

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1

THESE

**Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de**

DOCTORAT ES-SCIENCES

Option: Physique du Solide

Par

Mr. SALIM BOURAS

THEME

**“Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs
 A_2PtH_6 , ($A=K, Rb, Cs$), $NaXIrH_6$ ($X=Ca, Sr, Ba$) et $Be_xMg_{1-x}S_yTe_zSe_{1-y-z}$
par ab initio.”**

Soutenue le: 29 / 09 /2015

Devant le jury

Président:	Dr. A. LAYADI	Prof. Université Ferhat Abbas Sétif 1
Rapporteur:	Dr. B. GHEBOULI	MCA Université Ferhat Abbas Sétif 1
Examineurs:	Dr. R. KHENATA Dr. N. BOUARISSA	Prof. Université de Mascara Prof. Université de M'sila
Invité:	Dr. A. ROUMILI	Prof. Université Ferhat Abbas Sétif 1

Remerciements

A Monsieur B.GUEBOULI toute ma gratitude pour le sujet qu'il m'a proposé, pour ses conseils, son aide et son constant intérêt tout le long de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer à monsieur A.LAYADI, Professeur à l'UFAS ma respectueuse gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Que messieurs R. KHENATA Professeur à l'université de Mascara, N.BOUARISSA Professeur à l'université de M'sila qui ont accepté d'examiner ce travail trouvent ici toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont à Mon cher ami Monsieur A.ROUMILI Professeur à l'UFAS qui a bien voulu accepter de participer à ce jury.

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités et propriétés des semi-conducteurs	
I. A. Généralités sur les matériaux	3
I. A. 1. Matériaux semi-conducteurs	3
I. A. 2. Type de semi-conducteurs	4
I. A. 2. 1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque	4
I. A. 2. 1. a. Calcul de la concentration intrinsèque et le niveau de Fermi intrinsèque	4
I. A. 2. 2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque	5
I. A. 2. 2. a. Semi-conducteur extrinsèque type N	5
I. A. 2. 2. b. Semi-conducteur extrinsèque type P	6
I. A. 2. 3. Classification des semi-conducteurs	6
I. A. 3. Réseau réciproque	6
I. A. 4. Première zone de Brillouin	7
I. B. Propriétés des semi-conducteurs	8
I. B. 1. Propriétés structurales	8
I. B. 1. 1. Structure cristalline	8
I. B. 1. 2. Système cristallin	8
I. B. 1. 3. Equation d'état	9
I. B. 2. Propriétés Mécaniques	9
I. B. 2. 1. Constantes élastiques	9
I. B. 2. 1. a. Calcul de C_{11} et C_{12}	10
I. B. 2. 1. b. Calcul de C_{44}	10
I. B. 2. 1. c. Module de Young	11

I. B. 2. 1. d. Coefficient de Poisson	11
I. B. 2. 1. e. Modules de compression et de compressibilité	12
I. B. 2. 1. f. Module de cisaillement	12
I. B. 2. 1. g. Facteur d'anisotropie	13
I. B. 2. 2. Vitesses de modes	13
I. B. 2. 3. Température de Debye	14
I. B. 3. Propriétés électroniques	15
I. B. 3. 1. Bandes d'énergie	15
I. B. 3. 2. Structure électronique	15
I. B. 3. 3. Gap direct	16
I. B. 3. 4 Gap indirect	16
I. B. 3. 5. Densité électronique	16
I. B. 3. 6. Masse effective	16
I. B. 4. Phonons optiques et acoustiques	17
I. B. 5. Propriétés diélectriques	18
I. B. 5. 1. Constantes diélectriques	18
Références	18
Chapitre II. A. Outil de simulation	
II. A. 1. Introduction	20
II. A. 2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	20
II. A. 3. Approximation de Born-Oppenheimer	21
II. A. 4. Approximation à un électron	22
II. A. 5. Approximation de Hartree	23

II. A. 6. Approximation de Hartree-Fock	24
II. A. 7. Approximation de Thomas-Fermi	25
II. A. 8. Méthode $X\alpha$ de Slater	25
II. A. 9. Théorie de la fonctionnelle de la densité	26
II. A. 9. 1. Modèle de Hohenberg-Kohn	26
II. A. 9. 2. Calcul approximatif de l'énergie d'échange et de corrélation	26
II. A. 9. 2. a. Approximation de la densité locale (LDA)	27
II. A. 9. 2. a. 1. Modèle de Wigner	27
II. A. 9. 2. a. 2. Modèle de Ceperley-Adler	27
II. A. 9. 2. a. 3. Modèle de Hedin-Lundqvist	28
II. A. 9. 2. b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	29
II. A. 9. 2. b. 1. Modèle Perdew –Wang	29
b. 2. Modèle Perdew-Burke-Ernzerhof	30
II. A. 10. Auto-cohérence dans les calculs de la D.F.T.	30
Chapitre II. B. Méthodes de pseudo potentiel et ondes planes	
II. B. 1. Introduction	32
II. B. 2. Théorème de Bloch	33
II. B. 3. Echantillonnage de la première zone de Brillouin	33
II. B. 4. Energie de coupure	34
II. B. 5. Méthode de pseudo-potentiel	34
II. B. 5. 1. Approximation du cœur gelé	35
II. B. 5. 2. Formulation de Philips-Kleinman	35

II. B. 5. 3. Construction de pseudo-potentiel	36
II. B. 5. 3. a. Pseudo-potentiel à norme conservée	36
II. B. 5. 3. b. Pseudo-potentiel ultra soft (US-PP)	37
II. B. 5. 4. Application de pseudo-potentiel	38
II. B. 5. 5. Génération de pseudo-potentiel	38
Références	40
Chapitre III. Semi-conducteurs X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$)	
III. A. Introduction	43
III. B. Caractérisation structurale	43
III. B. 1. Système cristallin	43
III. B. 2. Constante du réseau et paramètre interne	44
III. B. 3. Distances interatomiques	46
III. B. 4. Capacité du cristal	46
III. B. 5. Stabilité thermodynamique	47
III. B. 6. Module de compression	48
III. C. Caractérisation élastique	48
III. C. 1. Constantes élastiques	49
III. C. 2. Stabilité élastiques	50
III. C. 3. Caractérisation mécanique	50
III. C. 3. a. Anisotropie	51
III. C. 3. b., Ductilité, rigidité et expansion	51
III. C. 3. C. Vitesses de modes et température de Debye	52

III. C. 3. d. Vitesses d'ondes élastiques	52
III. D. Propriétés électroniques	54
III. D. 1. Structure de bandes	54
III. D. 2. Gap d'énergie	55
III. D. 3 c. Densité totale et locale de charge	57
III. D. 4. Masse effective	58
III. E. Propriétés optiques	59
III. E. 1. Transitions optiques	59
III. E. 2. Constantes diélectriques	61
III. F. Conclusion	62
Références	63
Chapitre IV. Semi-conducteurs $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$)	
IV. A. Semi-conducteurs $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$)	64
IV. A. 1. Caractérisation structurale	64
IV. A. 1. a. Système cristallin	64
IV. A. 1. b. Constante du réseau et paramètre interne	65
IV. A. 1. c. Module de compression	67
IV. A. 2. Caractérisation élastique	67
IV. A. 2. a. Constantes élastiques	67
IV. A. 2. b. Stabilité élastiques	69

IV. A. 3. Caractérisation mécanique	70
IV. A. 3. a. Anisotropie	70
IV. A. 3. b. Ductilité, rigidité et expansion	70
IV. A. 3. c. Vitesses de modes et température de Debye	71
IV. A. 3. d. Vitesses d'ondes élastiques	72
IV. A. 4. Propriétés électroniques	73
IV. A. 4. a. Structure de bandes	74
IV. A. 4. b. Gap d'énergie	75
IV. A. 4. c. Densité électronique de charge	75
IV. A. 5. Propriétés optiques	78
IV A. 5. a. Constante diélectrique statique	78
IV A. 5. b. Constante diélectrique dynamique	80
IV A. 5. b. Transitions optiques	80
IV A. 5. c. Absorption, réflectivité et fonction de perte	81
IV A. 5. d. Energie de perte	82
IV A. 5. e. Indice de réfraction	83
IV A. 5. f. Conductivité optique	83
IV. A. 5. Propriétés thermodynamiques	84
IV. A. 5. a. Energie libre	84
IV. A. 5. b. Enthalpie	85
IV. A. 5. b. Capacité calorifique	85

