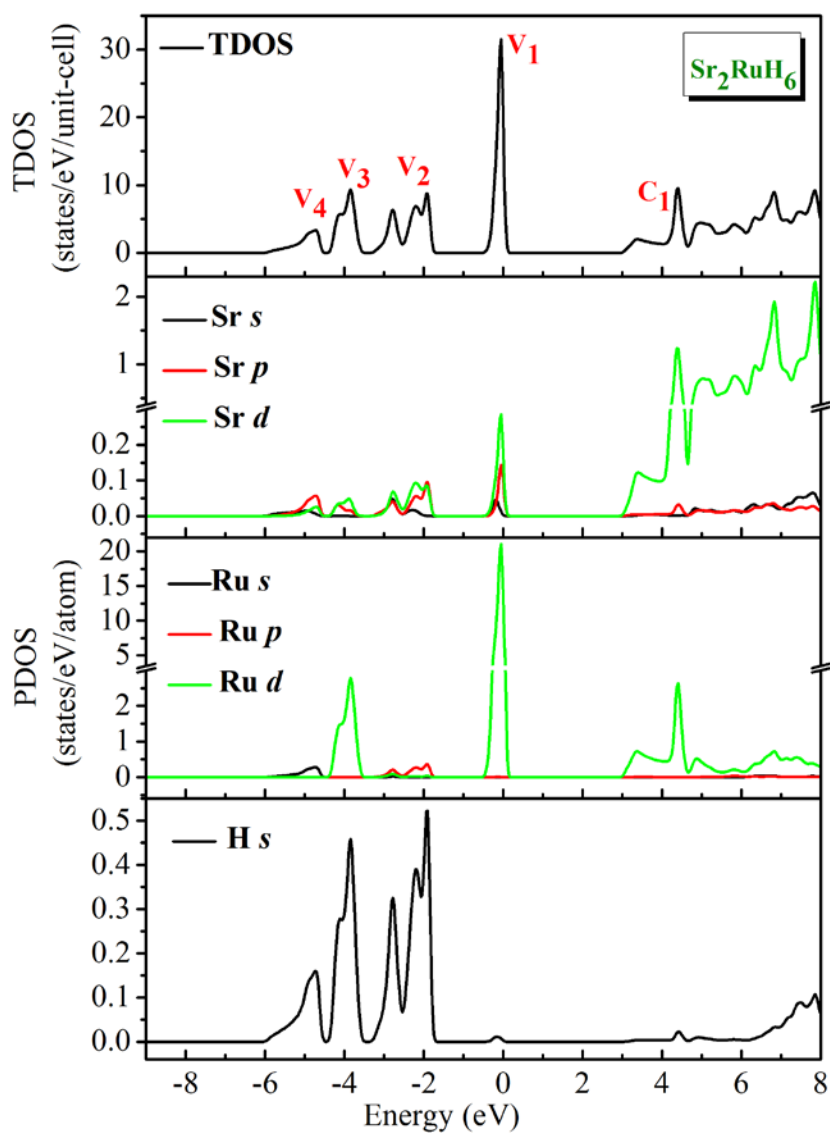
Les matériaux étudiés sont caractérisés par une liaison covalente entre les états  $Ru - d_{eg}$  et  $H - s$ . Les états occupés  $Ru - d_{t_2g}$  sont séparés par un gap indirect des états antiliants vides  $Ru - d_{d_{eg}}$  et  $Mg - s$  dans le matériau  $Mg_2RuH_6$  et des états antiliants vides  $Ru - d_{d_{eg}}$  et  $Ca / Sr / Ba - d$  dans les matériaux  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ .



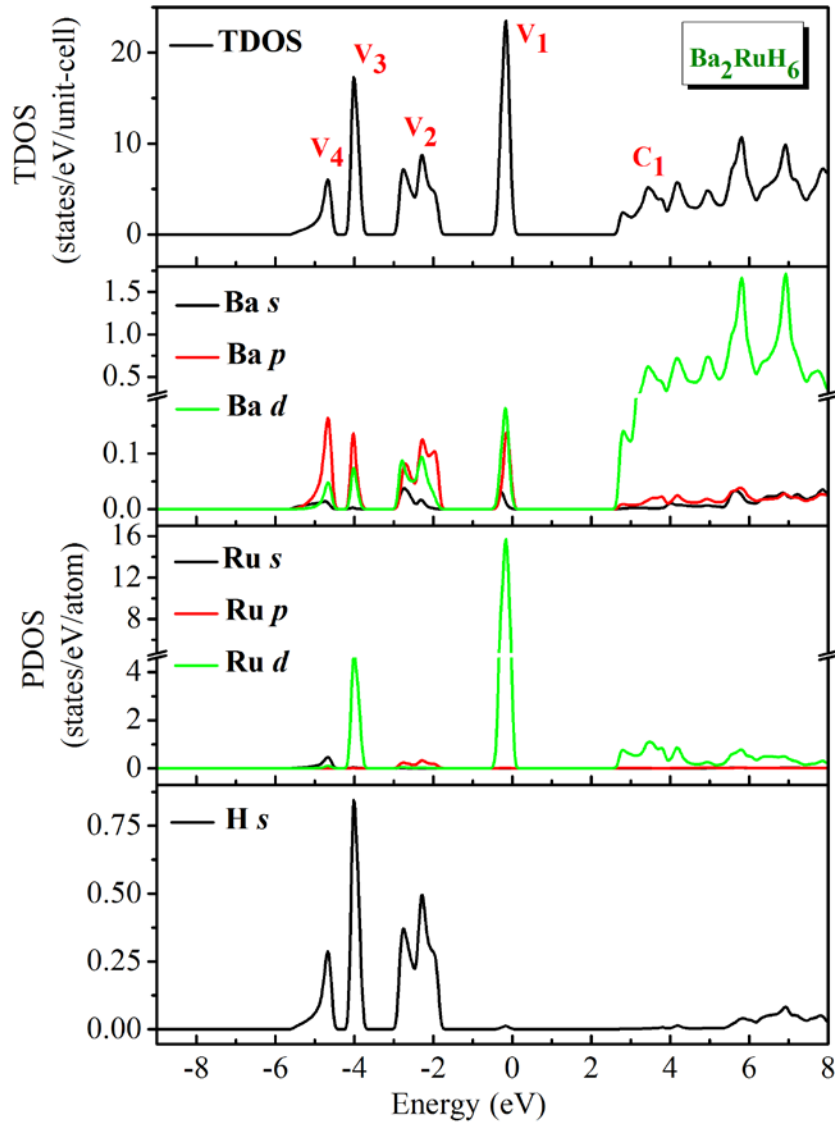
**Figure 6.6** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydrure  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ .



**Figure 6.7** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydrure  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ .



**Figure 6.8** : Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydrure  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ .

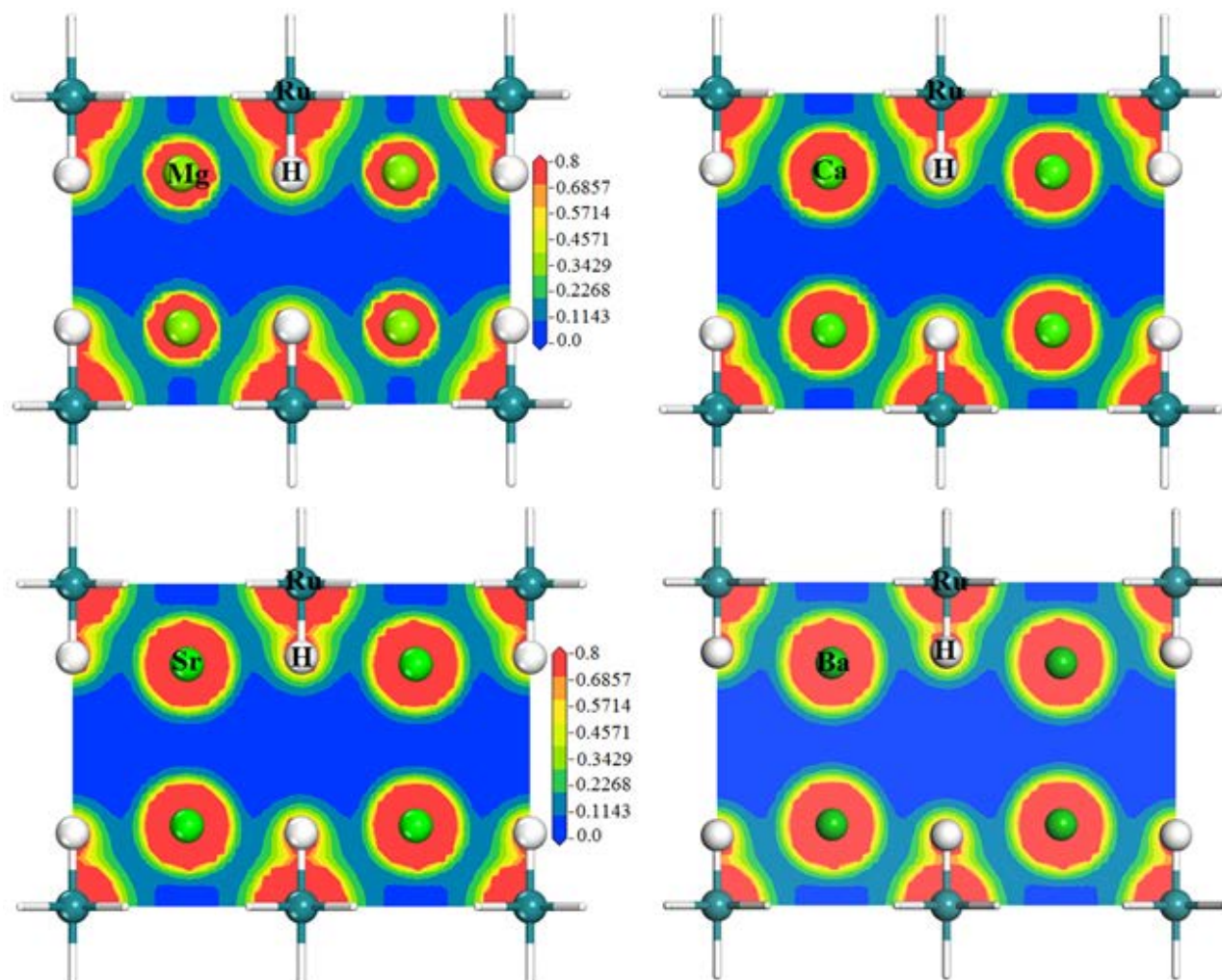


**Figure 6.9 :** Densité d'états totale (TDOS, présentée en termes d'états/eV/cellule unitaire) et la densité d'états partielle (PDOS, présentée en termes d'états/eV/atome) pour l'hydrure  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ .

#### 6.4 Densité de charges électroniques de valence

Le calcul de la densité de charge électronique qui est responsable généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature ionique ou covalente. Pour visualiser le caractère des liaisons chimiques entre les atomes constituant les hydrures ternaires à base de ruthénium  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , nous avons calculé la distribution de la densité de charge dans le plan réticulaire (110)

représentée sur la Figure 6.10. Les cartes de la densité de charge servent comme un outil complémentaire pour atteindre plus de compréhension de la structure électronique des matériaux. La Figure 6.10 montre un partage de charge entre les atomes voisins Ru et H due à l'hybridation des orbitales Ru- $4d$  et H- $1s$ , ce qui indique la présence d'une liaison covalente entre les éléments de ruthénium et d'hydrogène. La distribution de la charge est presque sphérique autour du site des atomes alcalino-terreux  $A$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ) indiquant que la liaison chimique entre l'atome  $A$  et l'unité  $\text{RuH}_6$  est principalement ionique. Ainsi, on peut conclure que la liaison chimique des hydrures ternaires à base de ruthénium  $A_2\text{RuH}_6$  est caractérisée par un mélange de caractères covalents et ioniques ; principalement la liaison covalente est entre les atomes Ru et H à l'intérieur de l'unité  $\text{RuH}_6$  et la liaison ionique est entre l'atome alcalino-terreux  $A$  et l'unité  $\text{RuH}_6$ .



**Figure 6.10 :** Cartes de la distribution de la densité de charges de valence dans le plan (110) pour les hydrures ternaires à base de ruthénium  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ).



**RÉFÉRENCES**

- [1] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 1.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2 k: An Augmented Plane wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, University KarlheinzSchwarz, Techn. Universitat Wien, Wien, Austria, 2013, 1, ISBN 3-9501031 1-2.
- [3] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 1.
- [4] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 1.
- [5] C.S. Wang, W.T. Pickett, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 597.
- [6] W.G. Aulbur, L. Jonsson, J.W. Wilkins, Solid State Phys. 54 (2000) 1.
- [7] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B.G. Svensson, J. Appl. Phys. 106 (2009) 123701-1.
- [8] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B. 83 (2011) 1.
- [9] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys.Rev. B. 16 (1977) 1748.
- [10] K. Kadir, D. Moser, M. Munzel, D. Noreus. Inorg. Chem. 50 (2011) 11890.
- [11] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, Philos. Mag. 90 (2010) 2925.
- [12] E. Orgaz, A. Aburto, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 15586.
- [13] S.V. Halilov, D.J. Singh, M. Gupta, R. Gupta, Phys. Rev. B. 70 (2004) 1.
- [14] M. Gupta, J. Less Common Met. 103 (1984) 325.
- [15] E. Orgaz, M. Gupta, J. Phys. Condens. Matter. 5 (1993) 6697.
- [16] D.F.R. Gilson, R.O. Moyer, Jr. Inorg. Chem. 51 (2012) 1231.
- [17] M.M. Barsan, R.O. Moyer, Jr. I.S. Butler, D.F.R. Gilson, J. Alloys Compd. 424 (2006) 73.
- [18] L.M.L. Daku, H. Hagemann, Phys. Rev. B. 76 (2007) 1.

# CHAPITRE 7

## PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les propriétés optiques décrivent les processus résultant de l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau qui induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques.

### 7.1 Détails de calculs

Un maillage dense des points  $k$  répartis uniformément est nécessaire pour calculer les propriétés optiques des matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . De ce fait, un échantillonnage  $30 \times 30 \times 30$  de la zone de Brillouin (ZB) est effectué en utilisant la méthode Monkhorst-Pack (MP) [1]. L'expression théorique de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  ne tient pas compte de l'effet d'élargissement et par conséquent elle produit un spectre optique ayant plus de structures que celles observées sur le spectre obtenu expérimentalement. Pour faciliter la comparaison avec les résultats expérimentaux attendus, la partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique a été élargie en utilisant un paramètre d'élargissement égal à 0.1.

### 7.2 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique caractérise la réponse d'un cristal à un champ électromagnétique appliqué. Pour décrire le comportement des hydrures  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ) soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure, le calcul de la fonction diélectrique est indispensable. Cette dernière est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (7.1)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ : La partie réelle (appelée la partie dispersive) caractérisant la dispersion des radiations électromagnétiques par le matériau.

$\varepsilon_2(\omega)$ : La partie imaginaire caractérisant l'absorption des radiations électromagnétiques par le matériau, peut être calculée à partir des bandes d'énergie en additionnant toutes les transitions directes possibles se produisant entre les états occupés et les états inoccupés en tenant compte des probabilités de transitions interbandes et en respectant les règles de sélection [2].

Pour caractériser toutes les propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique. On a :

$$\varepsilon^{xx} = \varepsilon^{yy} = \varepsilon^{zz} = \varepsilon_2(\omega) \quad (7.2)$$

$\varepsilon^{xx}$ ,  $\varepsilon^{yy}$  et  $\varepsilon^{zz}$  : sont les éléments diagonaux de la matrice diélectrique, en raison de la symétrie cubique des composés considérés, seulement ces composants diagonaux du tenseur diélectrique  $\varepsilon^{xx} = \varepsilon^{yy} = \varepsilon^{zz}$  sont non nuls, tel que  $\varepsilon_2(\omega)$  est donné par [3] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{mm'} |\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (7.3)$$

où  $\hbar\omega$  : est l'énergie du photon incident.

$\langle kn | P | kn' \rangle$  : représente les composantes de la matrice du moment dipolaire.

$kn$  est l'état initial et  $kn'$  est l'état final.

$|kn\rangle$  : est la fonction propre avec la valeur propre  $E_{nk}$ .

$f(kn)$  est la fonction de distribution de Fermi.

Le produit  $|\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn'))$  : est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $kn$  de la bande de valence et les états  $kn'$  de la bande de conduction.