IV. F. Conclusion	86
Références	87
 Chapitre V. Semi-conducteurs BeX ($X = S, Se, Te$), MgX ($X = S, Se, Te$) et $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$	
V. A. Semi-conducteurs BeX ($X = S, Se, Te$) et MgX ($X = S, Se, Te$)	89
V. A. 1. Caractérisation structurale	89
V. A. 1. a. Système cristallin	89
V. A. 1. b. Constante du réseau et module de compression	90
V. A. 2. Caractérisation mécanique	90
V. A. 2. a. Constantes élastiques et stabilité	90
V. A. 3. Propriétés électroniques	91
V. A. 4. Phonons optiques et acoustiques	92
V. A. 4. a. Fréquences longitudinales et transversales des phonons optiques	92
V. A. 4. b. Constantes diélectriques	92
V. B. Semi-conducteurs $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$	94
V. B. 1. Propriétés structurales	94
V. B. 1. a. Condition d'épitaxie sur un substrat $BeTe$	94
V. B. 1. b. Paramètre de la maille et module de compression	96
V. B. 2. Constante élastiques et stabilité	97
V. B. 2. a. Caractéristique mécaniques	98
V. B. 3. Propriétés électroniques	99
V. B. 3. a. Structure de bandes	99
V. B. 3. b. Gaps d'énergie	100
V. B. 4. Etude des phonons	101

V. B. 4. a. Fréquences longitudinales et transversales des phonons optiques	102
V. B. 4. b. Constantes diélectriques	104
V. B. 4. c. Charge effective	104
V. 2. 4. d. Masse effective	106
V. B. 6. Conclusion	107
Références	108
Conclusion générale	109

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

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

Divers paramètres influent sur le comportement des propriétés physiques des matériaux, en particulier la structure cristallographique, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Les semi-conducteurs hydrures ternaires et quaternaires étudiés dans ce travail présentent des propriétés très intéressantes et font de ces systèmes de très bons candidats dans beaucoup d'applications technologiques notamment pour le stockage d'hydrogène.

Les semi-conducteurs binaires composés des éléments du groupe II tel que (*Be, Mg*) et VI (*S, Se, Te*) ont un large gap, cristallisent dans les structures rocksalt, zinc-blende, wurtzite et NiAs. Ces composés ont un impact technologique dans différentes applications en optoélectroniques, dans les dispositifs luminescents et sont capable de fonctionner à température élevée. Les multi composants semi conducteurs $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ formés par les mêmes éléments du groupe II et VI sont étudiés dans le but de remplacer les semi conducteurs binaires dans les mêmes applications et sont très utilisés dans le domaine de l'optoélectronique.

Parmi les alternatives de calcul des premiers principes qui se présentent, on cite la modélisation (simulation numérique) qui est un outil de base pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. Ces modèles théoriques expliquent parfaitement les observations expérimentales et particulièrement quand l'expérience est difficilement réalisable et orientent l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. Différents modèles théoriques sont disponibles pour les chercheurs comme la méthode empirique, semi empirique et ab initio. Ce travail de thèse a été réalisé par la méthode des premiers principes (ab-initio) en utilisant un pseudo potentiel avec ondes planes (PP-PW).

Cette thèse comprend cinq chapitres en plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale qui permet de faire un bilan sur la qualité et l'intérêt du choix de ces matériaux.

Le premier chapitre présente des généralités sur les différentes propriétés des semi-conducteurs.

Le deuxième chapitre comporte deux parties : la première partie présente la méthode de calcul et les principales notions de la théorie de la densité fonctionnelle depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux. La deuxième partie est consacrée à la description de la méthode des pseudo potentiels avec ondes planes (PP-PW).

Le troisième chapitre expose les résultats et l'interprétation des propriétés physiques des composés semi-conducteurs hydrures ternaires obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code CASTEP.

Le quatrième chapitre présente les résultats des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des semi-conducteurs quaternaires hydrures en utilisant le formalisme cité ci-dessus.

Le cinquième chapitre fera l'objet des résultats des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des multi composants semi-conducteurs $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ et les composés binaires qui les constituent obtenus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code ABINIT.

CHAPITRE I

GENERALITES ET PROPRIETES DES

SEMI-CONDUCTEURS

I. A. Généralités sur les matériaux

La science des matériaux consiste en la dépendance de leurs utilisations sur leurs propriétés. L'utilisation des matériaux passe de l'empirique à la technologie de pointe. Les matériaux contiennent en général les défauts tel que les joints de grains, les sites interstitiels et les dislocations. Ceci les rend capables d'acquérir des propriétés physiques adéquates. On distingue plusieurs types de matériaux tels que les métaux, les céramiques, les polymères, les composites et les semi-conducteurs.

I. A. 1. Matériaux semi-conducteurs

Un matériau de faible résistivité est un métal, celui dont la résistivité excède $10^8 \Omega.cm$ est un isolant. La résistivité des semi-conducteurs est entre celle de ces deux types de matériaux. La conduction dans les semi-conducteurs est assurée par les électrons et les trous. Un semi-conducteur pur est appelé intrinsèque, celui qui contient des impuretés est dit extrinsèque. Les liaisons dans les semi-conducteurs binaires $II - VI$ sont proches des liaisons covalentes. Dans les semi-conducteurs binaires $II - VI$, un atome de l'élément II prend trois atomes voisins de l'élément VI et l'atome de l'élément VI prend trois atomes voisins de l'élément II . Le réseau de cette structure est une variante de la structure diamant (blende de zinc), qui est constituée de deux structures cubiques à faces centrées imbriquées et décalés l'un de l'autre d'un quart de la diagonale principale. Les semi-conducteurs $II - VI$ montrent une large bande interdite, qui est reliée à l'émission ou à l'absorption d'une lumière de longueur d'onde caractéristique du matériau. Ceci donne un avantage aux semi-conducteurs $II - VI$ comme applications dans les composants optiques et électroniques. Ces applications sont destinées aux diodes électroluminescentes, diodes laser et photodiodes et dans le domaine de hautes puissance et fréquence dans les composants robustes. Les semi-conducteurs ternaires et quaternaires hydrures X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) et $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) sont utilisés dans le domaine de stockage de l'hydrogène. Les multi-composants semi-conducteurs formés par les éléments des groupes II (Be, Mg), et VI (S, Se, Te), sont étudiés dans le but de remplacer les semi-conducteurs binaires dans les mêmes applications.

I. A. 2. Type de semi-conducteurs

On distingue deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

I. A. 2. 1. Semi-conducteur pur ou intrinsèque

Un semi-conducteur pur, régulier et sans défauts structurels est dit intrinsèque. Son comportement électrique est déterminé par la structure du matériau et ne dépend que de la température. Il présente les caractéristiques suivantes:

- * Les porteurs de charge (électrons et trous) sont créés par les défauts et par excitation thermique des électrons de valence.
- * Le nombre d'électrons dans la bande de conduction et celui des trous dans la bande de valence sont égaux.
- * Le niveau de Fermi intrinsèque E_F est localisé au voisinage du milieu de la bande interdite.

I. A. 2. 1. a. Calcul de la concentration et le niveau de Fermi intrinsèque

Le nombre effectif d'électrons et de trous dans les bandes de conduction et de valence est donné par [1]:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_C(E) f(E) dE \quad \text{I. 1}$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_V(E) [1 - f(E)] dE$$

où la probabilité de présence d'un électron sur un niveau d'énergie E est donnée par la fonction de Fermi-Dirac [2]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad \text{I. 2}$$

où k_B , T et E_F sont la constante de Boltzmann, la température et l'énergie de Fermi.

Le nombre de places disponibles aux électrons dans la bande de conduction $N_C(E)$ et aux trous dans la bande de valence $N_V(E)$ est donné par:

$$N_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}$$

$$N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$

I. 3

où \hbar , m_c et m_v sont respectivement la constante de Planck normalisée, la masse effective des électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence.

Par intégration, on trouve:

$$n = N_C e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}}$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_v - E_F}{k_B T}}$$

I. 4

avec $np = n_i^2$ I. 5

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_V}{N_C}$$

I. 6

où N_c , N_v et n_i sont respectivement la densité effective d'électrons dans la bande de conduction, celle des trous dans la bande de valence et la concentration intrinsèque.

Les semi-conducteurs intrinsèques sont purement théoriques, du fait qu'aucune technique ne permet d'élaborer des cristaux réguliers. Par conséquent, les études s'orientent vers les semi-conducteurs extrinsèques.

I. A. 2. 2. Semi-conducteur dopé ou extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques. L'introduction des dopants crée des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus adapté à l'utilisation du semi-conducteur. On classe ces semi-conducteurs suivant le type de dopage.

I. A. 2. 2. a. Semi-conducteur extrinsèque type N

Un semi-conducteur extrinsèque de type N est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on introduit des impuretés de type donneurs (N, P, As, Sb). Ce genre de dopage consiste à augmenter la densité des électrons dans le semi-conducteur intrinsèque.

I. A. 2. 2. b. Semi-conducteur extrinsèque type P

Un semi-conducteur extrinsèque de type P est un semi-conducteur intrinsèque où on introduit des impuretés de type accepteurs (B, Al, Ga, In). Dans ce dopage, on augmente la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque.

I. A. 2. 3. Classification des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont classés selon leur composition chimique et leur stœchiométrie. Il existe des semi-conducteurs élémentaires tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain gris ($\alpha-Sn$), qui appartiennent au groupe IV du tableau périodique. On a également des semi-conducteurs $II-VI$ associant les éléments $II(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)$ et $VI(O, S, Se, Te)$. La combinaison de plusieurs éléments de ces deux groupes donne aussi un multi composant semi-conducteur.

I. A. 3. Réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est défini comme étant l'ensemble des vecteurs \vec{G} tels que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ pour tout vecteur \vec{R} du réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ. Le réseau réciproque n'a pas de signification physique réelle, mais il est commode pour représenter les familles de plans réticulaires, simplifie certains calculs géométriques et indispensable pour interpréter les phénomènes de diffraction. La détermination du réseau réciproque nécessite la connaissance de la maille primitive. On montre dans le tableau I. 1 les différents réseaux réciproques des systèmes cubiques.

Tableau I. 1. Le réseau réciproque, son paramètre de maille et la géométrie de la première zone de Brillouin des différents systèmes cubiques.

Réseau direct (paramètre)	Réseau réciproque (paramètre)	Première zone de Brillouin
Cubique (a)	Cubique ($2\pi/a$)	Cube
Cubique centré (a)	Cubique faces centrées ($4\pi/a$)	Octaèdre obtus
Cubique faces centrées (a)	Cubique centré ($4\pi/a$)	Dodécaèdre rhombique

I. A. 4. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [2]. Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique. La première zone de Brillouin pour la structure blende de zinc est montrée sur la figure I. 3. Cette structure montre les points de hautes symétries Γ , X , L et W tel que:

1- Le point Γ a les coordonnées $k_x = k_y = k_z = 0$.

2- Le point X situé au centre d'une facette de l'octaèdre appartenant à l'un des axes k_x , k_y ou k_z . Nous avons donc $k_x = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$.

3- Le point L est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre ayant les coordonnées:

$$k_L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

4- Le point W se trouve sur l'un des sommets des faces carrées et les coordonnées sont:

$$k_W = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right)$$

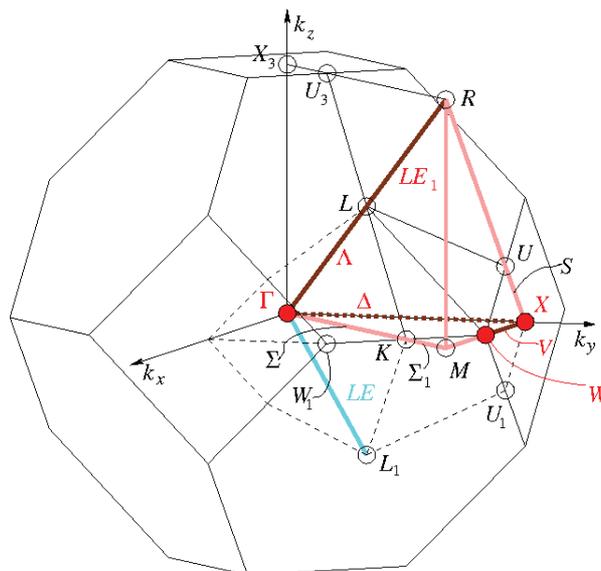


Figure I. 3. La première zone de Brillouin de la structure blende de zinc.

I. B. Propriétés des semi-conducteurs

Les matériaux sont exposés à des agents extérieurs auxquels ils sont soumis (milieu extérieur). La réaction du matériau vis-à-vis de l'agent extérieur est appelé propriété. Les propriétés du matériau dépendent de sa composition et de sa structure mais pas de sa forme et de ses dimensions.

I. B. 1. Propriétés structurales

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques et les phonons) d'un matériau d'un point de vue microscopique. Dans cette partie on étudie la structure cristalline, le système cristallin et de l'équation d'état.

I. B. 1. 1. Structure cristalline

La structure d'un matériau correspond au motif d'arrangement de ses éléments constitutifs. Il existe deux états de matériaux solides. L'état amorphe dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire (verres) et l'état cristallisé où les atomes sont arrangés régulièrement aux nœuds d'un réseau périodique (cristaux ioniques, cristaux covalents, métaux et cristaux moléculaires).

I. B. 1. 2. Système cristallin

Dans les conditions d'équilibre de pression et de température, les composés $II-VI$ se cristallisent dans la structure blende de zinc ($B3$) de groupe de symétrie $F\bar{4}3m$ (# 216). Leur réseau cristallin est cubique à faces centrées, où une base constituée des atomes II et VI aux positions $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$ est associée à chaque nœud. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'autre espèce disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure blende de zinc est illustrée sur la figure I. 5.

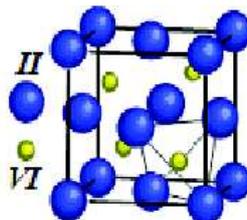


Figure I. 5. La structure blende de zinc des composés binaires $II-VI$.

I. B. 1. 3. Equation d'état

L'équation d'état est un moyen d'évaluer le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression B' par la méthode ab initio. Le calcul se fait en ajustant l'équation d'état $P(V)$ ou $E(V)$ des données expérimentales ou théoriques suivant le modèle de Birch Murnaghan [3]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] + \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right\} \right] \quad \text{I. 7}$$

où P , B_0 et B'_0 sont respectivement la pression, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression au volume d'équilibre V_0 .

L'optimisation du paramètre de maille dans le programme de package CASTEP ou ABINIT se fait à l'aide de la technique de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno *BFGS* [4].

I. B. 2. Propriétés Mécaniques

Le caractère mécanique désigne la réaction des matériaux à une traction, à une compression, à un cisaillement, à une torsion, à une flexion, ou à un choc. Ce phénomène est dû aux forces de liaisons entre les atomes qui forment le matériau.

I. B. 2. 1. Constantes élastiques

L'application d'une contrainte σ sur un matériau anisotrope induit une déformation ε proportionnelle à cette contrainte dans les limites d'élasticité. La méthode de Nilson et Martin [5] montre que les composantes σ_{ij} du tenseur contrainte sont des fonctions linéaires des composantes du tenseur déformation ε_{kl} . La constante de proportionnalité définit le tenseur constantes élastiques C_{ijkl} . La symétrie du tenseur contrainte et celle de la déformation permettent d'écrire la loi de Hooke comme suit [6, 7]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{I. 8}$$

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{I. 9}$$

$$[\varepsilon_{kl}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad \text{I. 10}$$

$$(C_{ijkl}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{I. 11}$$

Dans les matériaux à symétrie cubique, on distingue deux constantes élastiques de rigidité C_{11} et C_{12} et une constante de cisaillement C_{44} donnée par:

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad \text{I. 12}$$

Ces constantes élastiques sont exprimées en fonction des coefficients de Lamé λ et μ par les relations [8, 9]:

$$C_{11} = \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda \quad \text{et} \quad C_{44} = \mu. \quad \text{I. 13}$$

I. B. 2. 1. a. Calcul de C_{11} et C_{12}

On utilise dans le calcul des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} la méthode développée par Nielsen et Martin [5]. Les déformations ε_1 et ε_2 qui en résultent de

l'application d'une contrainte σ_1 le long de la direction [100] donne $C_{11} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1}$ et $C_{12} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_2}$.