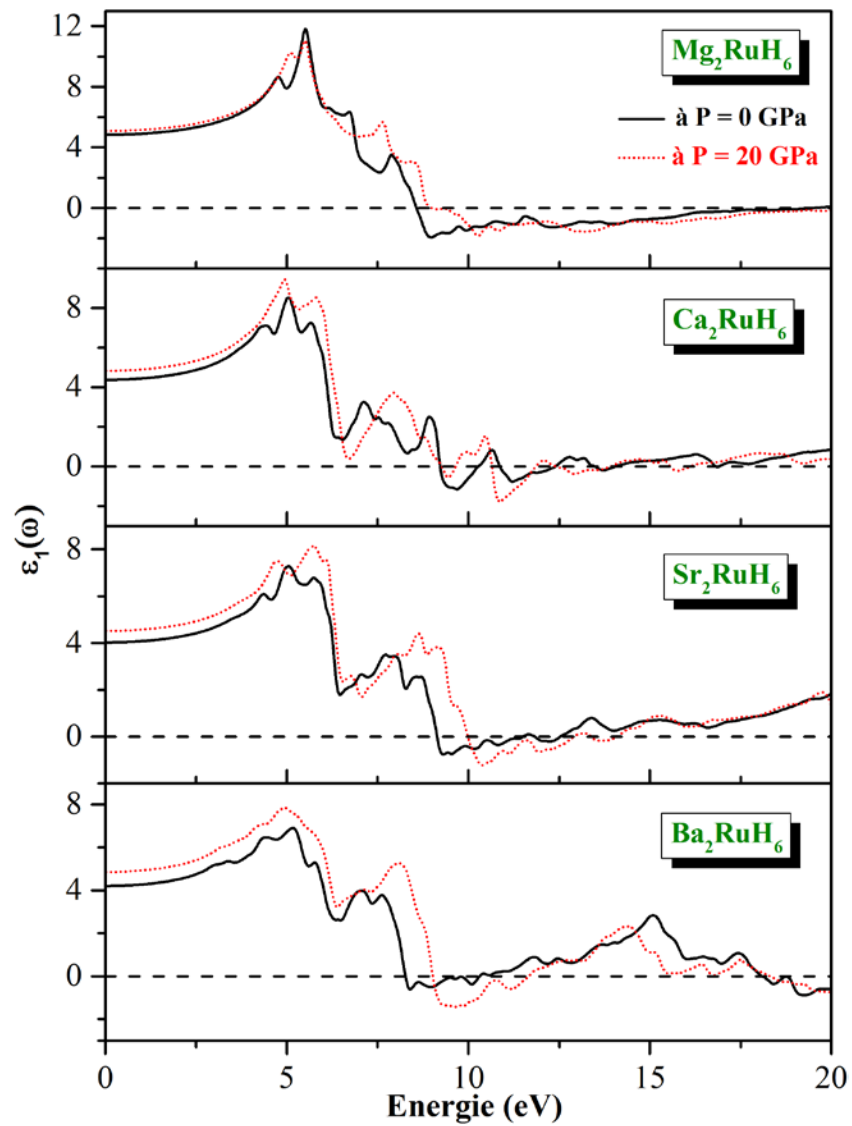
La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac  $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$ .

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être calculée à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la relation de Kramer-Kronig [4-5] :

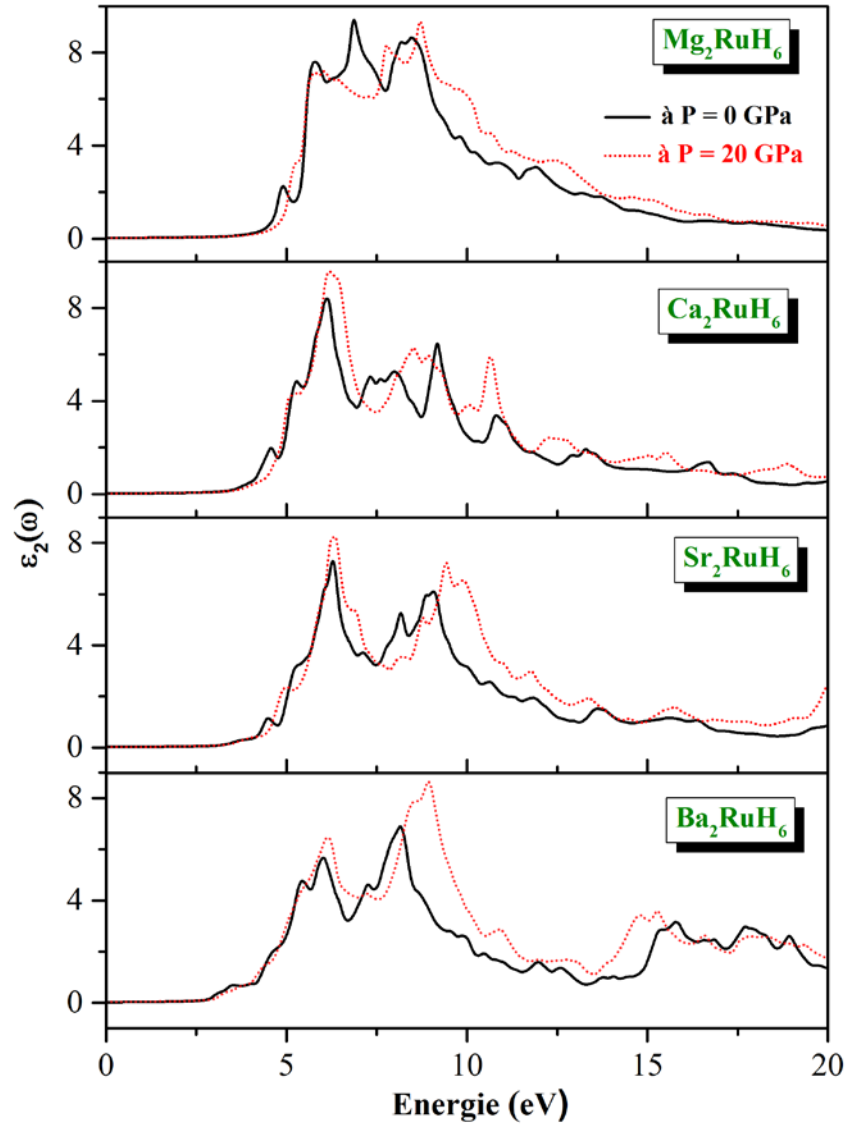
$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7.4)$$

Où  $\omega$  est la fréquence du photon incident et  $P$  la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

Les Figures 7.1 et 7.2 représentent les spectres de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  calculés pour les hydrures  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  via la méthode FP-LAPW en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. On voit sur ces Figures que les spectres de la fonction diélectrique des quatre composés sont pratiquement similaires avec quelques différences simples. Ces différences peuvent être attribuées à la différence entre la dispersion des bandes d'énergie de ces composés. On note que l'intensité des pics des spectres  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  diminue selon la séquence suivante :  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ca}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Sr}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ba}_2\text{RuH}_6$



**Figure 7.1** : Partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique calculée aux pressions 0 GPa et 20 GPa pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ).



**Figure 7.2 :** Partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique calculée aux pressions 0 GPa et 20 GPa pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ).

Le passage à zéro du spectre de la partie dispersive  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique signifie l'inexistence de la diffusion de la lumière. On remarque que la fonction  $\varepsilon_1(\omega)$  s'annule à 8.56 eV pour  $Mg_2RuH_6$ , à 9,21 eV pour  $Ca_2RuH_6$ , à 9,13eV dans  $Sr_2RuH_6$  et à 8,26 eV pour  $Ba_2RuH_6$ , c'est à dire la dispersion de la lumière pour ces valeurs énergétiques est nulle. A partir du spectre  $\varepsilon_1(\omega)$ , on obtient la valeur de la partie électronique de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , qui

est égale à  $\varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ ;  $\varepsilon_1(0)$  est un paramètre d'une importance fondamentale dans de nombreux aspects des propriétés des matériaux. On note qu'on n'a pas introduit la contribution des phonons dans le calcul de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ . Les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  obtenues sont : 4.83 pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , 4.37 pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ , 4.03 pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et 4.21 eV pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , respectivement. A notre connaissance, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales disponibles dans la littérature scientifique concernant la valeur de  $\varepsilon_1(0)$  pour les systèmes examinés dans ce présent travail.

Les propriétés optiques des solides sont liées à la structure de bandes. Par conséquent, il serait d'un grand intérêt fondamental d'identifier les transitions électroniques interbandes qui sont responsables des sommets de pics et aux structures du spectre optique. L'interprétation des pics et les caractéristiques des spectres optiques en fonction des transitions interbandes est effectuée sur la base de la décomposition de chaque spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  à des contributions individuelles pour chaque paire, c'est à dire la contribution de chaque transition directe autorisée entre la paire de la bande de valence occupée  $V_i$  et la bande de conduction inoccupée  $C_j$  ( $V_i \rightarrow C_j$ ), afin de déterminer les bandes impliquées, puis tracer l'énergie de la transition inter-bande correspondante  $E(k) = E_{C_j}(k) - E_{V_i}(k)$  le long des lignes de haute symétrie dans la *ZB* en vue de déterminer la nature des états électroniques qui contribuent en chaque pic de spectre. Les principales transitions électroniques interbandes qui contribuent en plus aux sommets et leurs énergies correspondantes le long des directions de haute symétrie dans la *ZB* sont représentées sur les Figures 7.3, 7.4, 7.5 et 7.6. Les spectres optiques calculés incluent seulement les transitions directes interbandes. La flèche  $E_0$  dans les Figures 7.3, 7.4, 7.5 et 7.6 indique le bord de l'absorption optique directe ; ce point donne le seuil de la transition optique directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Le point  $E_0$  est suivi par certaines structures et pics marqués  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ). L'énergie du sommet de chaque pic principal  $E_i$  dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les transitions électroniques interbandes correspondantes qui sont responsables de ces pics et leur emplacement dans la zone de Brillouin *ZB* sont indiqués dans les Tableaux 7.1, 7.2, 7.3 et 7.4. Le comptage des bandes est vers le bas à partir du haut de la bande de valence et vers le haut à partir du bas de la bande de conduction.

**Tableau 7.1** : Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la ZB pour le matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ .

Structures optiques		Contributions dominantes des transitions interbandes		
Structure	Position du pic	Transition	Région	Energie (eV)
$E_1$	4.94	(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W, W-K	4.81
		(V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W, W-K	4.86
$E_2$	5.86	(V <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	5.82
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	5.84
$E_3$	6.84	(V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	6.85
		(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	6.87
		(V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W, W-K	6.86
		(V <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , X-W, W, W-K	6.76
$E_4$	8.18	(V <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , X-W, W-K	6.86
		(V <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> )	W, $\Gamma$ -X, X-W, W, W-K	8.15
		(V <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	8.12
		(V <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	8.11
$E_5$	8.50	(V <sub>7</sub> -C <sub>1</sub> )	W, $\Gamma$ -X	8.54
		(V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	8.42
		(V <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	8.52
$E_6$	9.81	(V <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, W-K	9.81
		(V <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	9.80
		(V <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , X-W, W-K, K	9.82
$E_7$	10.22	(V <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W	10.29
$E_8$	10.76	(V <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, X-W, W-K	10.93
		(V <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	10.74
		(V <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	10.92
		(V <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, W-K	10.72
$E_9$	11.93	(V <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> )	L, $\Gamma$ -X	11.93
		(V <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	11.91
		(V <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	11.64
$E_{10}$	13.21	(V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	13.36
		(V <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, W-K	13.14
$E_{11}$	13.73	(V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	13.55
$E_{12}$	14.60	(V <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	14.65
		(V <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	14.61



**Tableau 7.2** : Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la ZB pour le matériau  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ .

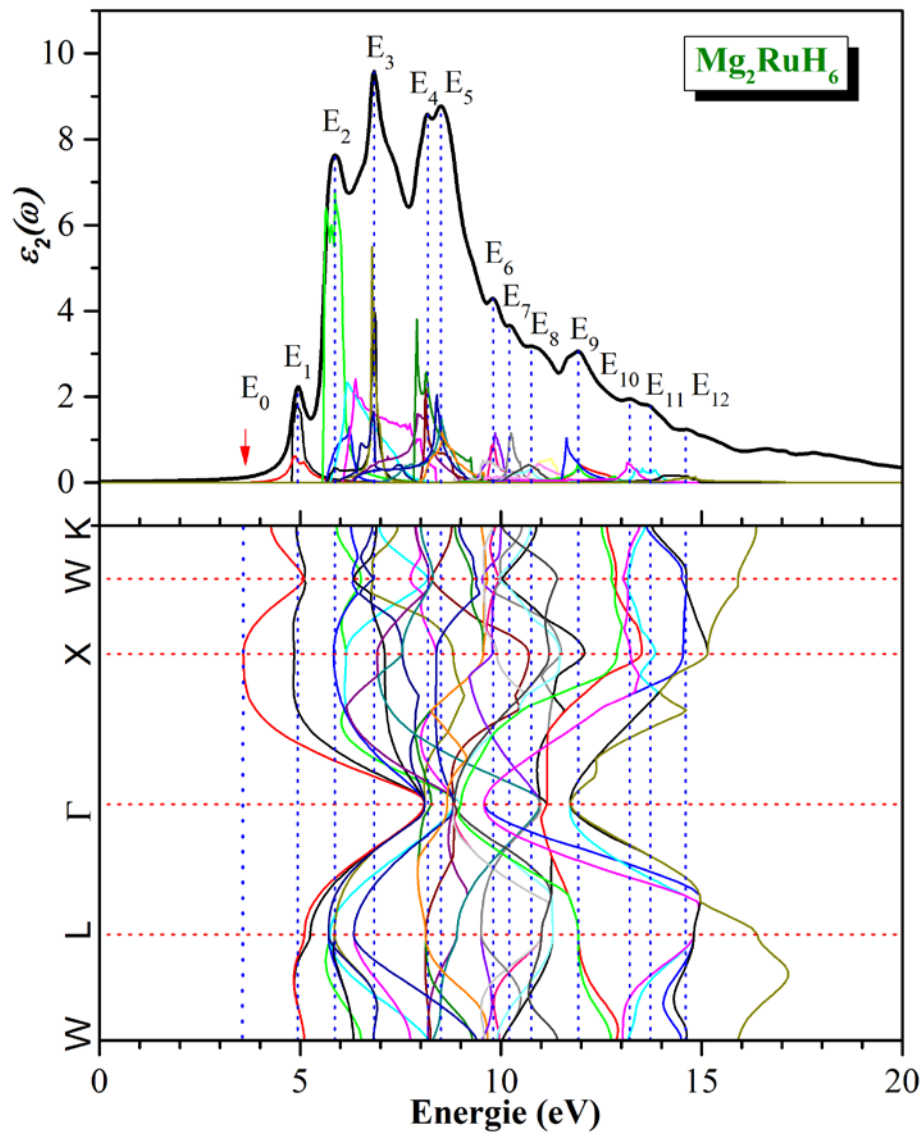
Structures optiques		Contributions dominantes des transitions interbandes		
Structure	Position du pic	Transition	Région	Energie (eV)
$E_1$	4.56	(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	$\Gamma$ -X, X-W, W-K	4.53
		(V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	W, $\Gamma$ -X	4.55
$E_2$	5.29	V <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	$\Gamma$ -X, X-W, W-K	5.36
		(V <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, X-W	5.22
$E_3$	6.16	(V <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	6.25
		(V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	5.82
		(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, K	6.10
$E_4$	7.17	(V <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, K	7.03
		(V <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	7.16
		(V <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	7.29
		(V <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	6.99
		(V <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> )	W, W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, K	7.17
		(V <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	7.12
		(V <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , X-W, W-K	7.53
$E_5$	7.56	(V <sub>3</sub> -C <sub>11</sub> )	W-L	7.58
		(V <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, W-K	7.78
$E_6$	7.90	(V <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	7.90
		(V <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, X-W	7.98
		(V <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> )	W	9.00
$E_7$	9.02	(V <sub>2</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	9.05
		(V <sub>1</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	9.04
		(V <sub>1</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	9.00
		(V <sub>2</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	9.01
$E_8$	9.69	(V <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	9.56
		(V <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	9.64
		(V <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W	9.60
$E_9$	10.63	(V <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	10.47
		(V <sub>5</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	10.87
		(V <sub>4</sub> -C <sub>13</sub> )	$\Gamma$ -X, X-W, W-K	10.52
		(V <sub>4</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L, X-W, W-K	10.52
$E_{10}$	11.98	(V <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	11.90
$E_{11}$	12.75	(V <sub>7</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	12.73
$E_{12}$	13.08	(V <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	13.38
		(V <sub>8</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W, W-K	13.08
$E_{13}$	13.45	(V <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, X-W	13.37
$E_{14}$	16.34	(V <sub>3</sub> -C <sub>23</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	16.15
		(V <sub>2</sub> -C <sub>23</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	16.47
		(V <sub>1</sub> -C <sub>23</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	16.45
$E_{15}$	17.17	(V <sub>3</sub> -C <sub>24</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	17.02
		(V <sub>2</sub> -C <sub>24</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , W-K	17.21
		(V <sub>1</sub> -C <sub>24</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , W-K	17.20

**Tableau 7.3 :** Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la ZB pour le matériau  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ .

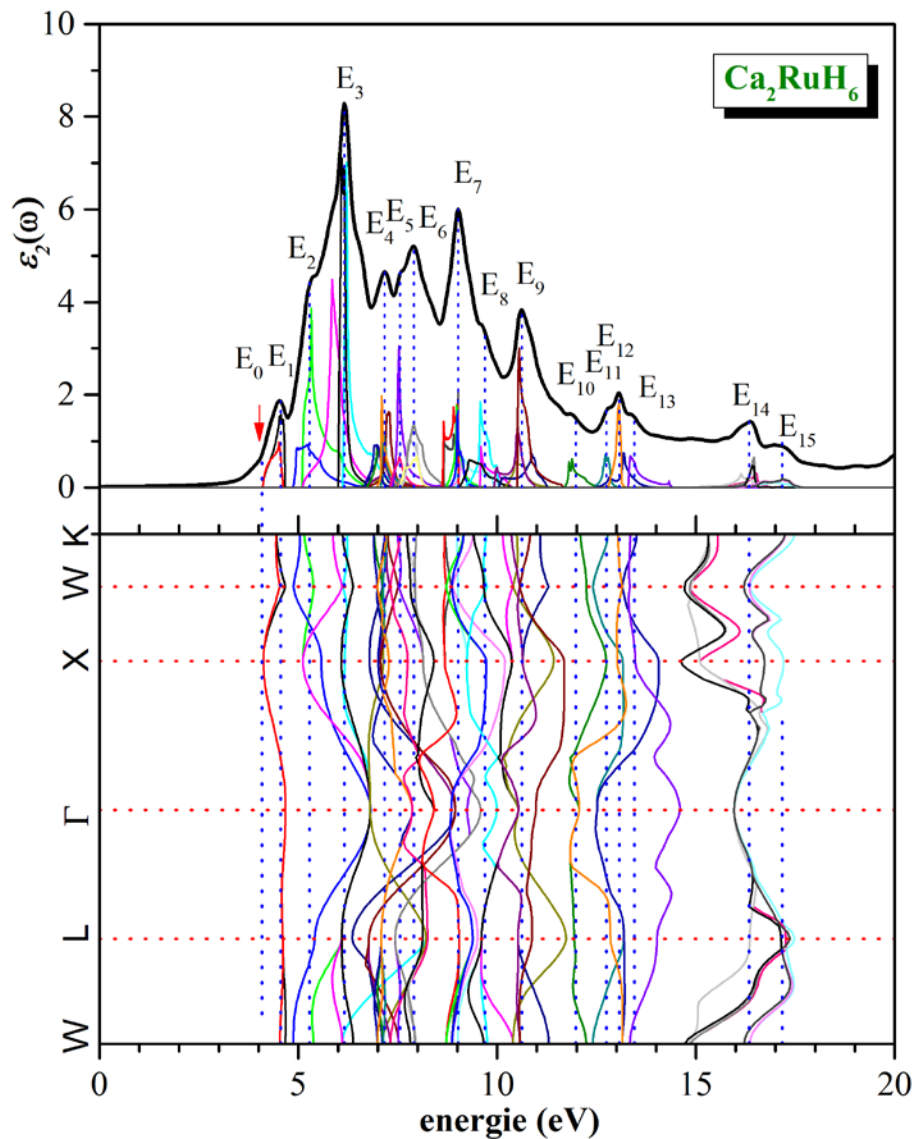
Structures optiques		Contributions dominantes des transitions interbandes		
Structure	Position du pic	Transition	Région	Energie (eV)
$E_1$	3.64	(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	3.61
$E_2$	4.45	(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W	4.39
$E_3$	5.33	(V <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	5.23
		(V <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X	5.41
		(V <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, X-W	5.31
		(V <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	6.03
$E_4$	6.05	(V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	5.80
		(V <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	5.99
		(V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> )	L	6.54
$E_5$	6.35	(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	6.38
		(V <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	7.15
$E_6$	7.14299	(V <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> )	X-W	7.11
		(V <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W, W-K	7.13
		(V <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	7.27
		(V <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	7.89
		(V <sub>1</sub> -10)	W-L, $\Gamma$ -X, X, W-K	7.98
$E_7$	7.90491	(V <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> )	L- $\Gamma$ -X	8.18
		(V <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> )	$\Gamma$ -X, X-W, K	8.34
$E_8$	8.26	(V <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	8.70
		(V <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	9.05
		(V <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> )	W, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	8.77
		(V <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	8.71
		(V <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W	8.91
		(V <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	9.73
$E_9$	8.80	(V <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> )	$\Gamma$ -X, W-K	9.63
		(V <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, L, $\Gamma$ -X, X-W, K	10.61
$E_{10}$	9.73	(V <sub>8</sub> -C <sub>6</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W, W-K	10.42
		(V <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X-W	10.50
		(V <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> )	W-L- $\Gamma$ -X, X	10.53
		(V <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X	10.53
		(V <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> )	W-L, W-K	10.46
		(V <sub>4</sub> -C <sub>11</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	10.89
		(V <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, L- $\Gamma$	11.51
$E_{11}$	10.52	(V <sub>4</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	11.53
		(V <sub>9</sub> -C <sub>13</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W, W-K	13.35
$E_{12}$	11.55	(V <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	13.51

**Tableau 7.4** : Positions des pics dans le spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  et les contributions dominantes des transitions interbandes de chaque pic et leur emplacement dans la ZB pour le matériau  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ .

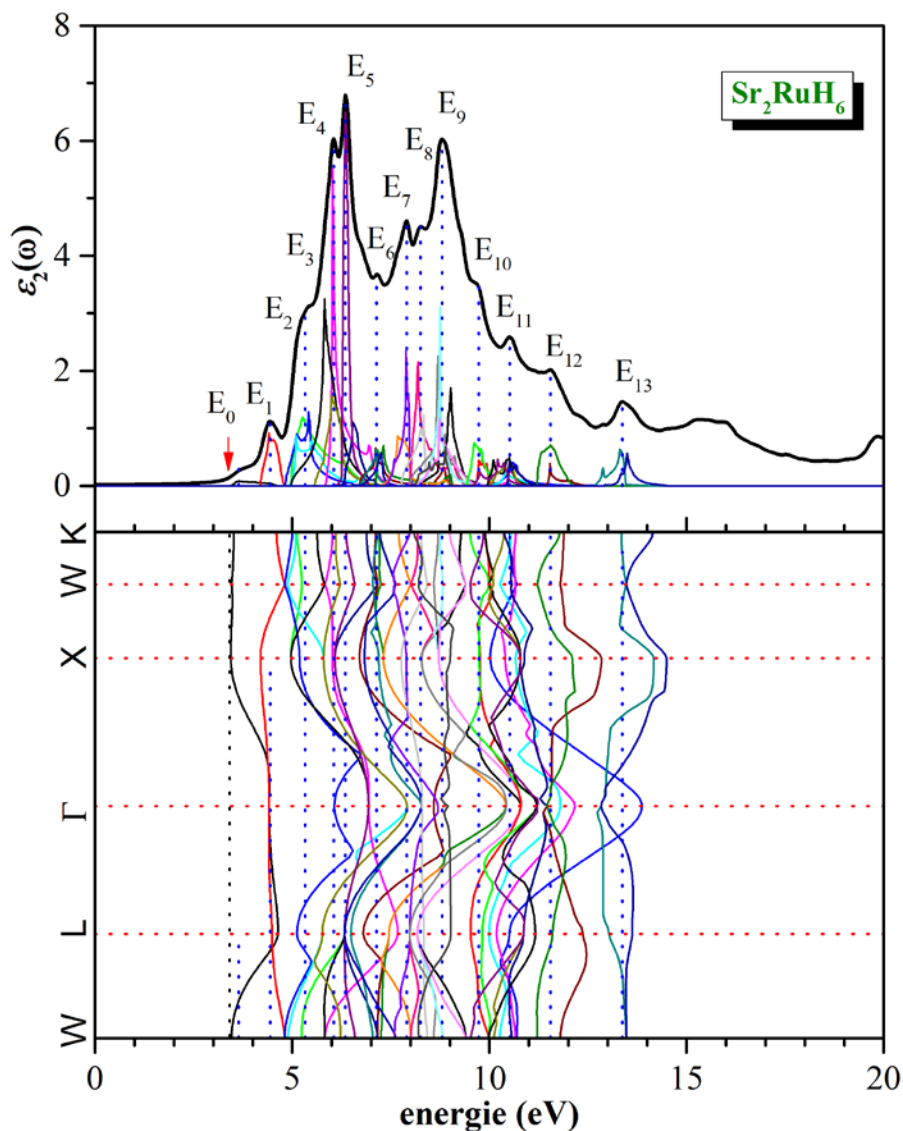
Structures optiques		Contributions dominantes des transitions interbandes		
Structure	Peak position	Transition	Région	Energie (eV)
$E_1$	3.47	(V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	3.40
		(V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	3.45
$E_2$	5.43	(V <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, K	5.37
		(V <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	5.37
		(V <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	5.36
$E_3$	6.03	(V <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> )	$\Gamma$ -X, X-W, W-K	6.05
		(V <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> )	W-K	6.11
		(V <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X	6.02
		(V <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	6.01
$E_4$	7.06	(V <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W	7.08
		(V <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W	7.08
$E_5$	8.04	(V <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	8.03
		(V <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	8.21
		(V <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, K	7.99
		(V <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> )	$\Gamma$ -X	7.99
		(V <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X	7.71
$E_6$	9.65	(V <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, K	9.59
		(V <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X-W	9.67
		(V <sub>1</sub> -C <sub>27</sub> )	L, $\Gamma$ -X	9.72
$E_7$	10.75	(V <sub>6</sub> -C <sub>14</sub> )	W-L, X-W, W-K	10.73
$E_8$	11.74	(V <sub>5</sub> -C <sub>25</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	11.59
		(V <sub>4</sub> -C <sub>28</sub> )	W-L, X-W, W-K	11.91
		(V <sub>2</sub> -C <sub>30</sub> )	W-L, X-W	11.75
		(V <sub>1</sub> -C <sub>30</sub> )	W-L, X-W, L- $\Gamma$	11.75
$E_9$	12.34	(V <sub>8</sub> -C <sub>15</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W	12.38
		(V <sub>5</sub> -C <sub>28</sub> )	L, $\Gamma$ -X, X-W	12.34
		(V <sub>4</sub> -C <sub>28</sub> )	L, $\Gamma$ -X	12.34
$E_{10}$	13.56	(V <sub>8</sub> -C <sub>27</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, X-W-K	13.59
		(V <sub>4</sub> -C <sub>30</sub> )	W-L- $\Gamma$ , K	13.55
$E_{11}$	15.58	(V <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> )	L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	15.70
		(V <sub>11</sub> -C <sub>2</sub> )	L- $\Gamma$ , X-W, W-K	15.55
		(V <sub>10</sub> -C <sub>1</sub> )	W-L- $\Gamma$	15.36
		(V <sub>10</sub> -C <sub>3</sub> )	W-L, X, K	15.86
$E_{12}$	16.88	(V <sub>15</sub> -C <sub>4</sub> )	W-L, X	16.86
		(V <sub>11</sub> -C <sub>5</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, X-W, X-W-K	16.92
$E_{13}$	17.76	(V <sub>14</sub> -C <sub>6</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , X-W-K	18.01
		(V <sub>12</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W	17.93
		(V <sub>11</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, W-K	17.72
		(V <sub>10</sub> -C <sub>7</sub> )	W-L, L- $\Gamma$ , $\Gamma$ -X, X-W, K	17.74
$E_{14}$	18.90	(V <sub>12</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, $\Gamma$	18.91
		(V <sub>11</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, $\Gamma$	18.90
		(V <sub>10</sub> -C <sub>10</sub> )	W-L, $\Gamma$ -X, W-K	18.86



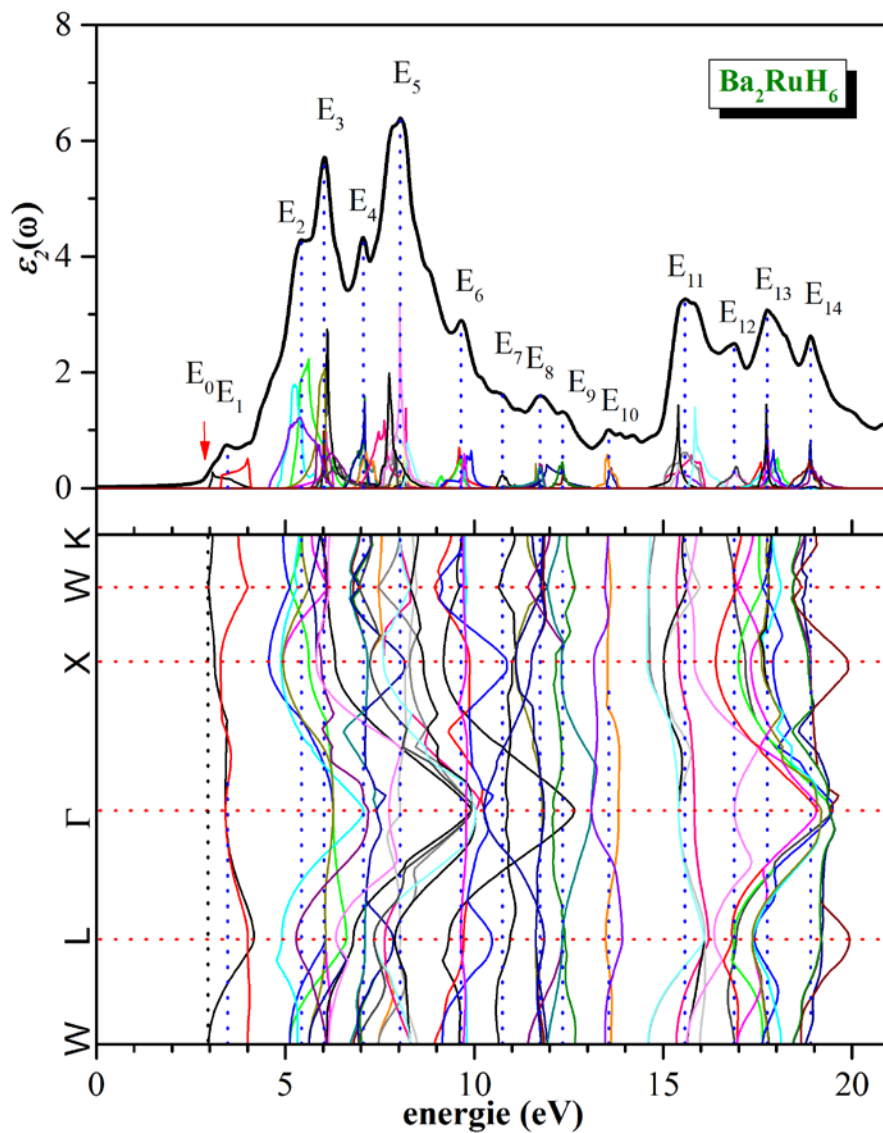
**Figure 7.3** : Décomposition de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction).



**Figure 7.4** : Décomposition de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction).



**Figure 7.5** : Décomposition de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction).



**Figure 7.6** : Décomposition de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en contributions bande à bande (le panneau supérieur) et la structure de bandes des transitions électroniques (le panneau inférieur) pour le matériau cubique  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Le comptage des bandes est vers le bas (vers le haut) à partir du haut (du bas) de la bande de valence (conduction).