I. B. 2. 1. b. Calcul de C_{44}

L'application d'une contrainte σ le long de la direction $[111]$ induit des déformations $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6$ dans une structure blende de zinc. La constante élastique qui en résulte de cette déformation est $C_{44} = \frac{\sigma}{\varepsilon_4}$

I. B. 2. 1. c. Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité longitudinale ou encore module de traction relie la contrainte de traction ou de compression (σ) au début de la déformation (ε) d'un matériau isotrope. Ce paramètre s'exprime en fonction des coefficients de Lamé λ et μ et des constantes élastiques par [7]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)} = \frac{C_{12}(3C_{12} + 2C_{44})}{(C_{12} + C_{44})} \quad \text{I. 14}$$

I. B. 2. 1. d. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué [6].

$$\nu = \frac{(l_0 - l)/l_0}{(L - L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} \quad \text{I. 15}$$

La variation relative du volume $\frac{\Delta V}{V}$ due aux petites déformations est donnée par:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{I. 16}$$

Le coefficient de Poisson s'exprime en fonction des coefficients de Lamé λ , μ et les constantes élastiques par:

$$\nu = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = \frac{C_{12}}{2(C_{12} + C_{44})} \quad \text{I. 17}$$

Le schéma qui montre la contraction du matériau perpendiculairement à l'effort est illustré sur la figure. I. 7.

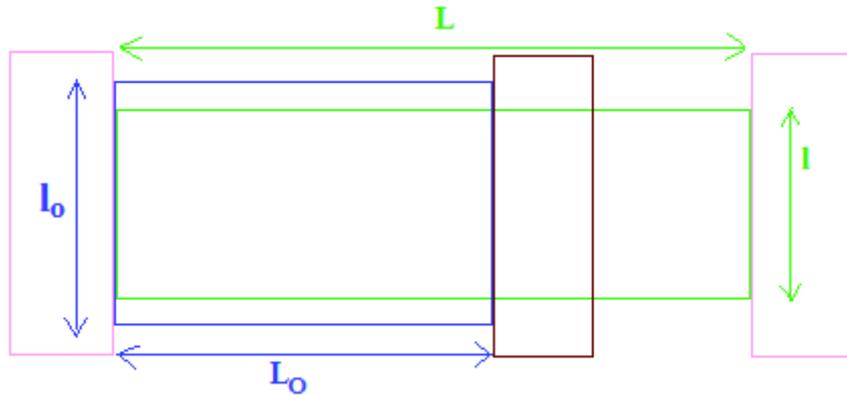


Figure I. 7. Illustration de la contraction d'un matériau.

I. B. 2. 1. e. Modules de compression et de compressibilité

Le module de compression d'un matériau est défini comme étant la variation relative de son volume V par unité de la pression hydrostatique appliquée P [10]:

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \tag{I. 18}$$

L'obtention de la compressibilité K d'un matériau anisotrope nécessite la connaissance du changement de volume par unité de volume [11]:

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = -\frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} P = -\frac{3(1-2\nu)}{E} P \tag{I. 19}$$

$$K = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} = \frac{3(1-2\nu)}{E} \tag{I. 20}$$

Le module de compressibilité s'exprime en fonction des constantes élastiques et en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson par:

$$B = 1/K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{I. 21}$$

I. B. 2. 1. f. Module de cisaillement

Le module de cisaillement ou de rigidité G est le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation résultant. Le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement. On l'exprime en fonction des constantes élastiques et en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson par l'expression [6]:

$$G = \frac{\sigma}{\theta} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{I. 22}$$

On représente le schéma d'une déformation par effet de cisaillement sur la figure I. 8.

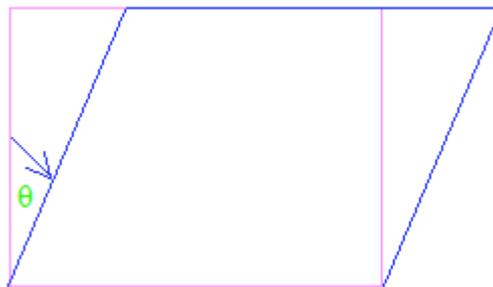


Figure I. 8. Un essai de cisaillement.

I. B. 2. 1. g. Facteur d'anisotropie

L'anisotropie est la propriété d'une grandeur physique de dépendre de la direction, et représente le rapport entre la constante élastique C_{44} et le module de cisaillement G . On l'exprime en fonction des constantes élastiques par la relation [12]:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad \text{I. 23}$$

Pour un matériau isotrope, $A=1$, alors que toute valeur différente de l'unité indique une anisotropie et l'écart traduit le degré d'anisotropie.

I. B. 2. 2. Vitesses de modes

Les ondes élastiques dans un matériau résultent des vibrations du réseau. Lors de la propagation d'une onde suivant les directions [100], [110] et [111] d'une structure cubique, les plans se déplacent en phase et le mouvement est parallèle ou perpendiculaire au vecteur d'onde. A chaque vecteur d'onde, on associe trois modes, l'un à polarisation longitudinale et deux autres ayant une polarisation transverse. L'équation du mouvement d'un plan dans la direction x_i s'écrit [13]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_i^2} + C_{44} \sum_{j,j \neq i} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + (C_{12} + C_{44}) \sum_{j,j \neq i} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} \cdot (i, j = 1-3) \tag{I. 24}$$

où ρ et u_i sont respectivement la densité volumique et le déplacement dans la direction x_i . La vitesse de propagation de l'onde longitudinale v_L et celles de l'onde transversale (v_{T1} et v_{T2}) suivant les directions [100], [110] et [111] d'un matériau cubique [14] sont montrées dans le tableau I. 2. Les deux modes transverses sont dégénérés pour une propagation suivant les directions [100] et [111]. Il est commode de considérer les ondes se propageant le long d'une diagonale d'une face d'un cristal cubique [110], car ceci permet d'obtenir les trois modules d'élasticité à partir des trois vitesses de propagation dans cette direction.

Tableau I. 2. La vitesse de propagation de l'onde longitudinale v_L et transversale v_{T1} et v_{T2} dans les directions de propagation principales d'un matériau cubique.

Direction	v_L	v_{T1}	v_{T2}
[100]	$\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
[110]	$\sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$

$[111]$	$\sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$
---------	---	---	---

I. B. 2. 3. Température de Debye

La température de Debye est caractéristique du comportement de la capacité thermique d'un matériau. Ce paramètre dépend de la chaleur spécifique et de la température de fusion du matériau. La température de Debye est calculée en fonction de la vitesse moyenne du son par la relation [15]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/2} v_m \tag{I. 25}$$

où h , k_B et V_a sont respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann et le volume atomique moyen. La vitesse moyenne du son dans un matériau est exprimée par [16]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{I. 26}$$

où v_l et v_t sont respectivement, les vitesses longitudinale et transversale du son, qu'on obtient en fonction des modules de cisaillement G et de compression B dans l'équation de Navier [17]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \text{ et } v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \tag{I. 27}$$

où ρ , B et G sont respectivement la densité, le module de compression et le module cisaillement du matériau.

I. B. 3. Propriétés électroniques

I. B. 3. 1. Bandes d'énergie

Les électrons dans un atome isolé ont des niveaux d'énergie bien définis. Les électrons d'un matériau de réseau cristallin périodique génère une interférence entre les niveaux permis. Cette interférence entraîne des états quasi continus très proches appelés bandes d'énergie. Les

électrons dans un matériau sont localisés dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie ne contenant plus d'orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites ou trous d'énergie. La plus haute bande permise occupée et remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction.

I. B. 3. 2. Structure électronique

La structure de bandes d'un semi-conducteur permet de déterminer la nature du gap et sa valeur, ainsi que les transitions optiques possibles. On représente le diagramme énergétique en étudiant l'énergie E comme fonction du vecteur d'onde \vec{k} dans une direction cristallographique du réseau réciproque. Ce diagramme définit les extrema des bandes de conduction et de valence et montre les différents points de symétrie de la première zone de Brillouin.

I. B. 3. 3. Gap direct

Le gap est l'écart énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Il est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde \vec{k} . En pratique, on préfère les matériaux à gap direct, car la recombinaison des porteurs de charge est importante.

I. B. 3. 4 Gap indirect

Le gap est indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés en deux points de symétries différents de la première zone de Brillouin.

I. B. 3. 5. Densité électronique

La densité électronique totale est le nombre d'états occupés par les électrons ayant une énergie donnée. La projection de cette densité sur les harmoniques sphériques s , p , d et f donne la densité électronique partielle. La densité partielle illustre les niveaux des transitions électroniques possibles et montre la nature des liaisons qui existe entre les éléments constituant le matériau.

I. B. 3. 6. Masse effective

La masse effective m^* est la masse qu'aura un électron placé dans un potentiel périodique et accéléré par un champ électrique ou magnétique. L'électron dans une bande

d'énergie peut avoir une masse effective positive ou négative. Les états correspondant à une masse effective positive sont localisés au voisinage de la limite inférieure de la bande et de courbure dirigée vers le haut. Les états correspondant à une masse effective négative se trouvent au voisinage de la limite supérieure de la bande. La signification physique de la masse effective négative est que lors du passage d'un état \vec{k} à un état voisin $\vec{k} + \Delta\vec{k}$, le transfert de quantité de mouvement du réseau à l'électron est supérieur à celui de la force appliquée sur l'électron. La masse effective est liée à la mobilité des porteurs de charges et a la forme d'un tenseur. Cependant pour une relation parabolique $E(k)$, cette grandeur devient un scalaire. Le calcul de la masse effective se fait au minimum de la bande de conduction au voisinage d'un point de symétrie en utilisant la relation [1]:

$$m^* = \pm \hbar^2 \left(\frac{d^2 E_k}{dk^2} \right)^{-1} \quad \text{I. 28}$$

où E et k sont respectivement l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde dans un potentiel périodique.

I. B. 4. Phonons optiques et acoustiques

Un phonon est un quanta de vibration d'un réseau d'énergie proportionnelle à sa fréquence. Le phonon de vecteur d'onde \vec{K} est créé par diffusion inélastique d'un photon ou d'un neutron de vecteur d'onde \vec{k} à \vec{k}' , la règle de sélection du vecteur d'onde qui régit le processus est: $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K} + \vec{G}$, où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Les ondes d'un réseau sont décrites par des vecteurs d'onde situés dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque. Quand la maille primitive comporte p atomes, la relation de dispersion des phonons aura trois branches acoustiques et $3p - 3$ branches optiques. A chaque vecteur d'onde correspondent trois modes, un mode de polarisation longitudinale et deux modes de polarisation transverse. L'énergie d'un mode ne dépend que de sa fréquence et de sa population en phonon et elle est indépendante de la population des autres modes. Les phonons traitent les propriétés thermiques des matériaux.

I. B. 5. Propriétés diélectriques

I. B. 5. 1. Constantes diélectriques

Les constantes diélectriques montrent la relation qui relie la polarisation diélectrique et le champ macroscopique induit dans le matériau. La contribution à la polarisabilité est électronique, ionique et dipolaire. La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La partie ionique résulte du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. La polarisabilité dipolaire provient des moments dipolaires électriques permanents dans les molécules. Dans le domaine des fréquences optiques, la constante diélectrique provient pratiquement de la polarisation électronique.

References

- [1] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), Physique de l'état solide, Dunod, (1998).
- [2] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Physique des solides, EDP Sciences, (2002).
- [3] F.D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [4] B. G. Pfrommer, M. Côte', S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method," J. Comp. Phys., 131, (1997) 233.
- [5] H. Nielsen and R.M. Martin, Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs, Phy. Rev. B 32 (1985) 3792.
- [6] Nederveen, C.J. et van der Wal, C.W., A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1 Hz, Rheol. Acta, 6 (4), p. 316 (1967).
- [7] Read, B.E. et Dean, G.D., The determination of dynamic properties of polymers and composites, 207 p., Adam Hilger, Bristol, (1978).
- [8] F. Kang, S. Zhong-Ci, Mathematical Theory of Elastic Structures, Springer New York, (1981).

- [9] G. Mavko, T. Mukerji, J. Dvorkin. The Rock Physics Handbook. Cambridge University Press (2003) (paperback).
- [10] P. Germain , Mécanique des milieux continus, Cours à l'usage de la licence, (1962), Masson et Cie.
- [11] G. Duvaut , Mécanique des milieux continus, Collection Mathématiques appliquées pour la maîtrise, ISSN 0754-4405, Masson (1990).
- [12] S. C. Stiros, P. A. Pirazzoli, J. Laborel, F. Laborel-Deguen, The 1953 earthquake in Cephalonia (western Hellenic Arc): coastal uplift and halotectonic faulting, Geophysical Journal International, Volume 117, Issue 3, (1994) 834–849.
- [13] Lev Landau et Evgueni Lifchits, Physique théorique, tome 7: Théorie de l'élasticité, éd. MIR, Moscou, (1982), (ISBN 5-03-000197-2).
- [14] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin et Luc Petit (préf. John Hinch), Hydrodynamique physique, Les Ulis France Paris, EDP sciences CNRS éditions, coll. «Savoirs actuels», (2012), 3^e éd. (ISBN 9782759805617 et 2759805611).
- [15] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition (1975-1976).
- [16] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, J. Phys. Chem. Solids 24, 909 (1963).
- [17] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [18] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K .Anderson, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.

CHAPITRE II

**METHODES DE CALCUL - PSEUDO-
POTENTIEL ET ONDES PLANES**

II. A. 1. Introduction

La recherche dans le domaine des sciences des matériaux repose sur le développement des techniques expérimentales et de l'outil informatique. En effet, les théories empiriques, semi-empiriques, ab-initio et l'expérience décrivent les propriétés des matériaux. La méthode empirique utilise les données expérimentales pour trouver les paramètres cherchés. La méthode semi-empirique introduit les paramètres atomiques pour prédire des propriétés inconnus expérimentalement. Les méthodes ab-initio sont un outil performant dans la modélisation numérique des propriétés de la matière condensée. Cette méthode utilise les constantes atomiques comme paramètres d'entrée dans la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs corps couplés en interaction entre eux est complexe d'après les déclarations de Dirac en 1929 [1]. L'obtention de l'état fondamental d'un système exige la résolution de l'équation de Schrödinger en faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été mis en évidence par Hohenberg, khon et Sham [2, 3]. Le modèle consiste à réduire le système en étude à un seul corps placé dans un champ effectif. Les propriétés exactes de l'état fondamental de ce système sont des fonctionnelles uniquement de la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit une base théorique pour le calcul de la structure de bande.

II. A. 2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

Un cristal est constitué d'électrons et de noyaux en interaction simultanée. Un état stationnaire d'un système quantique est décrit par la fonction d'onde Ψ solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et de valeur propre E :

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

où H est l'opérateur Hamiltonien du système qui englobe:

$$\text{Energie cinétique des électrons } T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad \text{II. 2}$$

$$\text{Energie cinétique des noyaux } T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad \text{II. 3}$$

$$\text{Energie coulombienne électron-électron } U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \quad \text{II. 4}$$

où U_{ij} représente l'énergie de Coulomb entre l'électron i et l'électron j .

$$\text{Energie coulombienne noyau-noyau } U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad \text{II. 5}$$

où $U_{\alpha\beta}$ représente l'énergie de Coulomb entre le noyau α et le noyau β .

$$\text{Energie coulombienne noyau-électron } U_{en} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad \text{II. 6}$$

avec $U_{i\alpha}$ l'énergie de Coulomb entre le noyau α et l'électron i , et m , M_α , $Z_\alpha e$ et $Z_\beta e$ sont respectivement les masses de l'électron et du noyau et la charge des noyaux α et β .

L'équation II. 1 s'écrit:

$$(T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en}) \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad \text{II. 7}$$

Dans un cristal contenant N atomes d'un élément de nombre atomique Z , l'équation II. 1 aura $3(Z+1)N$ variables. La résolution de l'équation de Schrödinger dans ces conditions nécessite l'utilisation de quelques approximations.

II. A. 3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation appelée «adiabatique», consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. La masse des électrons est négligeable devant celle des noyaux, le mouvement des électrons est plus rapide, d'où les noyaux sont considérés fixes. L'énergie cinétique des noyaux devient nulle, celle due à l'interaction des noyaux devient constante, que l'on prend nulle par un choix convenable de l'origine. On définit une fonction d'onde des électrons Ψ_e , avec un Hamiltonien dû seulement aux électrons par:

$$H_e = T_e + U_e + U_{en} \quad \text{II. 8}$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II. 9}$$

L'équation II. 8 devient:

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha) = E_e(R_\alpha) \Psi_e(r, R_\alpha) \quad \text{II. 10}$$

La complexité des interactions électron-électron rend cette approximation insuffisante à la résolution de l'équation de Schrödinger.