### 7.3 Absorption optique

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  est l'un des critères d'évaluation de l'application éventuelle des matériaux dans les dispositifs photoélectriques. Il peut être calculé à partir de la fonction diélectrique par la relation suivante [6] :

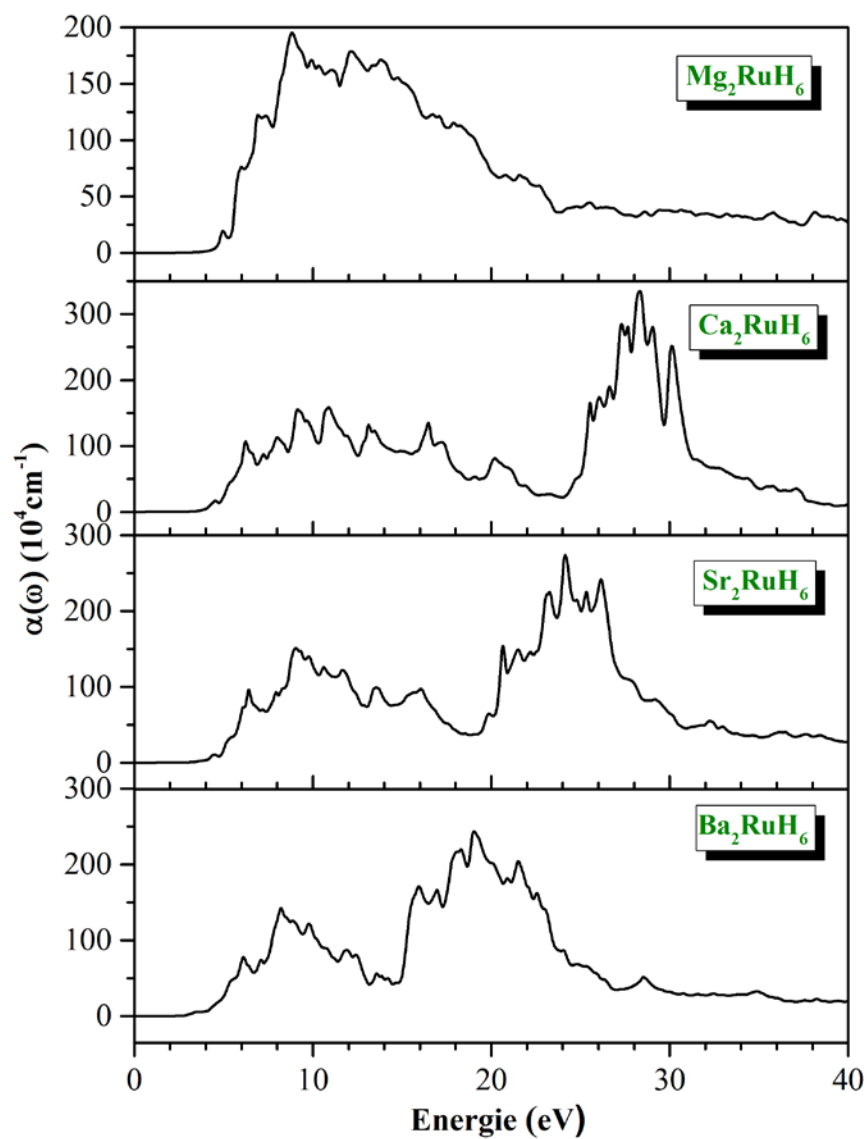
$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \left\{ \varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2 \right\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (7.5)$$

De même, le coefficient d'absorption est donné par la loi de Beer [6] :

$$\alpha = 2k\omega / c = 4\pi k / c \quad (7.6)$$

La Figure 7.7 représente les spectres d'absorption des matériaux examinés. Le seuil d'absorption est dû aux transitions électroniques directes des états occupés situant dans le maximum de la bande de valence Ru  $-d$  et les états vides Ru  $-d$  situant au minimum de la bande de conduction. Le premier pic d'absorption se situe à 4.97, 4.56, 4.48, 3.50 eV pour les matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , respectivement. D'après la Figure 7.7, on note que les matériaux examinés ont un coefficient d'absorption très élevé ( $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans une large gamme d'énergie qui couvre la gamme d'énergie de l'ultraviolet. Par conséquent, les hydrures examinés peuvent être des couches absorbantes appropriées pour ces radiations.





**Figure 7.7 :** Coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  calculé à la pression 0 GPa en utilisant la TB-mBJ pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

#### 7.4 Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Une des constantes optiques la plus importante est l'indice de réfraction qui en général dépend de la longueur d'onde électromagnétique. Le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe. La partie réelle de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  sont calculés à partir de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les équations suivantes [7,6] :

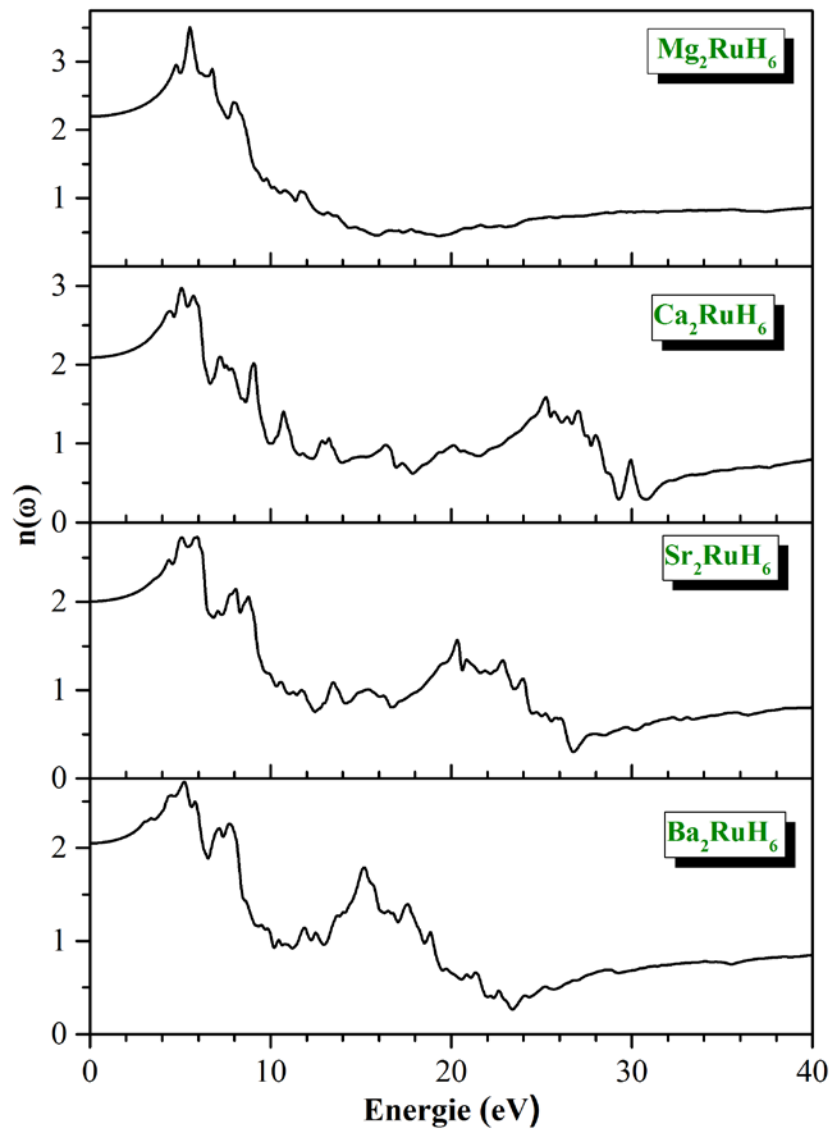
$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (7.7)$$

$$k(\omega) = \left[ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (7.8)$$

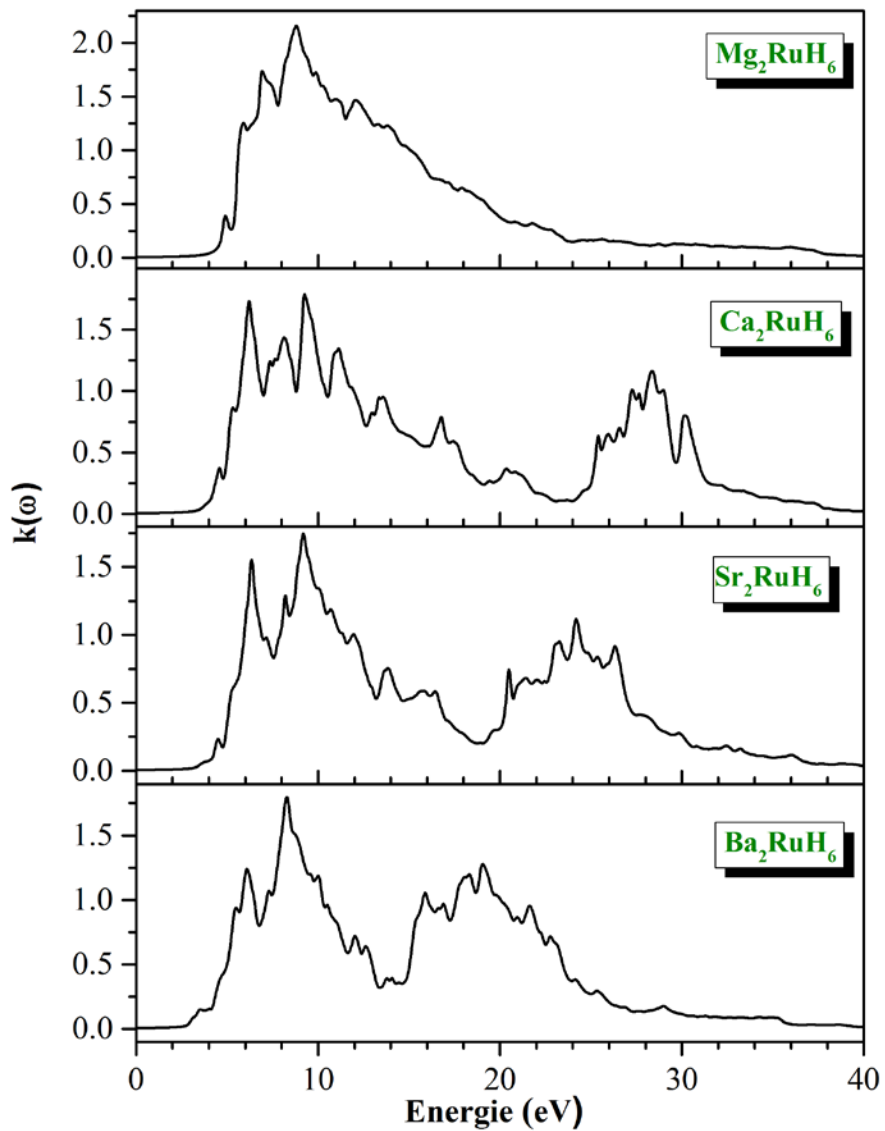
Aux basses fréquences ( $\omega = 0$ ), l'indice de réfraction statique du système est égal à [8] :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad (7.9)$$

Pour tous les matériaux étudiés, la valeur de l'indice d'extinction statique  $k(0)$  est égale à zéro. Comme le gap fondamental et la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n(0)$  est une grandeur physique très importante pour les semi-conducteurs. L'indice de réfraction statique calculé  $n(0)$  est d'environ 2.20, 2.09, 2.01 et 2.05 pour les matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , respectivement. L'indice de réfraction atteint un maximum de 3.51 à 5.54 eV pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , 2.97 à 5.07 eV pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$  et 2.71 à 5.24 eV pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Concernant le matériau  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ , l'indice de réfraction atteint un maximum de 2.73 à 5.07 eV et à 5.81 eV. Par conséquent, l'indice de réfraction des matériaux étudiés atteint son maximum dans la région de l'ultra-violet. Après, l'indice de réfraction diminue et atteint un minimum de 0.30 à 29.29 pour 29.29, 0.30 à 26.76 eV pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ , 0.27 à 23.39 eV pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Concernant le matériau  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , l'indice de réfraction atteint son minimum de 0.46 à 15.88 eV et à 19.31 eV.



**Figure 7.8 :** Indice de réfraction optique  $n(\omega)$  calculé à la pression 0 GPa en utilisant la TB-mBJ pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ).



**Figure 7.9 :** Indice d'extinction optique  $k(\omega)$  calculé à la pression 0 GPa en utilisant la TB-mBJ pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ).

### 7.5 Réflectivité et perte optique

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer les fonctions optiques importantes telles que la réflectivité en incidence normale qui est écrit comme se suit [9,10] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + (k)^2}{(n + 1)^2 - (k)^2} \quad (7.10)$$

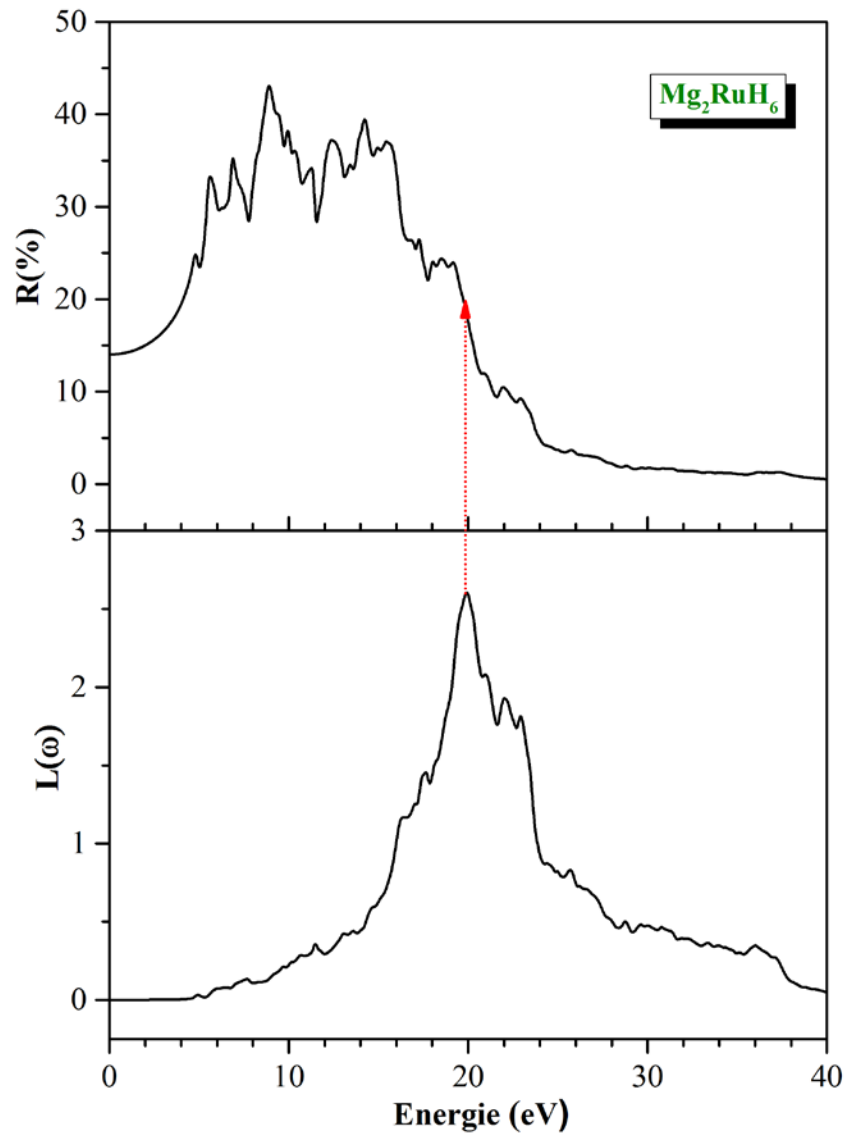
D'après les Figures 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, on constate que les matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  ont une réflectivité faible aux basses énergies et la magnitude de leur réflectivité augmente avec l'augmentation de l'énergie du photon pour atteindre son maximum d'environ 43.07% à 8.91 eV pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , 48.54% à 29.18 eV pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ , 44.24% à 26.68 eV pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et 44.10% à 23.33 eV pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , puis commence à diminuer rapidement pour les hautes énergies, ce qui signifie que ces matériaux ont le comportement du semi-conducteur. Le coefficient de la réflectivité statique  $R(0)$  est d'environ 14.03%, 12.46%, 11.21% et 11.86% pour les matériaux  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , respectivement.