II. A. 4. Approximation à un électron

L'approximation à un électron consiste à ramener le problème de N électrons en interaction à celui d'un seul électron. Cette approximation considère le modèle des particules indépendantes pour écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right\} \Psi_i(r_i) = \varepsilon_i \Psi_i(r_i) \quad \text{II. 11}$$

où $V_{eff}(r_i)$ est un potentiel effectif qui comprend l'interaction du $i^{ème}$ électron avec les noyaux et l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\Psi_i(r_i)$ est la fonction d'onde mono électronique. La recherche de l'état fondamentale Ψ_0 d'énergie fondamentale E_0 nécessite la détermination de la fonction d'onde qui minimise l'énergie totale [4]:

$$E_0 = E[\Psi_0] = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad \text{II. 12}$$

Le minimum de l'énergie $E(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N)$, tel que $\Psi_i(\vec{r})$ est liée à la condition de normalisation:

$$\int |\Psi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad \text{II. 13}$$

On introduit N paramètres de Lagrange $\{\varepsilon_i\}$, et on minimise la quantité:

$$E' = E - \sum_i \varepsilon_i \int |\Psi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad \text{II. 14}$$

La fonction adéquate Ψ_i conduit à $dE' = 0 \Rightarrow \frac{\partial E'}{\partial \Psi_i} = 0$.

Les paramètres ε_i sont des énergies propres apparaissant dans l'équation II. 11.

La conséquence de ce théorème, réside dans le fait que la fonctionnelle est unique pour toute fonction d'onde à l'état fondamental dans un potentiel extérieur donné.

II. A. 5. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree, consiste à remplacer l'interaction de l'électron i avec le reste des autres électrons par un champ moyen créé par la totalité des autres électrons. Cet Hamiltonien s'écrit:

$$h_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(r) + V_H(r) \quad \text{II. 15}$$

où $V_{ext}(r)$ représente l'énergie coulombienne électrons-noyaux.

$$V_{ext}(r) = -ke^2 \sum_k \frac{Z_k}{|r - R_k|} \quad \text{II. 16}$$

$$V_H(r) = ke^2 \sum_j \int |\phi_j(r')|^2 \frac{1}{|r - r'|} d^3r' \quad \text{II. 17}$$

Le potentiel de Hartree $V_H(r)$ est l'énergie coulombienne moyenne du i^{eme} électron avec les autres. Ce potentiel est exprimé en fonction des fonctions mono électroniques $\phi_j(r)$, d'où l'appellation approximation du champ auto cohérent.

Le modèle de Hartree [5] consiste à chercher une fonction d'onde qui est produit de fonctions d'ondes d'une particule à variables séparables.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_N(r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) \quad \text{II. 18}$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse des électrons libres sans tenir compte de l'interaction électron-spin. L'énergie coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas vérifié.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{II. 19}$$

La solution de l'équation de Schrödinger pour tout état dans la condition de stationnarité:

$$\delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad \text{II. 20}$$

En conclusion, cette approximation ne pourra transformer l'équation à N corps en un ensemble d'équations indépendantes.

II. A. 6. Approximation de Hartree-Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree-Fock [6] tient compte de l'effet du spin électronique «principe d'exclusion de Pauli». Fock exprima la fonction d'onde multiélectronique antisymétrique Ψ comme un déterminant de Slater [7] construit à partir de N fonctions d'ondes mono électroniques.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \dots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_N) & \dots & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{II. 21}$$

où N et $\varphi_i(r_i)$ sont le nombre d'électrons et la fonction d'onde mono électronique dépendante des coordonnées spatiales r_i et du spin électronique, tel que la fonction d'onde électronique (II. 21) vérifie le principe de Pauli (II. 19).

Le déterminant de Slater nous permet d'exprimer Ψ , et l'énergie sera:

$$E = \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_1, \dots, r_N, \dots) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_i \quad \text{II. 22}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_i$$

On remarque que la première intégrale correspond au terme de Hartree et la seconde est liée à l'échange qui n'apparaît pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \Psi^*(r_1, r_2 \dots r_N) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) dr_i = \quad \text{II. 23}$$

$$\frac{1}{2N!} \sum_i \sum_{k\ell} (-1)^{k+\ell} \int \varphi_k^*(r_i) \varphi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_k(r_j) \varphi_\ell(r_i) dr_i dr_j$$

L'approximation de Hartree-Fock réduit le problème de N corps à un seul corps où chaque électron est soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons, donc la résolution de l'Hamiltonien mono électronique se fait de façon auto cohérente.

II. A. 7. Approximation de Thomas-Fermi

Thomas [8] et Fermi [9] élaborent un modèle à plusieurs corps dont la fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger dépendante seulement de la variable densité électronique. Dans cette approximation, le mouvement des électrons est décorrélé et l'énergie cinétique est décrite par la théorie des électrons libres.

II. A. 8. Méthode $X\alpha$ de Slater

La méthode de Slater est une forme simplifiée de la théorie fonctionnelle de la densité, où la fonction d'onde est proche à celle de Hartree-Fock en introduisant une énergie d'échange fonction de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable α .

$$E_{x\alpha}(\rho) = -\frac{9}{4} \alpha \frac{3}{4\pi} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r \quad \text{II. 24}$$

Le paramètre α est optimisé empiriquement pour chaque atome [10-12], sa valeur est comprise entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes et prend la valeur $\frac{2}{3}$ pour un gaz d'électrons homogène. Slater [7] exprime le potentiel comme fonction de la densité électronique $\rho(r)$, et obéit à l'expression de Kohn-Sham- Gáspár [13]:

$$V_x(r) = \frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II. 25}$$

Cette méthode est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II. A. 9. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Thomas et Fermi proposent un modèle électronique à plusieurs corps basé sur la densité des électrons. La naissance de cette théorie est due aux travaux menés par Hohenberg et Kohn [2], puis Kohn et Sham [3], qui fondèrent ces bases. Ce modèle détermine la fonction d'onde et l'énergie totale de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction avec les noyaux.

II. A. 9. 1. Modèle de Hohenberg-Kohn

Le modèle de Hohenberg et Kohn montre que l'énergie totale comprend un terme universel $F[\rho(r)]$ et la fonction d'onde dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est une fonction de la densité $\rho(r)$. Le minimum de cette fonctionnelle correspond à l'état fondamental.

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad \text{II. 26}$$

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II. 27}$$

Le terme universel $F[\rho(r)]$ englobe les énergies cinétiques, coulombiennes et échange corrélation.

En effet, la connaissance de la forme de la fonctionnelle dans la méthode *DFT* pour un potentiel externe donne l'énergie de l'état fondamental. Kohn et Sham donnent cette énergie comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad \text{II. 28}$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad \text{II. 29}$$

où $T_s(\rho)$, $E_H(\rho)$, $E_{ii}(\rho)$ et $E_{ei}(\rho)$ sont l'énergie cinétique d'une particule, l'énergie de Hartree, l'énergie d'interaction noyau-noyau et l'énergie d'interaction coulombienne électrons-noyau. La connaissance de E_{xc} donnera l'énergie totale.

II. A. 9. 2. Calcul approximatif de l'énergie d'échange et de corrélation

Le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation se fait dans les approximations de la densité locale (*LDA*) et celle du gradient généralisé (*GGA*).

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approche considère l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonction de la densité électronique locale qui est homogène en tous point de l'espace. L'énergie d'un gaz d'électrons non homogène ayant la densité $\rho(r)$ au point r est donnée par:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(r)\rho(r)dr \quad \text{II. 30}$$

où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{II. 31}$$

L'énergie d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ obéit aux procédures de Wigner [14], Hedin et al. [15], Vosko et al. [16] ainsi que Perdew et al. [17]. Elle est considérée comme une somme de deux termes séparés dus respectivement à l'échange et à la corrélation.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{II. 32}$$

a. 1. Modèle de Wigner

Wigner proposa le terme d'échange et celui relatif à la corrélation comme suit:

$$\varepsilon_x = \frac{-0.09164}{r_s} \quad \text{et} \quad \varepsilon_c = \frac{-0.88}{7.8 + r_s} \quad \text{II. 33}$$

avec $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}$ représente le rayon de la sphère de Wigner-Seitz.

a. 2. Modèle de Ceperley-Adler

La fonctionnelle d'énergie d'échange dans ce modèle suit la loi de Dirac:

$$\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II. 34}$$

où $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$, on en déduit comme potentiel d'échange:

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II. 35}$$

Pour la corrélation, en posant $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$, Ceperley et Alder [18] calculent par la méthode quantique de Monte-Carlo un potentiel V_c , donné par:

1- $r_s < 1$, on a:

$$V_c = 0.311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad \text{II. 36}$$

2- $r_s \geq 1$, le potentiel de corrélation s'écrit:

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.445 r_s}{\left(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334\right)^2} \quad \text{II. 37}$$

a. 3. Modèle de Hedin-Lundqvist

Hedin et Lundqvist [15] déterminent séparément les termes de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation.