La fonction de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  décrit les pertes d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau, elle est donnée par l'équation suivante [7] :

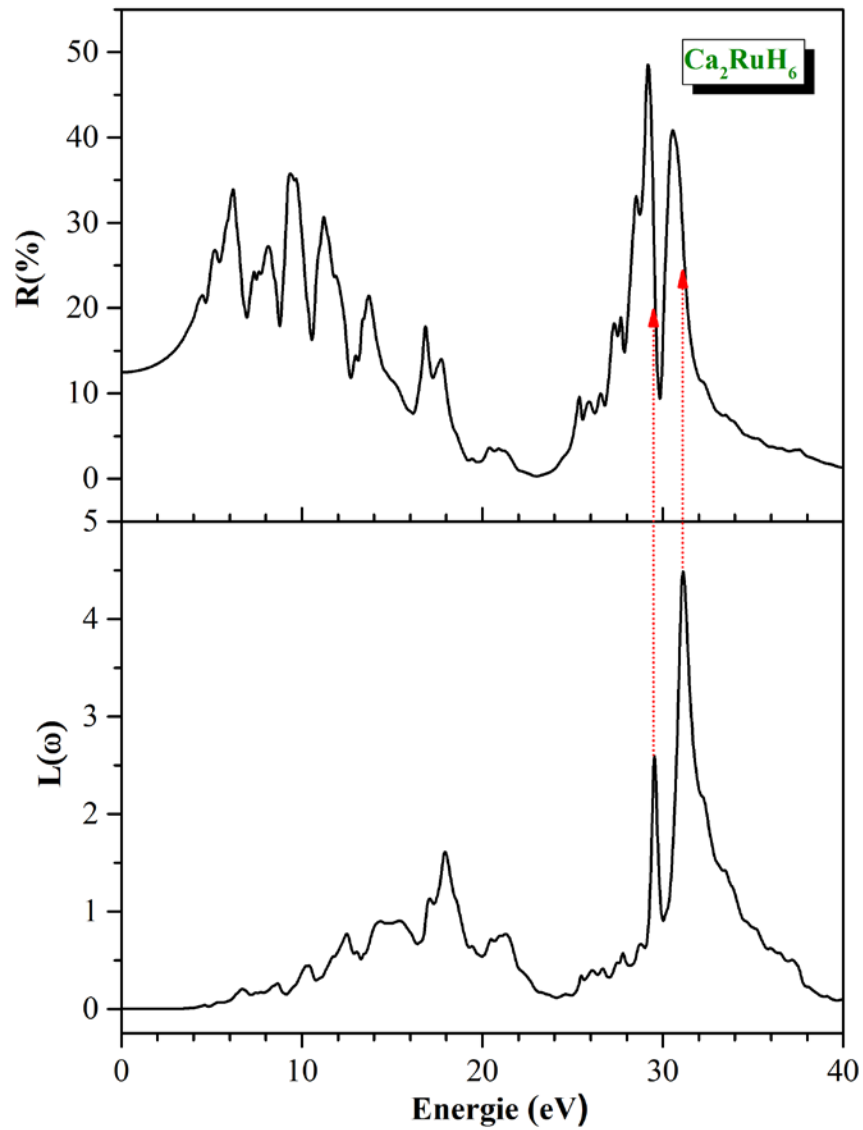
$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (7.11)$$

Les pics importants du spectre  $L(\omega)$  représentent la caractéristique associée à la résonance du plasma et les fréquences correspondantes sont dites les fréquences plasmatiques. Les pics du spectre  $L(\omega)$  correspondent aux bords de la réduction brusque du spectre de réflexion. Les pics importants du spectre  $L(\omega)$  sont situés à 2.60 eV pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , 2.60 eV pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ , 2.76 eV pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et 3.67 eV pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Les revêtements antireflets sont des couches à faible indice de réfraction afin de réduire la réflexion lumineuse et à faible coefficient d'absorption pour augmenter la transmission de la lumière, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière elles [11]. Il est intéressant de noter que le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  des matériaux étudiés dans le domaine

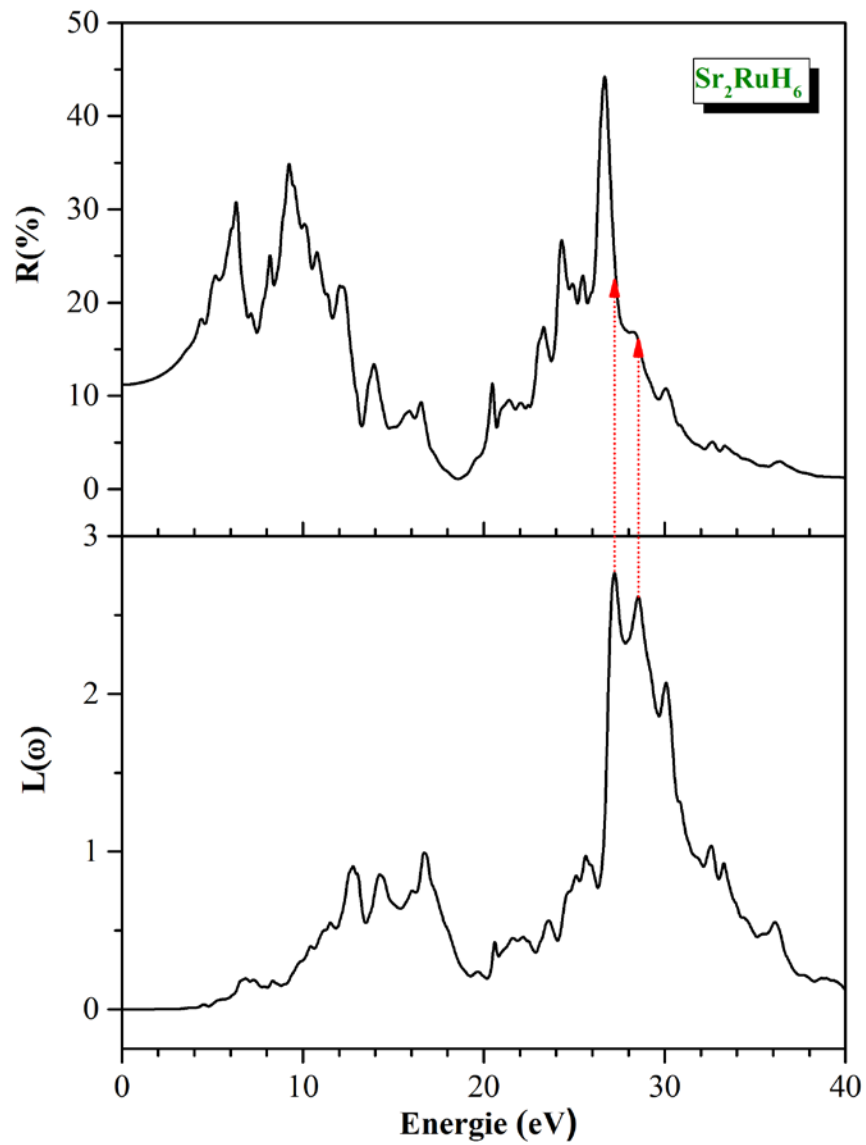
visible du spectre solaire (1.8-2.8 eV) sont faibles, ce qui suggère qu'on puisse les utiliser comme revêtements antireflets dans les cellules solaires et dans l'électronique des semi-conducteurs [11].



**Figure 7.10** : Spectre de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$  de  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$

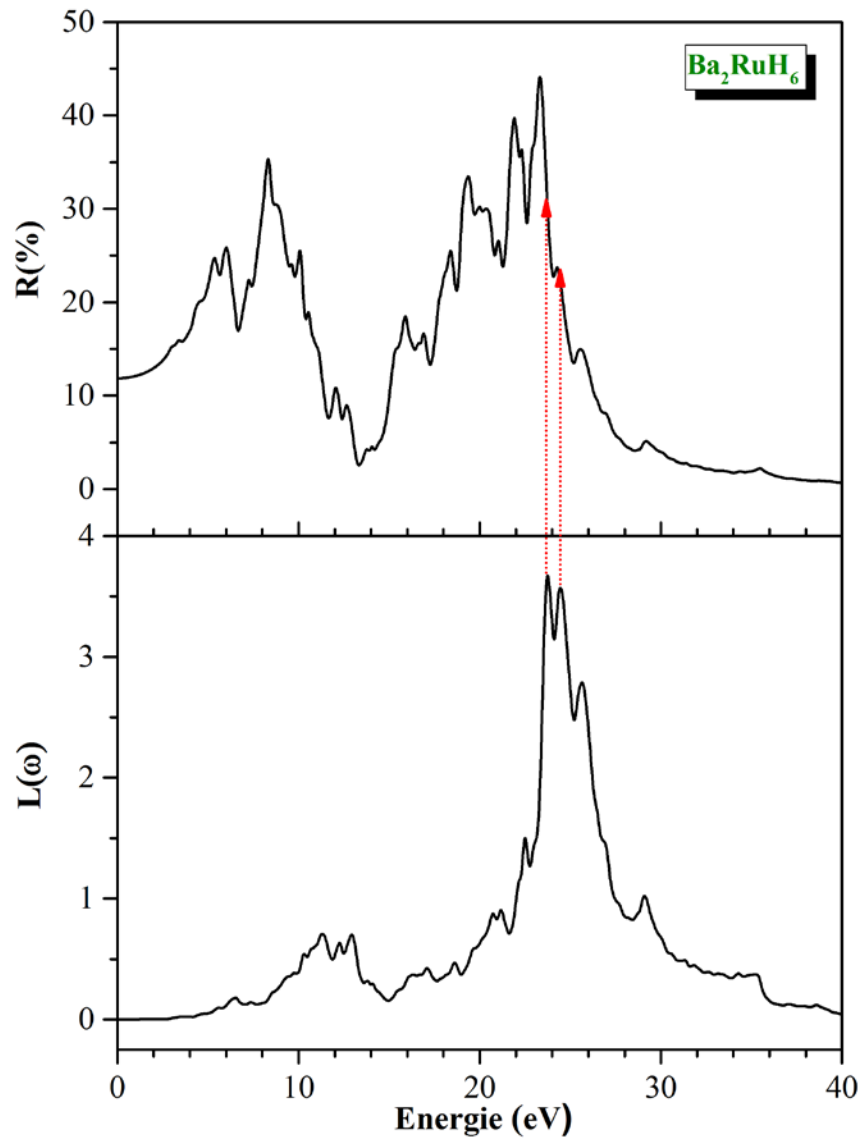


**Figure 7.11** : Spectre de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$  de  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$



**Figure 7.12** : Spectre de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$  du matériau  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$ .





**Figure 7.13** : Spectre de la perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$  du matériau  $Ba_2RuH_6$ .

### 7.6 Effet de la pression hydrostatique

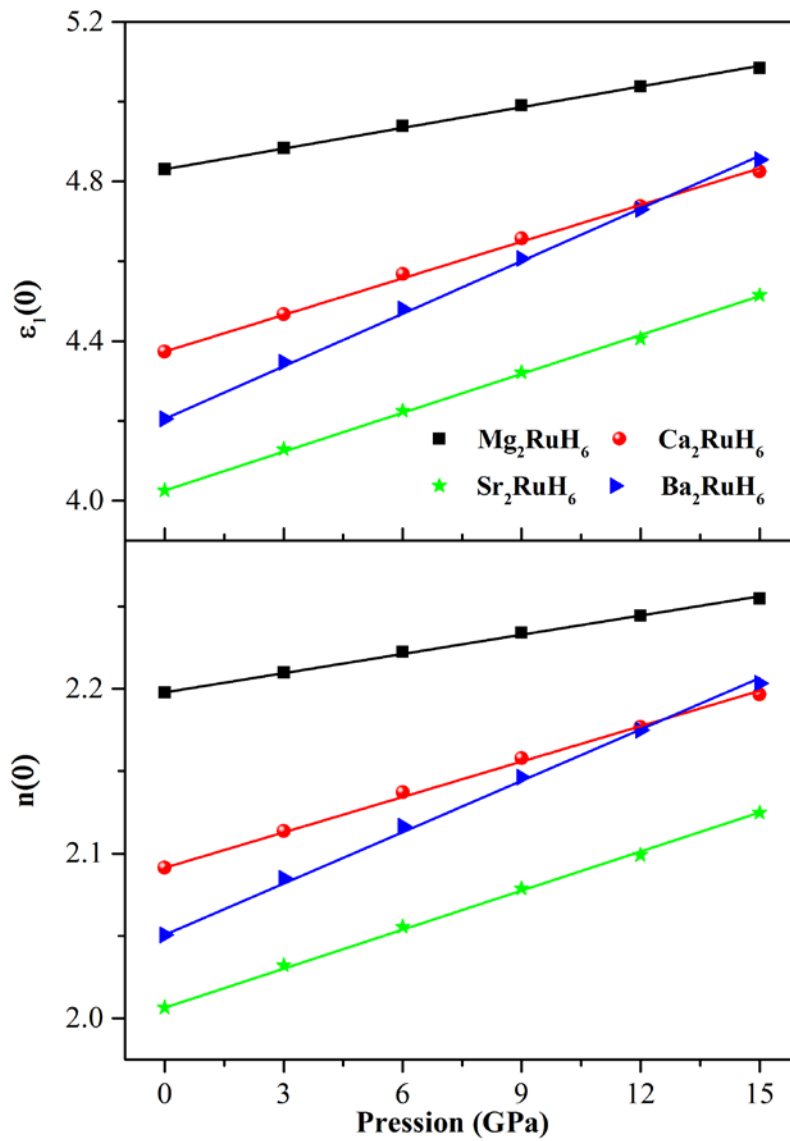
Afin d'étudier l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés optiques des matériaux considérés nous avons calculé les spectres de la fonction diélectrique dans une plage de pression de 0 à 15 GPa. D'après la Figure 7.2, il est clair que la forme des spectres de la fonction diélectrique des matériaux considérés ne s'est pas beaucoup changée sous l'effet de la pression hydrostatique et qu'il s'est produit un décalage des positions de toutes les structures observées vers les hautes énergies comparativement à leurs positions à pression nulle. La raison de cette tendance réside dans le fait de l'augmentation de la largeur de la bande d'énergie interdite sous l'effet de la pression. La Figure 7.14 représente la dépendance de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  et du coefficient de réfraction statique  $n(0)$  de la pression hydrostatique des hydrures  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$ . On remarque que les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  et  $n(0)$  augmentent monotoniquement avec l'augmentation de la pression. On note que les valeurs statiques  $n(0)$  et  $\varepsilon_1(0)$  vérifient bien la relation suivante :  $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ . Les données  $\varepsilon_1(0) - P$  et  $n(0) - P$  sont ajustées par les expressions linéaires suivantes :

$$Mg_2RuH_6 : \begin{cases} n(0) = 2.19789 + 0.389 \times 10^{-2} P \\ \varepsilon_1(0) = 4.8307 + 0.1728 \times 10^{-1} P \end{cases}$$

$$Ca_2RuH_6 : \begin{cases} n(0) = 2.09139 + 0.716 \times 10^{-2} P \\ \varepsilon_1(0) = 4.37386 + 0.3059 \times 10^{-1} P \end{cases}$$

$$Sr_2RuH_6 : \begin{cases} n(0) = 2.00642 + 0.79 \times 10^{-2} P \\ \varepsilon_1(0) = 4.02568 + 0.3247 \times 10^{-1} P \end{cases}$$

$$Ba_2RuH_6 : \begin{cases} n(0) = 2.05063 + 1.039 \times 10^{-2} P \\ \varepsilon_1(0) = 4.20507 + 0.4393 \times 10^{-1} P \end{cases}$$



**Figure 7.14** : Evolution de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  et de l'indice de réfraction  $n(0)$  en fonction de la pression hydrostatique des matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

**RÉFÉRENCES**

- [1] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B. 16 (1977) 1748.
- [2] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [3] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [4] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [5] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [6] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press. (2001).
- [7] B. Amin, P. Iftikhar Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, R. Ahmad, J. Appl. Phys. 109 (2011) 023109.
- [8] H. Haug, S.W. Koch, *Quantum theory of the optical and electronic properties of semi-conductors*, World Scientific. (2004).
- [9] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London. (1972).
- [11] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, Charles Darwin University, Darwin, Australia, John Wiley, Ltd. (2006).
- [12] S.Z. Karazhanov, A.G. Ulyashin, Philos. Mag. 90 (2010) 2925.

# CHAPITRE 8

## **PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES**

Il est nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les propriétés physiques des matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) à une température de zéro absolu, i.e. sans prendre en compte aucun effet thermique. Le présent chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la température et de la pression sur des paramètres physiques macroscopiques comme le paramètre de maille, le module de compression, le coefficient d'expansion thermique, la capacité calorifique à pression constante, la capacité calorifique à température constante et la température de Debye, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye tel qu'il est implémenté dans le programme *GIBBS* [1-5].

### 8.1 Modèle quasi-harmonique

Pour étudier les propriétés thermiques en fonction de la pression et de la température des composés  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ), nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye [1], en utilisant les données E-V (l'énergie totale  $E$  et le volume  $V$  de la maille élémentaire) comme des données d'entrée dans le programme *GIBBS*. Ces valeurs  $E$  et  $V$  sont déterminées dans le cadre de l'approximation GGA08 [6] via le code *CASTEP* [7].

Un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou en perdant des phonons. La contribution des phonons est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz ( $A_{vib}$ ) qui intervient dans l'équation de l'énergie de Gibbs écrite comme suit [1] :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (8.1)$$

$E(V)$  : est l'énergie totale par maille élémentaire obtenue par différentes méthodes de calculs (classiques ou ab-initio)

$PV$  : correspond à la condition de la pression hydrostatique constante

$\theta(V)$  : est la température de Debye

$A_{vib}$  : est l'énergie vibratoire qui peut être exprimée en utilisant le modèle de Debye par l'équation suivante [2,3] :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (8.2)$$

$n$  : est le nombre d'atomes par maille élémentaire

$D(\theta/T)$  : représente l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope,  $\theta$  est donnée par [2] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (8.3)$$

$M$  : est la masse moléculaire par maille élémentaire

$B_s$  : est le module de compressibilité adiabatique [1], donné comme suit :

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (8.4)$$

$f(\eta)$  : est donnée par l'expression suivante [1-5] :

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (8.5)$$

On cherche maintenant l'état d'équilibre  $(P, T)$  pour minimiser la fonction de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  par rapport au volume  $V$  :

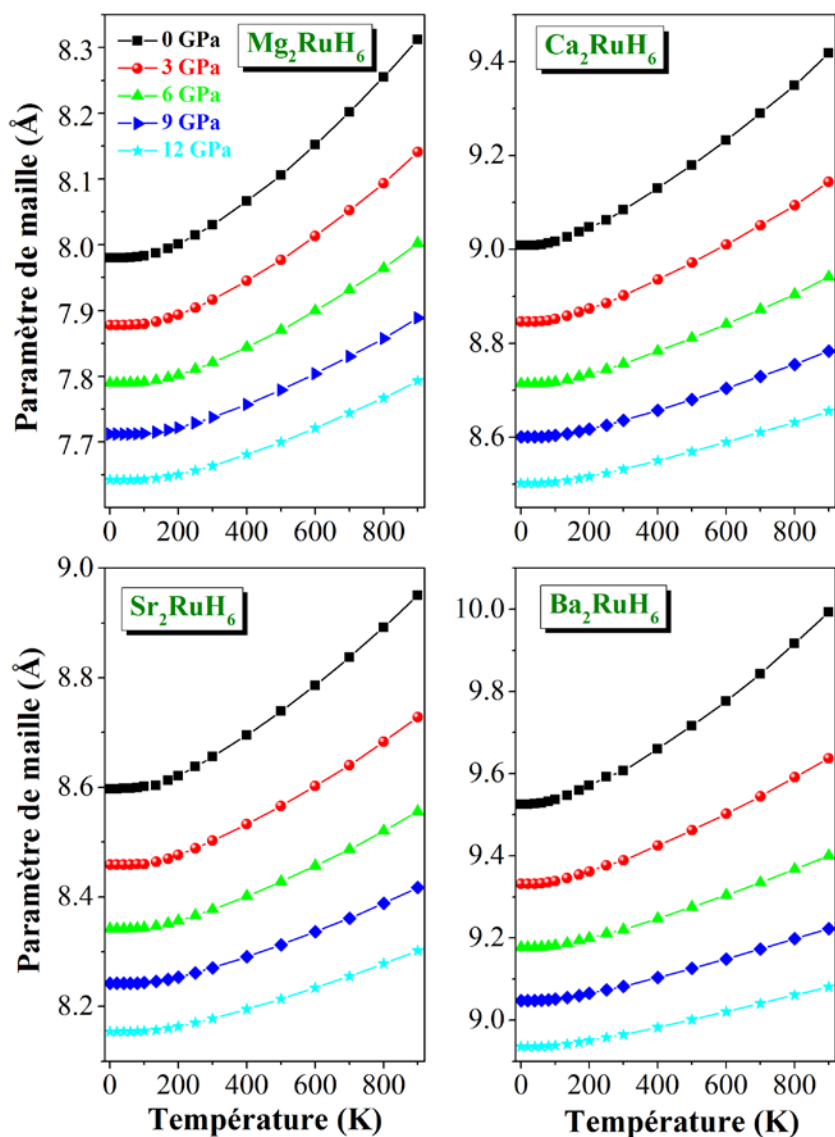
$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (8.6)$$

Cette minimisation de  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [1], le volume  $V(P, T)$ , le potentiel chimique correspondant  $G(P, T)$  et les propriétés macroscopiques tels que : la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , la capacité calorifique à pression constante  $C_P$ , l'entropie  $S$ , le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$ , le paramètre de Grüneisen  $\gamma$ , le module de compression  $B$ , etc.

## 8.2 Effet de la température et de la pression sur le paramètre de maille

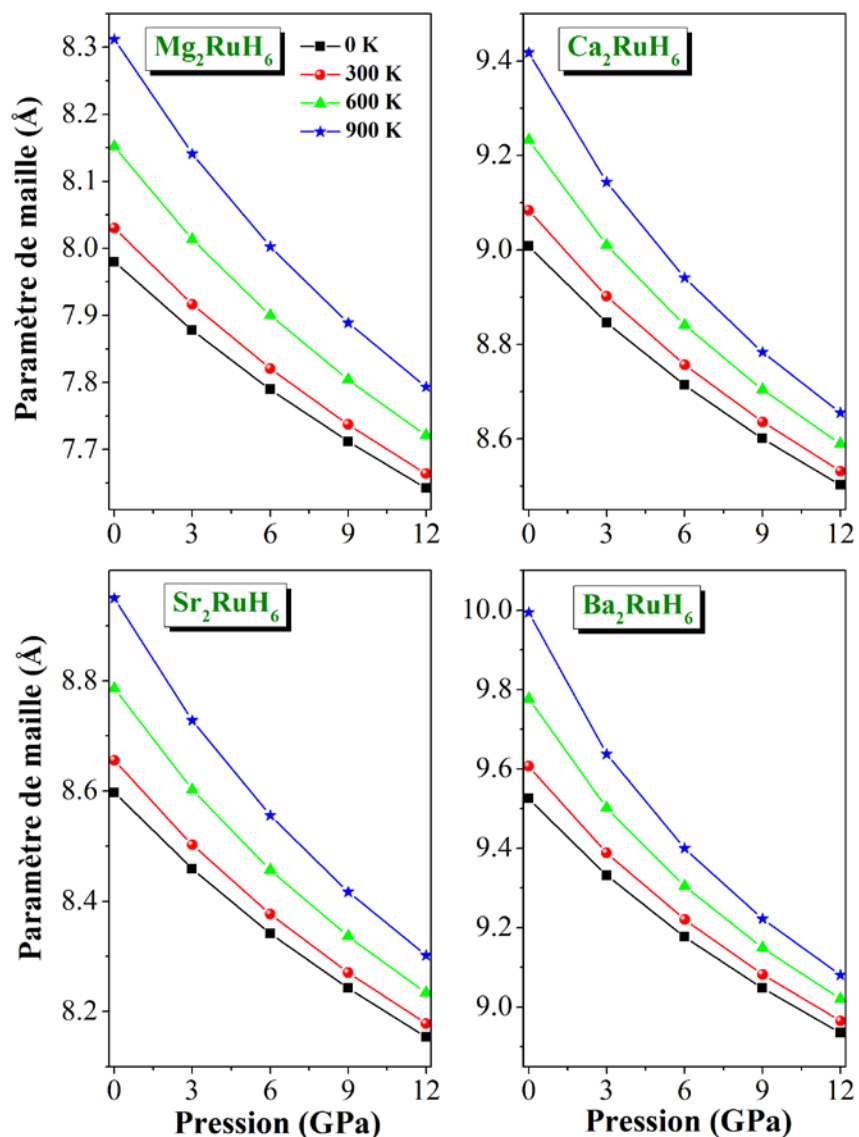
L'effet de la température et de la pression sur le paramètre du réseau  $a$  est représenté sur les Figures 8.1 et 8.2 pour les quatre composés. On remarque que le paramètre du réseau augmente quand la température augmente à une pression donnée. De l'autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît, c.-à-d. le paramètre du réseau diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du paramètre de réseau avec la température diminue avec la croissance de la pression ; la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet. Les valeurs calculées du paramètre de maille des matériaux  $Mg_2RuH_6$ ,

$\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$  à la température ambiante et à pression nulle sont de l'ordre de 8.0303 Å, 8.6557 Å, 9.0840 Å et 9.6070 Å, respectivement.



**Figure 8.1 :** Variation du paramètre de maille ( $a$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux  $\text{A}_2\text{RuH}_6$  ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ).

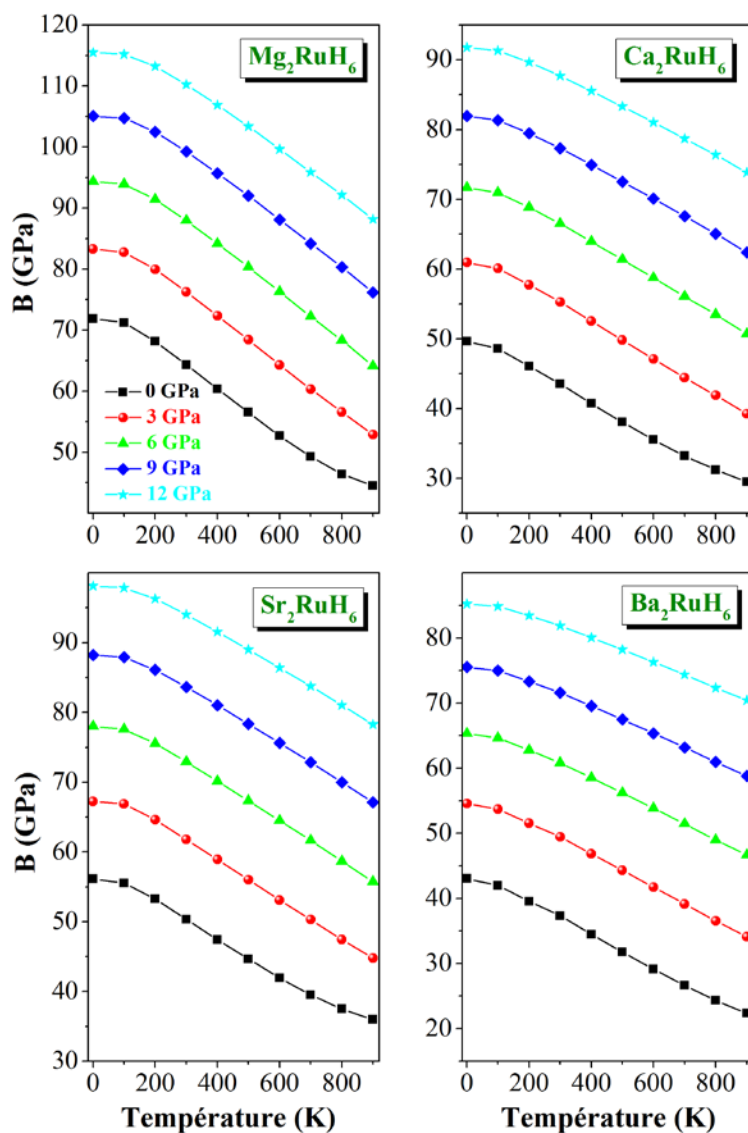




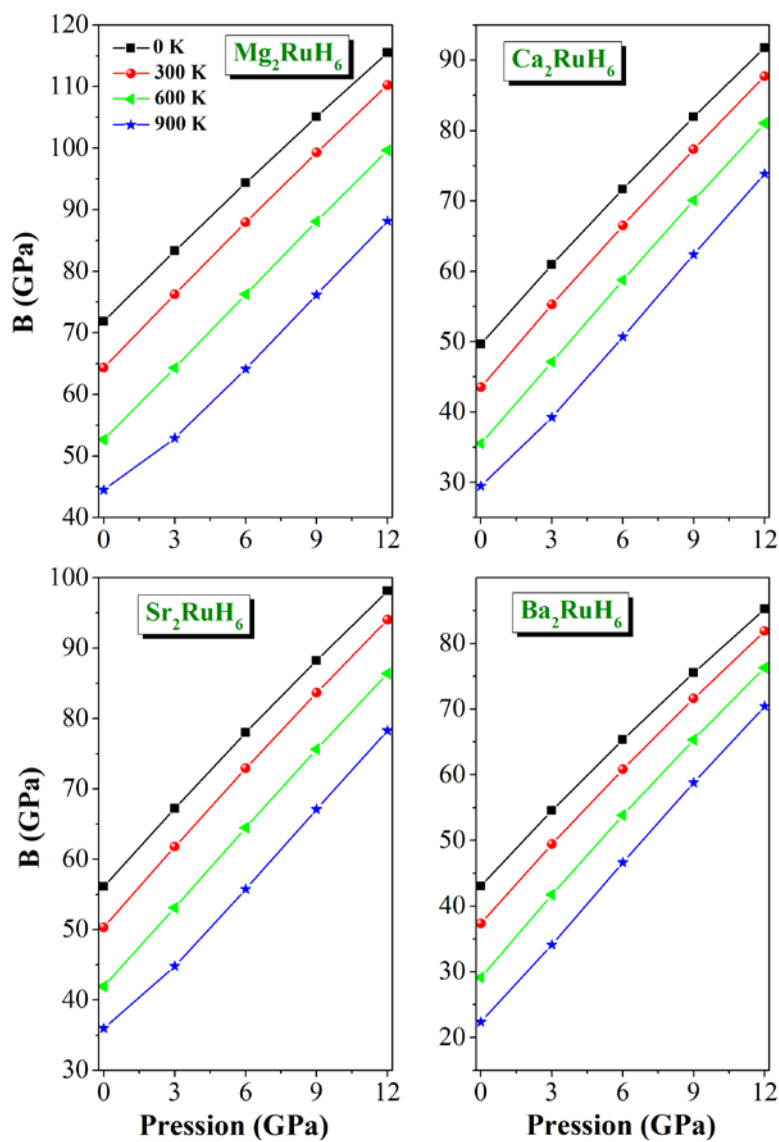
**Figure 8.2 :** Variation du paramètre de maille ( $a$ ) en fonction de la pression à certaines température fixes pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

### 8.3 Effet de la température et de la pression sur le module de compression

Le module de compression est une propriété qui définit la résistance du matériau au changement du volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compression en fonction de la température et de la pression est représentée sur les Figures 8.3 et 8.4 pour les quatre matériaux. D'après ces Figures, on peut constater clairement que le module de compression est presque constant aux basses températures puis il décroît linéairement avec l'augmentation de la température à partir  $T \geq 100$  K. Ceci explique l'augmentation du volume des matériaux étudiés avec la température et que la logique de la proportionnalité inverse entre  $B$  et  $V$  ( $B \propto V^{-1}$ ) est toujours valable. Aussi, on voit que le module de compression augmente presque linéairement avec la pression pour toute température déterminée. Les valeurs statiques du module de compression calculées à  $T = 0$  K et  $P = 0$  GPa sont : 71.88 GPa pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , 56.14 GPa pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ , 49.63 GPa pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et 43.04 GPa pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , respectivement. On note que ces valeurs calculées à partir du modèle quasi-harmonique de Debye sont proches aux valeurs calculées à partir des constantes élastiques mentionnées dans le Tableau 5.3. Les valeurs statiques de  $B$  calculées à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa sont : 64.32 GPa pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ , 50.33 GPa pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ , 43.54 GPa pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et 37.34 GPa pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ .



**Figure 8.3** : Variation du module de compression ( $B$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).



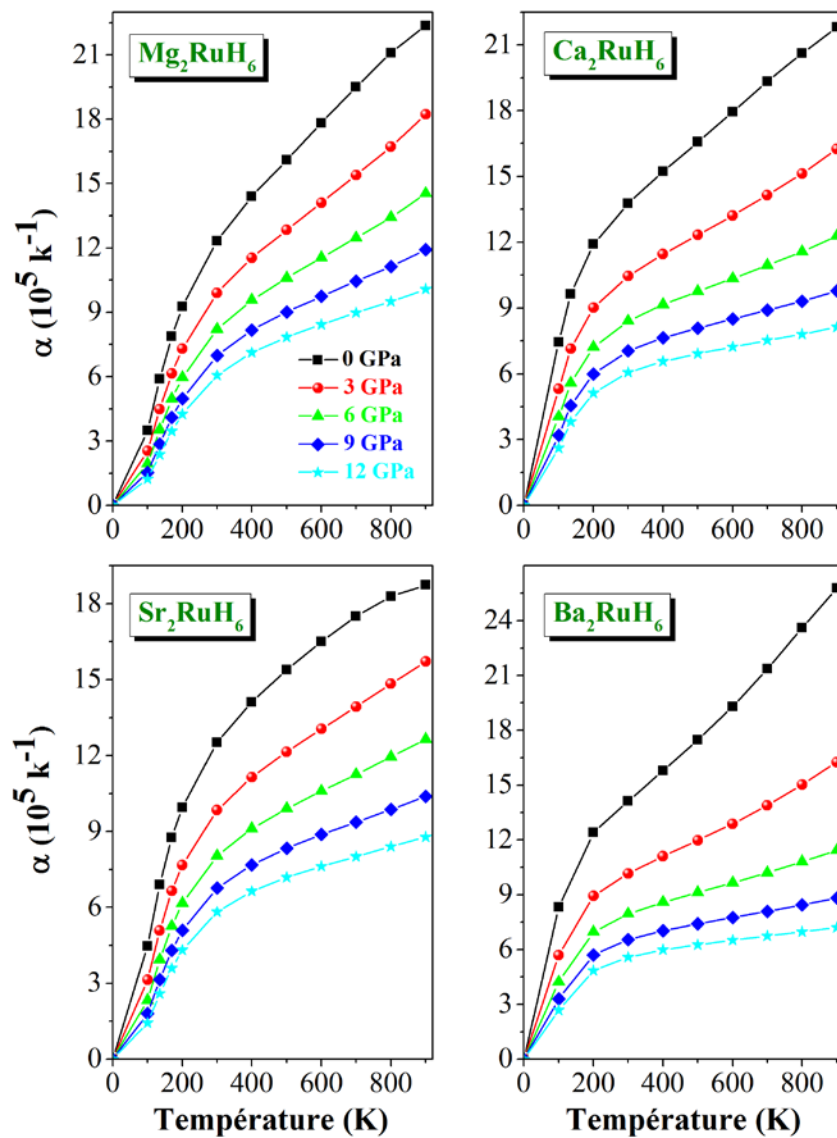
**Figure 8.4 :** Variation du module de compression ( $B$ ) en fonction de la pression à certaines températures fixes pour les matériaux  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ).