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{6e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad \text{II. 38}$$

où r_s représente le rayon de la sphère de Wigner-Seitz vérifiant la condition:

$$\frac{3\pi^2}{8} (\alpha r_s)^3 = \frac{1}{\rho} \quad \text{II. 39}$$

$$\text{où } \alpha = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} = 0.52106$$

Le potentiel d'échange résultant devient:

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_x(r_s)}{3dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad \text{II. 40}$$

La fonctionnelle d'énergie de corrélation résultante donnée par Hedin-Lunqvist aura la forme:

$$\varepsilon_c(x) = \frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3)\ln(1+x) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \text{II. 41}$$

Le choix des paramètres $A=21$, $C=0.045$ et $x = \frac{r_s}{A}$ donne comme potentiel de corrélation:

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad \text{II. 42}$$

En conclusion, la LDA fournit une description assez précise des propriétés structurales, élastiques et vibrationnelles des systèmes homogènes et présente un mauvais ordre énergétique des systèmes non homogènes.

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (*GGA*) consiste en la dépendance du terme d'échange et de corrélation du gradient de la densité. Cette approximation proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [19] est une alternance qui tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique et par conséquent, améliore les résultats de la *LDA*. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc} \rho(r) \nabla \rho(r) dr \quad \text{II. 43}$$

b. 1. Modèle Perdew –Wang

La fonctionnelle PW91 de Perdew et Wang [20] propose les énergies d'échange et de corrélation suivantes:

$$\varepsilon_x = \begin{cases} -0,4582 \\ r_s \end{cases} \quad r_s \geq 1 \quad \text{II. 44}$$

$$\varepsilon_c = \begin{cases} \frac{-0.1423}{1+11.0529\sqrt{r_s} + 0.333r_s} & r_s \geq 1 \\ -0.048 + 0.0311\ln(r_s) - 0.0166r_s + 0.002r_s \ln(r_s) & 0 \leq r_s \leq 1 \end{cases} \quad \text{II. 45}$$

b. 2. Modèle Perdew-Burke-Ernzerhof

Perdew-Burke-Ernzerhof [19] modifient la fonctionnelle PBE-96 en introduisant un terme correctif $H(\tilde{\rho}, r, t)$ à l'énergie de corrélation ε_c , qui dépend de la densité relative de polarisation de spin $\tilde{\rho} = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)$.

$$E_c^{GGA}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = \int \rho(r) \{ \varepsilon_c^{\text{hom}}(\tilde{\rho}, r) + H(\tilde{\rho}, r, t) \} d^3r \quad \text{II. 46}$$

avec $\varepsilon_c^{\text{hom}}$ est l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme et homogène de densité $\rho(r)$ et la fonctionnelle H montre les caractéristiques suivantes:

- i. H est un développement quadratique du gradient lorsque sa variation est lente.
- ii. $H \rightarrow -\varepsilon_c^{\text{hom}}$ pour une variation du gradient rapide.

Tandis que la partie d'échange s'écrit:

$$E_x^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) F_x(S) d^3r \quad \text{II. 47}$$

où $S = |\nabla\rho|/(2k_f\rho)$, $k_f = (9\pi/4r_s^3)^{1/3}$ et $F_x(S) = 1.804 - \frac{0.804}{1 + 0.292S^2}$.

II. A. 10. Auto-cohérence dans les calculs de la D.F.T.

La densité de charge de la $(i+1)^{\text{ème}}$ itération est donnée par [21]:

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad \text{II. 53}$$

où α est le paramètre de mixage qui assure la convergence des itérations quand il est suffisamment petit. La technique de calcul de la densité est celle de Broyden (1965) [22] comme le montre le programme de la figure II. 1. La superposition des densités atomiques donne la densité cristalline initiale $\rho_{\text{entrée}}(r)$ utilisée dans le calcul du potentiel $V(r)$ pour la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. On s'arrête dès que cette densité satisfait aux conditions de convergence; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation II. 53 et on répète le processus jusqu'à la convergence.

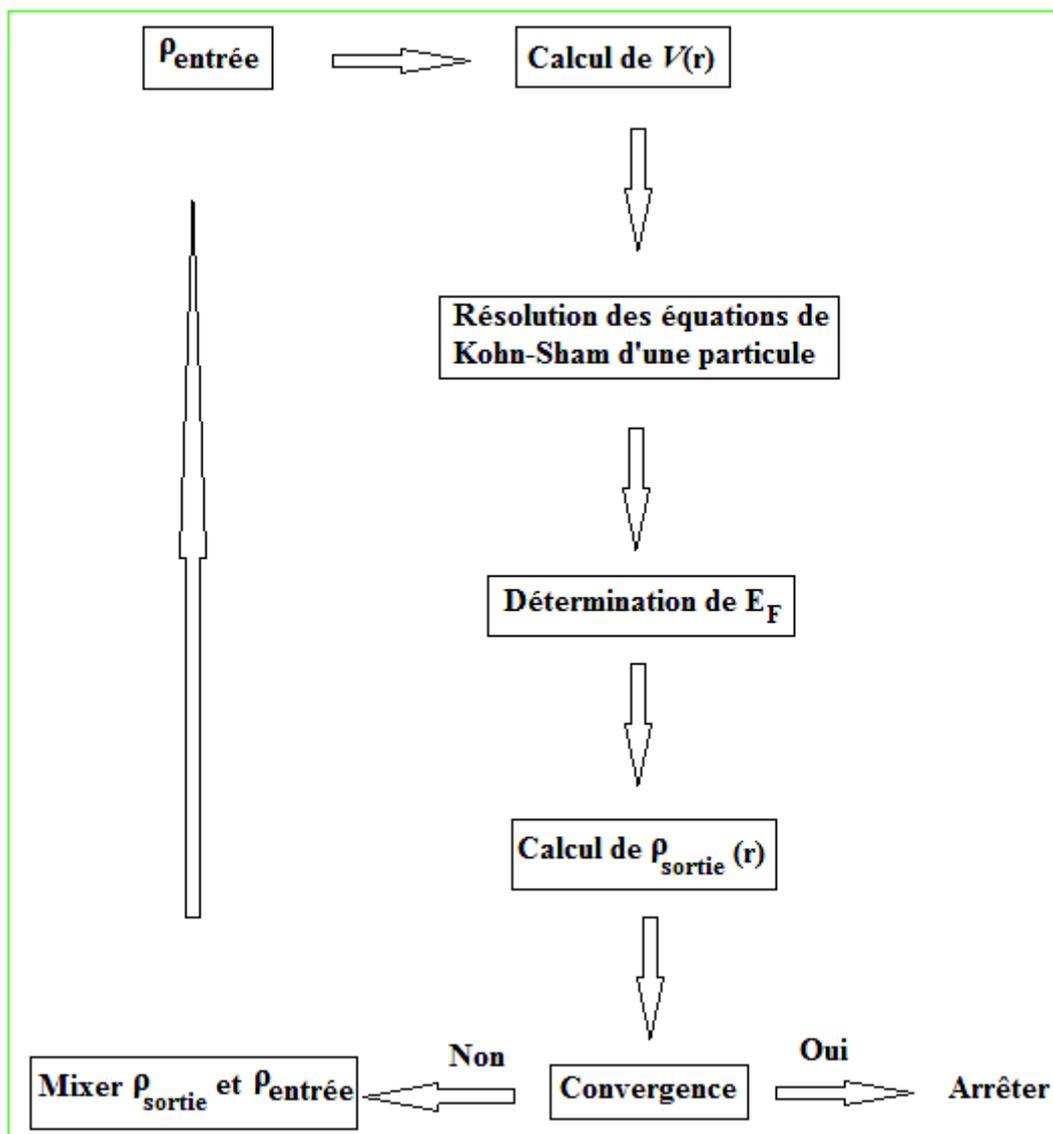


Figure II. 1. Le cycle self-consistance dans le calcul de la fonctionnelle de la densité.