#### 8.4 Effet de la température et de la pression sur le coefficient d'expansion thermique

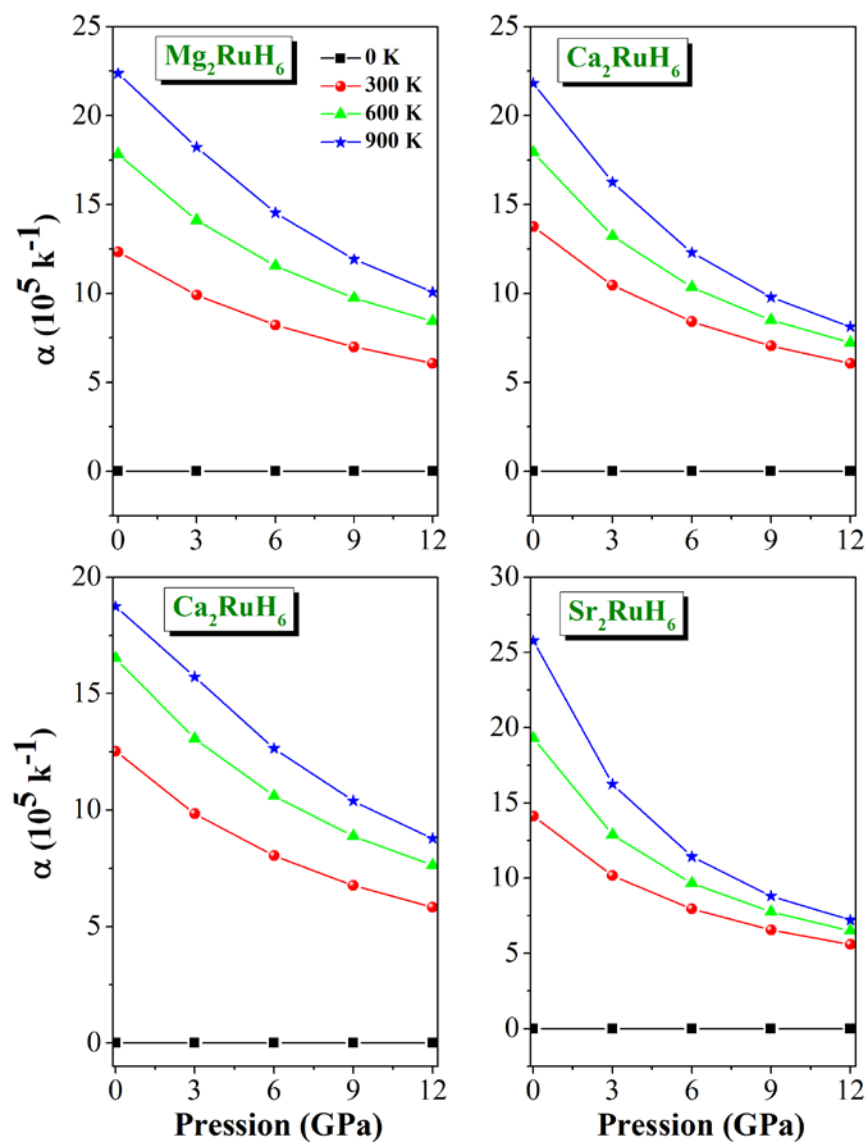
Sous l'effet de la température, le changement du volume d'un matériau est donné par le coefficient d'expansion thermique volumique qui est défini par l'équation suivante [8] :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,\text{vib}}}{B_T V} \quad (8.7)$$

La Figure 8.5 montre la variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température à des pressions différentes (0, 3, 6, 9 et 12 GPa) pour les composés  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ). D'après cette Figure, on constate clairement que  $\alpha$  présente une croissance rapide pour les basses températures inférieures à 300 K ( $T \leq 300 \text{ K}$ ) et lorsque la température est supérieure à 300 K ( $T \geq 300 \text{ K}$ ), il tend graduellement vers une augmentation linéaire. Aux hautes pressions, le coefficient d'expansion thermique tend vers une valeur constante, cela signifie que l'attachement de  $\alpha$  à la température est très faible aux températures élevées. On observe aussi que le coefficient d'expansion thermique est sensible à l'augmentation de la température pour  $P=0 \text{ GPa}$ . À une température donnée, le coefficient d'expansion thermique diminue avec l'augmentation de la pression. A la pression zéro et température ambiante  $\alpha$  est approximativement égale à  $12.34 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6$ ,  $12.52 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{Ca}_2\text{RuH}_6$ ,  $13.76 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{Sr}_2\text{RuH}_6$  et  $14.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{Ba}_2\text{RuH}_6$ . Le coefficient d'expansion thermique augmente avec l'augmentation du volume selon la séquence suivante :  $\text{Mg}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ca}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Sr}_2\text{RuH}_6 \rightarrow \text{Ba}_2\text{RuH}_6$ , par conséquent  $\alpha$  est proportionnel au volume.



**Figure 8.5 :** Variation du coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ).



**Figure 8.6 :** Variation du coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) en fonction de la pression à certaines températures fixes pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ).

### 8.5 Effet de la température et de la pression sur la capacité spécifique à volume constant

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre des phonons nécessaires pour augmenter la température d'un matériau un degré de Kelvin. D'un point de vue expérimental, c'est la capacité spécifique à pression constante  $C_p$  qui est déterminée pour les solides. Cependant elle diffère légèrement de la capacité spécifique à volume constant  $C_v$  qui est une grandeur fondamentale, elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau. La chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  est donnée par la formule [8] :

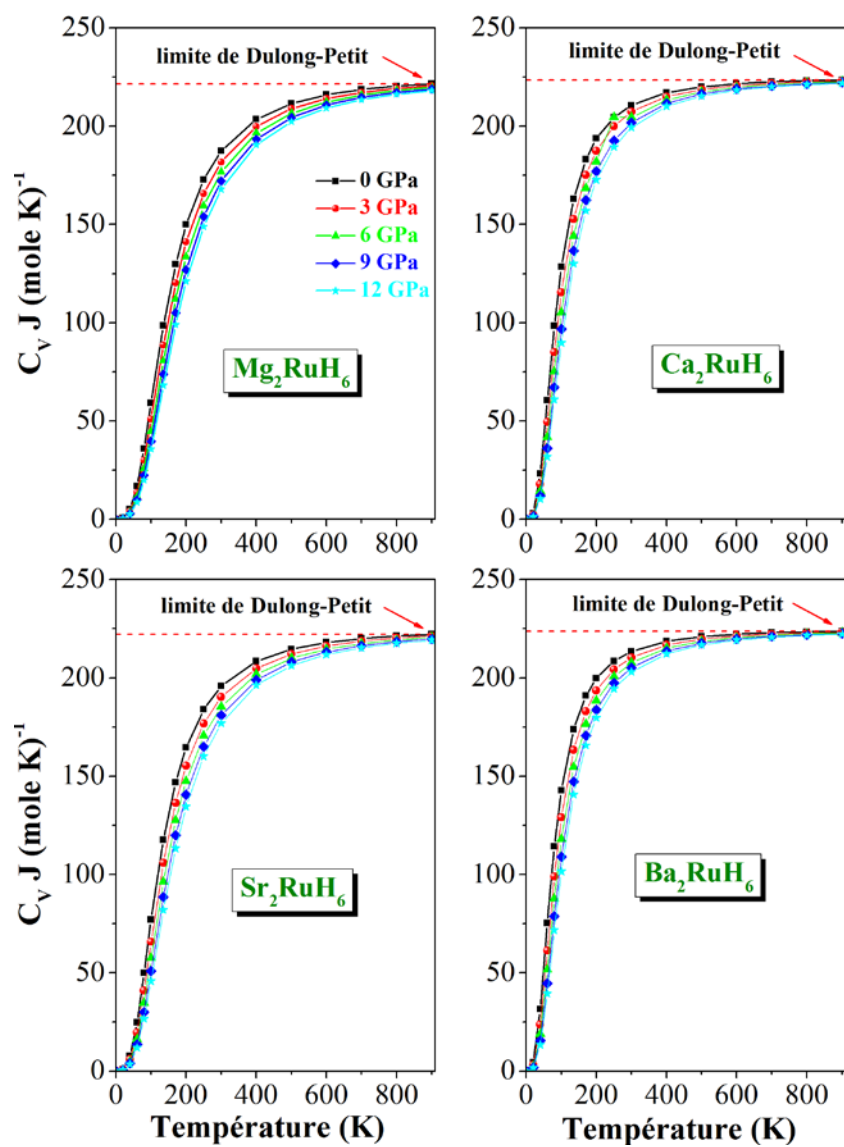
$$C_{v,vib} = 3nk_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (8.8)$$

La Figure 8.7 représente la variation de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la température à certaines pressions fixées (0, 3, 6, 9 et 12 GPa). Aux basses températures, on remarque que  $C_v$  est proportionnelle à  $T^3$  ( $C_v \sim T^3$ ), selon la relation simplifiée de Debye [9] :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \alpha T^3 \quad (8.9)$$

avec  $N = nN_A$ , où  $n$  est le nombre d'atomes dans la formule chimique,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le terme en  $T^3$  décrit la contribution des phonons à la chaleur spécifique. Tandis que, aux températures élevées ( $T > 400K$ ),  $C_v$  augmentent lentement et elle tend vers la limite classique de Dulong et Petit à partir de 900K ( $C_v = 3nR \approx 224 Jmol^{-1}K^{-1}$ ) qui est commune pour tous les solides aux températures élevées [9]. D'un autre côté, on observe aussi qu'à une valeur d'une température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée et que la diminution est rapide lorsque la pression est faible pour les quatre matériaux. On note dans ce présent travail que la valeur de  $C_v$  à 300K et à pression nulle est égale à 187.34  $Jmol^{-1}K^{-1}$  pour  $Mg_2RuH_6$ , 195.74  $Jmol^{-1}K^{-1}$  pour  $Ca_2RuH_6$ , 210.63  $Jmol^{-1}K^{-1}$  pour  $Sr_2RuH_6$  et 213.46  $Jmol^{-1}K^{-1}$  pour  $Ba_2RuH_6$ . La capacité calorifique à volume constant  $C_v$  augmente avec l'augmentation du volume selon la séquence :  $Mg_2RuH_6 \rightarrow Ca_2RuH_6 \rightarrow Sr_2RuH_6 \rightarrow Ba_2RuH_6$ , par conséquent  $C_v$  est proportionnelle au volume.





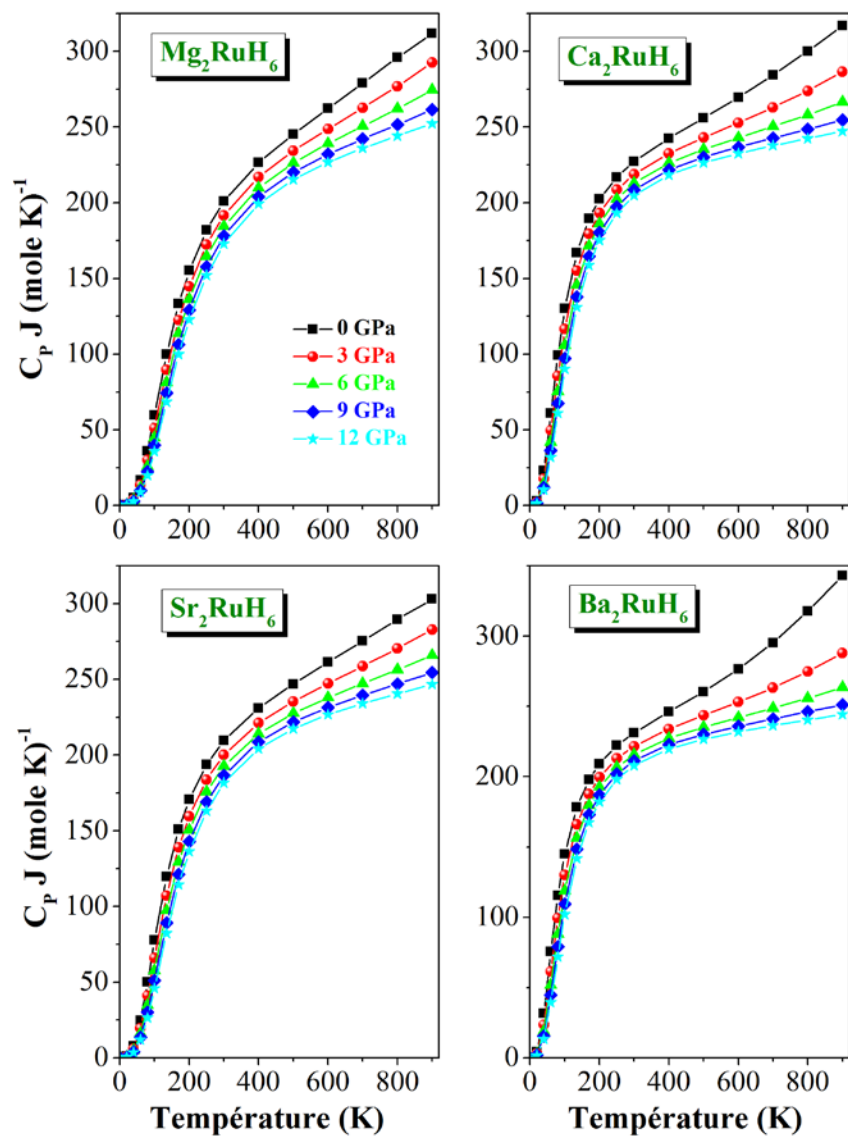
**Figure 8.7** : Variation de la capacité spécifique à volume constant ( $C_V$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg, Ca, Sr et Ba}$ ).

### 8.6 Effet de la température et de la pression sur la capacité spécifique à pression constante

La différence entre  $C_p$  et  $C_v$  est due à la dilatation thermique provoquée par l'effet anharmonique selon la formule thermique suivante [10] :

$$C_{p,vib} = C_{v,vib}(1 + \alpha\gamma T) \quad (8.10)$$

La variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en fonction de la température à certaines pressions fixées (0, 3, 6, 9 et 12 GPa) pour les quatre hydrures  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) est illustrée sur la Figure 8.8. Cette variation de  $C_p$  pour les composés étudiés présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de la variation de  $C_p$  aux plus basses températures est similaire à celle de  $C_v$ . Cependant, dans le domaine de hautes températures  $C_p$  décroît en augmentant la pression et elle ne tend pas à une valeur constante, en particulier à la pression zéro pour les quatre hydrures. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  pour  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa pour  $Mg_2RuH_6$ ,  $Ca_2RuH_6$ ,  $Sr_2RuH_6$  et  $Ba_2RuH_6$  sont:  $200.81 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$ ,  $209.60 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$ ,  $227.17 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$  et  $231.14 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$ , respectivement. On conclut que la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) augmente avec l'augmentation du volume selon la séquence :  $Mg_2RuH_6 \rightarrow Ca_2RuH_6 \rightarrow Sr_2RuH_6 \rightarrow Ba_2RuH_6$ , par conséquent  $C_p$  est proportionnelle au volume.



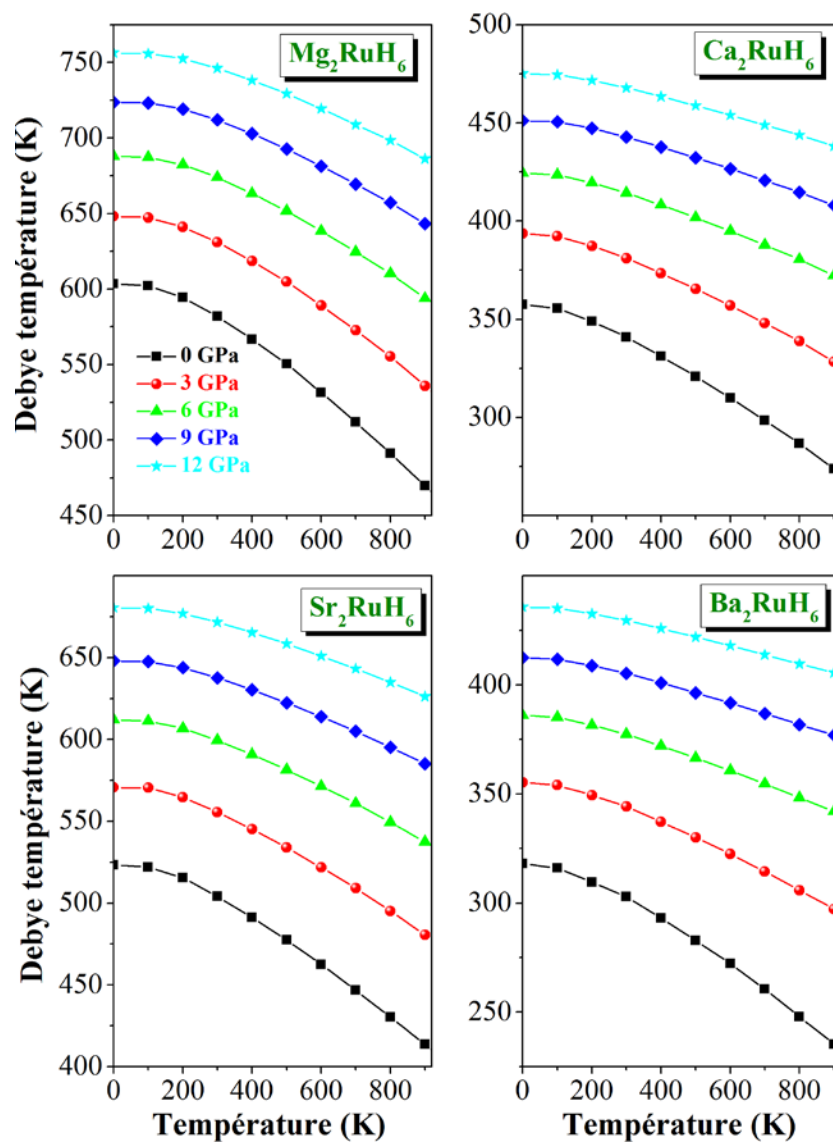
**Figure 8.8** : Variation de la capacité spécifique à pression constante ( $C_p$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg, Ca, Sr et Ba}$ ).

### 8.7 Effet de la température et de la pression sur la température de Debye

La température de Debye est un autre paramètre fondamental qui est directement lié à des nombreuses propriétés physiques des solides telles que la température de fusion, la chaleur spécifique, etc. La température de Debye  $\theta_D$  est donnée par la formule suivante [11] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{1/3} V_m \quad (8.11)$$

La variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température aux certaines pressions fixées est illustrée par les résultats présentés sur la Figure 8.9. On voit que  $\theta_D$  est presque constante de 0 à 100 K et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température pour  $T > 200K$ . Notre  $\theta_D$  calculée à 300 K et à pression nulle est égale à 582 K pour  $Mg_2RuH_6$ , 504 K  $Ca_2RuH_6$ , 341 K  $Sr_2RuH_6$  et 303 K  $Ba_2RuH_6$ . On note dans ce présent travail que la valeur de  $\theta_D$  calculée à pression nulle et à température nulle est égale à 603 K pour  $Mg_2RuH_6$ , 523 K pour  $Ca_2RuH_6$ , 357 K pour  $Sr_2RuH_6$  et 318 K pour  $Ba_2RuH_6$  qui est en bon accord avec la valeur 639 K pour  $Mg_2RuH_6$ , 549 K pour  $Ca_2RuH_6$ , 407 K pour  $Sr_2RuH_6$  et 292 K pour  $Ba_2RuH_6$  calculés via les constantes élastiques (Tableau 5.3). Lorsqu'on compare nos résultats avec ceux calculés à partir les constantes élastiques, on remarque un bon accord et ils se diffèrent entre eux par un pourcentage de 5.97% pour  $Mg_2RuH_6$ , 4.97% pour  $Ca_2RuH_6$ , 14.01% pour  $Sr_2RuH_6$  et 8.18% pour  $Ba_2RuH_6$ . Cela indique que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans le recours aux calculs ab initio très couteux en termes du temps de calcul.



**Figure 8.9 :** Variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température à certaines pressions fixes pour les matériaux  $A_2\text{RuH}_6$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ).

## RÉFÉRENCES

- [1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [2] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Teochew.* 368 (1996) 245.
- [3] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 144112.
- [4] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [5] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 94107.
- [6] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 10 (2008) 1.
- [7] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *First principles methods using castep*, *Zeitschrift fuer Kristallographie [Int. J. Crystallogr.]*. 220 (2005) 567.
- [8] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A.* 65 (1952) 349.
- [9] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789.
- [10] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [11] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (1963) 909.

---

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES

---

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En utilisant deux méthodes complémentaires de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des calculs systématiques détaillés des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques pour les hydrures ternaires à base de ruthénium  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) ont été réalisées. Les propriétés thermodynamiques sont prédites aussi via la combinaison du modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme *GIBBS* et la méthode du pseudopotentiel - ondes planes. Ces matériaux offrent une occasion unique d'étudier le rôle de l'élément alcalino-terreux dans une série isostructurale d'hydrures ternaires à base de ruthénium  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). Nos principales conclusions sont les suivantes :

### 1. Propriétés structurales

- ✓ Les résultats obtenus concernant les paramètres structuraux calculés, tels que le paramètre du réseau  $a_0$ , le paramètre interne de l'atome d'hydrogène  $x_H$ , le module de compression  $B$  et sa dérivée par rapport la pression  $B'$ , sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature scientifique.
- ✓ Le principal effet des substitutions isovalents de l'atome  $A$  selon la séquence suivante :  $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$  est l'augmentation du paramètre de maille des composés  $A_2RuH_6$  et la diminution de la valeur du module de compression. Ceci est expliqué par le fait que l'augmentation des distances interatomiques se traduit par l'affaiblissement des liaisons interatomiques conduisant alors à une faible cohésion du cristal.
- ✓ Les valeurs négatives de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation confirment la stabilité chimique des systèmes  $A_2RuH_6$ .

### 2. Propriétés élastiques

- ✓ Les valeurs des constantes élastiques  $C_{44}$  et  $C_{12}$  sont nettement inférieures à la valeur de la constante élastique  $C_{11}$  ce qui signifie que le matériau est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.
- ✓ La constante élastique  $C_{11}$  augmente plus rapidement avec l'augmentation de la pression comparativement aux modules élastiques  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et  $B$ .



## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

- ✓ Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de la stabilité mécanique de Born, suggérant la stabilité mécanique des hydrures ternaires étudiés avec une rigidité plutôt modérée.
- ✓ La valeur du rapport  $B/G$  de Pugh est égale à 1.44 pour  $Mg_2RuH_6$ , 1.33 pour  $Ca_2RuH_6$  et 1.46 pour  $Sr_2RuH_6$ , ce qui suggère que ces composés peuvent être classés comme des matériaux fragiles. Le rapport  $B/G$  de Pugh pour  $Ba_2RuH_6$  est égal à 1.97, qui est supérieur à la valeur critique de 1.75, ce qui suggère que ce composé peut être classé comme matériau ductile.
- ✓ Les modules élastiques ( $B$ ,  $G_R$ ,  $G_V$ ,  $G_H$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\sigma$ ) et la température de Debye  $\theta_D$  diminuent quand l'atome  $A$  est remplacé dans la série  $A_2RuH_6$  selon l'ordre suivant :  $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ .
- ✓ L'onde acoustique longitudinale est plus grande que celle transversale et les deux ondes acoustiques longitudinales et transversales diminuent dans la même tendance que les constantes élastiques monocristallines par rapport au nombre atomique  $Z$  car les vitesses du son sont proportionnelles à la racine carrée des constantes élastiques correspondantes.
- ✓ Le composé  $Mg_2RuH_6$  est élastiquement isotrope tandis que les autres composés examinés montrent une anisotropie élastique notable.

### 3. Propriétés électroniques

- ✓ Les spectres de la dispersion des bandes d'énergie et les diagrammes de densité d'états correspondants obtenus dans le cadre des approximations TB-mBJ, LDA, GGA96 et GGA08 révèlent un comportement semi-conducteur des systèmes  $A_2RuH_6$ .
- ✓ L'approche TB-mBJ a amélioré sensiblement les valeurs des gaps comparativement à la LDA, la GGA96 et la GGA08. Les valeurs des gaps obtenues via la TB-mBJ seraient en accord les valeurs expérimentales correspondantes attendues.
- ✓ Les largeurs de gaps fondamentaux des hydrures considérés sont dans la gamme ultra-violet ( $\sim 2.7$  à  $3.6$  eV) du spectre d'énergie solaire.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

- ✓ L'analyse de la dispersion des bandes d'énergie révèle que le type de la conductivité électrique de trou de ces hydrures devrait être très faible comparativement à celles des électrons.
- ✓ Les diagrammes de la DOS montrent que les états Ru-*4d* sont les principaux contributeurs de la région supérieure de la bande de valence (près du niveau de Fermi) ce qui indique que ces matériaux peuvent être classés comme des matériaux de type *d*.
- ✓ L'analyse des cartes de la densité de charge révèle que la liaison interatomique est d'un caractère covalent à l'intérieur des unités [RuH<sub>6</sub>], tandis que la liaison entre les atomes A et les unités [RuH<sub>6</sub>] est de type ionique.

### 4. Propriétés optiques

- ✓ Les spectres de certaines constantes optiques, telles que la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie électronique  $L(\omega)$ , ont été examinés dans la gamme d'énergie 0-40 eV.
- ✓ La partie réelle de la fonction diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$  et l'indice de réfraction statique  $n(0)$  augmentent monotoniquement avec l'augmentation de la pression hydrostatique.
- ✓ Les spectres optiques obtenus suggèrent que les matériaux étudiés sont des candidats prometteurs pour l'application en tant que des revêtements antireflets.

### 5. Propriétés thermodynamiques

- ✓ Le paramètre du réseau cristallin augmente quand la température augmente à une pression donnée.
- ✓ Le module de compression est presque constant aux basses températures puis il décroît linéairement avec la température à partir  $T \geq 100 K$ , ceci signifie que la relation  $B \propto V^{-1}$  est toujours valable.
- ✓ la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  augmente rapidement avec la température jusqu'à 400 K, puis elle se rapproche progressivement de la limite classique de Dulong et Petit à partir de 900 K pour les quatre hydrures examinés.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

- ✓ la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  augmente rapidement avec la température jusqu'à  $400\text{ K}$ , puis elle continue à augmenter progressivement.
- ✓ Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente rapidement aux basses températures jusqu'à  $300\text{ K}$  ( $T \leq 300\text{ K}$ ) pour les quatre composés et lorsque la température est supérieure à  $300\text{ K}$  ( $T \geq 300\text{ K}$ ) il tend graduellement vers une augmentation linéaire.
- ✓ La température de Debye  $\theta_D$  est presque constante de  $0$  à  $100\text{ K}$  et puis elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température à partir de  $T > 200\text{ K}$ . Un bon accord entre la valeur de  $\theta_D$  calculée à pression nulle et à température nulle en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye et celle calculée à partir des constantes élastiques.

## Abstract

We report a systematic study of the structural, electronic, optical and elastic properties of the ternary ruthenium-based hydrides  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  and  $Ba$ ) within two complementary first-principles approaches. We describe the properties of the  $A_2RuH_6$  systems looking for trends on different properties as a function of the  $A$  sublattice. Our results are in agreement with experimental ones when the latter are available. In particular, our theoretical lattice parameters obtained using the GGA08 to treat the exchange-correlation functional are in good agreement with experiment. Analysis of the calculated electronic band structure diagrams suggests that these hydrides are wide nearly direct band semiconductors, with a very slight deviation from the ideal direct-band gap behavior and they are expected to have a poor hole-type electrical conductivity. The TB-mBJ potential has been used to correct the deficiency of the standard GGA for predicting the optoelectronic properties. Calculated density of states spectra demonstrates that the topmost valence bands consist of  $d$  orbitals of the Ru atoms, classifying these materials as  $d$ -type hydrides. Analysis of charge density maps tells that these systems can be classified as mixed ionic-covalent bonding materials. Optical spectra in a wide energy range from 0 to 30 eV have been provided and the origin of the observed peaks and structures has been assigned. Optical spectra in the visible range of solar spectrum suggest these hydrides for use as antireflection coatings. The single-crystal and polycrystalline elastic moduli and their related properties have been numerically estimated and analyzed for the first time. Temperature and pressure effects on some macroscopic physical parameters were carried out in a temperature range 0-900 K and a pressure range 0-12 GPa using the quasi-harmonic model of Debye.

**Keywords:** Hydrides; DFT; FP-LAPW; PP-PW; Cristal structure, Elastic moduli, Optoelectronic and thermodynamic properties

## Résumé

Nous rapportons une étude systématique des propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermodynamique des hydrures ternaires à base de ruthénium  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  et  $Ba$ ) en utilisant deux approches complémentaires de premiers principes. Les variations des propriétés physiques des systèmes  $A_2RuH_6$  en relation avec la nature chimique de l'atome  $A$  ont été examinées. Nos résultats sont en accord avec ceux de l'expérience quand ils sont disponibles. En particulier, le paramètre du réseau obtenu en utilisant la GGA08 pour traiter le potentiel d'échange-corrélation est en bon accord avec l'expérience. L'analyse des diagrammes de la structure de bandes électroniques suggère que ces hydrures sont des semi-conducteurs à large bande interdite presque directe, avec un très léger écart par rapport au gap direct idéal. Le potentiel TB-mBJ a été utilisé pour corriger l'insuffisance de la GGA standard pour prédire les propriétés optoélectroniques. Les spectres de la densité d'états démontre que le maximum de la bande de valence est constituée d'orbitales  $d$  des atomes Ru, ce qui classifie ces matériaux en tant qu'hydrures de type  $d$ . L'analyse des cartes de la densité de charge indique que ces systèmes peuvent être classés parmi les matériaux de liaisons chimiques de caractère mixte ; ionique et covalente. Les spectres optiques ont été étudiés dans une large plage d'énergie de 0 à 30 eV et l'origine de structures observées a été déterminée. Les spectres optiques dans la plage visible du spectre solaire suggèrent que ces hydrures peuvent être utilisés comme des revêtements antireflets. Les modules élastiques monocristallins et polycristallins et les propriétés y associées ont été numériquement estimés et analysés pour la première fois. L'étude des effets de la température et de la pression sur la quelques paramètres physiques macroscopiques a été effectuée dans une plage de température de 0 à 900 K et de pression de 0 à 12 GPa en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye.

**Mots clés :** Hydrides ; DFT ; FP-LAPW ; PP-PW ; Structure cristalline ; modules élastiques ; Propriétés optoélectroniques et thermodynamiques

## ملخص

تم تقديم دراسة منهجية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، المرنة و الترموديناميكية للهيدريدات الثلاثية المبنية على الروثينيوم:  $A_2RuH_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) باستخدام طريقتين متكاملتين في إطار المبادئ الأولى. تمت دراسة تعلق الخصائص الفيزيائية للمركبات  $A_2RuH_6$  بالطبيعة الكيميائية للذرة  $A$ . تتفق نتائجنا مع النتائج التجريبية المتوفرة. على وجه الخصوص، تتفق قيم معاملات ثابت الشبكة البلورية النظرية المتحصل عليها باستخدام ال GGA08 من أجل معالجة كمون التبادل والترابط اتفاقا جيدا مع التجربة. تشير نتائج تحليل شرائط الطاقة الإلكترونية إلى أن هذه الهيدريدات هي أنصاف نواقل بموانع طاقة كبيرة وتقريبا مباشرة مع انحراف طفيف جدا عن السلوك المثالي للفجوة المباشرة ومن المتوقع أن تكون الناقلية الكهربائية للثقوب ضعيفة. تم استخدام كمون ال TB-mBJ لتصحيح نقص ال GGA للتنبؤ بالخصائص الإلكترونية. بينت أطراف كثافة الحالات أن قمة أعلى شريط تكافؤ تتكون من المدارات  $d$  للذرات Ru مما يؤدي إلى تصنيف هذه المواد ضمن الهيدريدات من نوع  $d$ . يشير خرائط كثافة الشحنة أن هذه المركبات يمكن أن تصنف على أنها مواد ذات مزيج من الروابط التكافؤية والأيونية. تمت دراسة الأطياف الضوئية في مجال طاقتي من 0 إلى 30 eV وتم تعيين أصل منشأ البنيات الظاهرة. تشير الأطياف الضوئية في المجال المرئي اللطيف الشمسي أن هذه الهيدريدات يمكن استخدامها كطلاء مضاد للانعكاس. تم حساب وتحليل ثوابت المرونة لأحادي البلورة ولتعدد البلورات والخصائص المرتبطة بها لأول مرة. تمت دراسة تأثيرات درجة الحرارة والضغط على عدد من المعاملات الفيزيائية الماكروسكوبية في مجال حرارة من 0 إلى 900 K وضغط هيدروستاتيكي من 0 إلى 12 GPa باستخدام النموذج الشبه هرموني لديبياي.

**كلمات مفتاحية:** هيدريدات؛ DFT ; FP-LAPW ; PP-PW ; معاملات المرونة؛ البنية البلورية؛ الخواص الإلكترونية و الترموديناميكية