II. B. Méthodes de pseudo potentiel et ondes planes

II. B. 1. Introduction

La résolution de l'équation de Kohn et Sham suivant le modèle de la théorie de la fonctionnelle de la densité exige le choix des implémentations qui décrivent la nature de la base (potentiel et orbitales) et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation [23, 24] comme le montre la figure II. 2. La périodicité cristalline régulière du cristal nécessite l'utilisation d'une base appelée méthode de pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) [25] et une technique de points spéciaux dans l'espace réciproque pour la fonction d'onde. Les électrons qui obéissent à l'équation de Kohn et Sham, sont appelés électrons de Bloch.

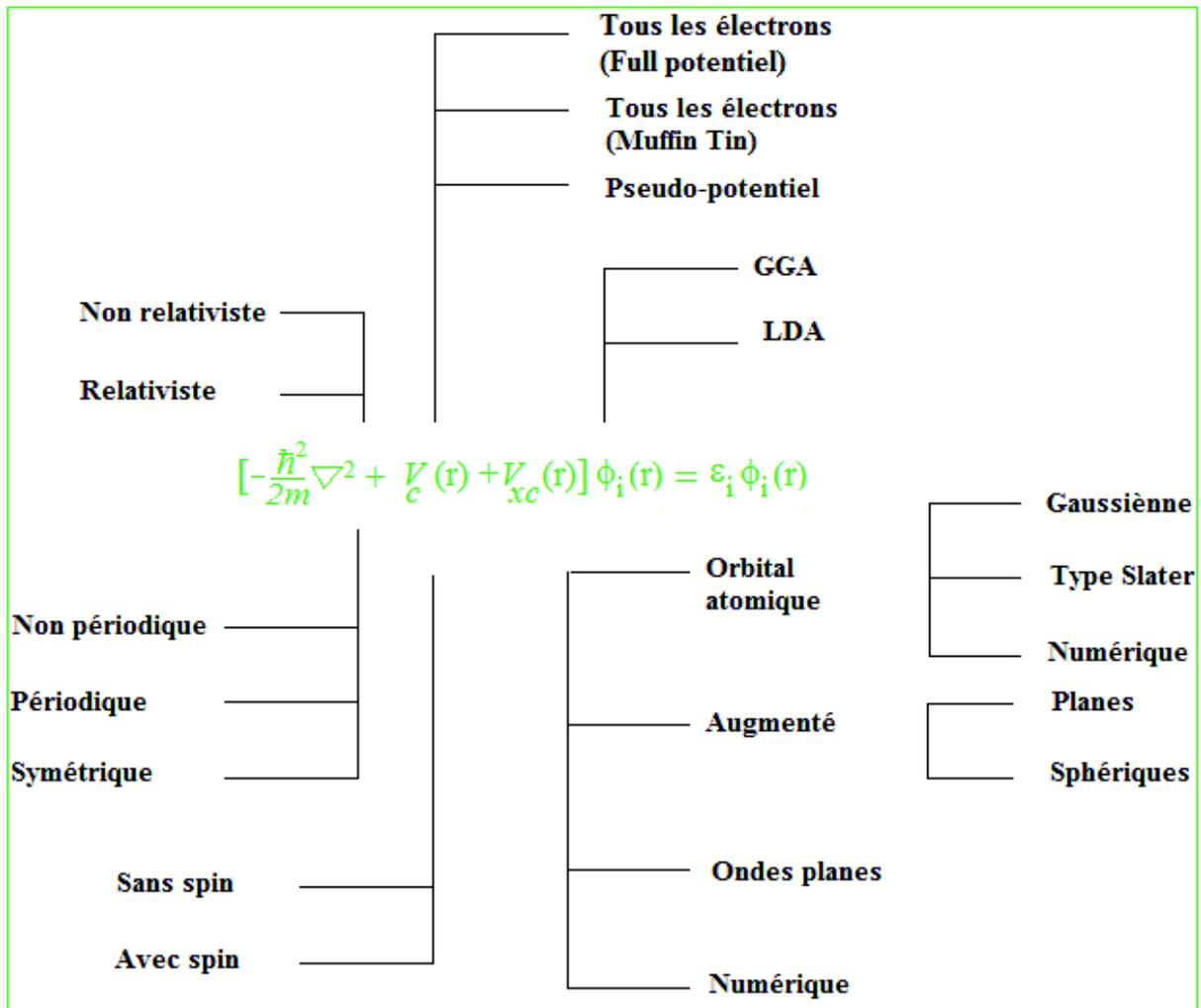


Figure II. 2. Représentation des implémentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité concernant la nature de la base et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation.

II. B. 2. Théorème de Bloch

La symétrie, l'invariance par translation dans le réseau direct et la commutation de l'hamiltonien de Kohn et Sham avec l'opérateur de translation conduisent à une fonction d'onde mono-électronique de Kohn et Sham $\psi_i(\vec{r})$ qui s'écrit sous forme d'un produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ par une fonction $u_i(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau cristallin [26].

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}) &= u(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \\ u(\vec{r}) &= u(\vec{r} + \vec{R})\end{aligned}\tag{II. 54}$$

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

$$u(\vec{r}) = \sum_G C_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})\tag{II. 55}$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

La fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ s'écrit sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_G C_{\vec{k} + \vec{G}} \exp i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}\tag{II. 56}$$

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ modulée par le potentiel périodique du réseau à travers la fonction $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$ [27].

II. B. 3. Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Les vecteurs d'ondes \vec{k} de la première zone de Brillouin du réseau réciproque sont discrètes, quasi-continue et obéissent aux conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman. Le nombre de vecteurs \vec{k} permis dans la première zone de Brillouin est identique au nombre de sites dans le cristal. L'infinité des points k exige l'échantillonnage de la première zone de Brillouin de façon à calculer la structure électronique pour un nombre limité et minimal de points k où les états électroniques sont occupés et caractérisés par des bandes continues. L'une des méthodes d'échantillonnage est celle de Monkhorst et Pack [28].

II. B. 4. Energie de coupure

La représentation de la fonction d'onde nécessite l'utilisation d'un très grand nombre d'ondes planes. Les coefficients $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ des ondes planes de faible énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont inversement proportionnel à leur énergie cinétique [25]. On traite les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle de coupure:

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad \text{II. 57}$$

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2 \quad \text{II. 58}$$

La sélection des ondes planes consiste en la recherche d'une sphère de rayon $|\vec{G}_{max}|$ centrée à l'origine de l'espace réciproque et vérifiant la condition $|k + G| \leq G_{max}$. Le nombre d'ondes planes contenu dans cette sphère est donné par l'expression suivante:

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad \text{II. 59}$$

où N_k et Ω sont respectivement le nombre de vecteurs \vec{k} échantillonné dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule de simulation. Un choix adéquat de l'énergie de coupure conduit à la convergence de l'énergie totale et donne le degré d'exactitude du calcul.

II. B. 5. Méthode de pseudo-potentiel

La méthode de pseudo-potentiel consiste à geler les électrons du cœur et de traiter explicitement les électrons de valence. Le potentiel effectif dans les équations de Kohn et Sham est remplacé par un pseudo-potentiel (potentiel ressenti par les électrons de valence) traduisant l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Les fonctions d'ondes des électrons de valence sont remplacées par des pseudo fonctions d'ondes [29, 30].

II. B. 5. 1. Approximation du cœur gelé

Les électrons du cœur localisés autour des noyaux considérés comme un atome isolé sont inertes. Le regroupement de ces électrons avec les noyaux constitue des ions rigides appelés approximation du cœur gelé [31].

II. B. 5. 2. Formulation de Philips-Kleinman

L'utilisation de pseudo-potential nécessite la reformulation de l'énergie totale du système. Philips et Kleinman [29] fondent le pseudo-potential dans les calculs par remaniement de l'approche des ondes planes orthogonales (OPW) [32] proposée par Herring [33]. Dans cette méthode, la fonction d'onde (à une particule) de valence est orthogonale aux états du cœur.

La résolution de l'équation de Kohn et Sham donne:

$$(T + V)|\varphi_v\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v\rangle \quad \text{II. 60}$$

Les fonctions d'ondes de valence φ_v d'énergies ε_v sont données par:

$$|\varphi_v\rangle = \left(1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right) |\varphi_v^{ps}\rangle = |\varphi_v^{ps}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\varphi_v^{ps}\rangle \quad \text{II. 61}$$

où $|\varphi_c\rangle$ et $\sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ sont respectivement les états du cœur et l'opérateur de projection sur ces états. Le pseudo état $|\varphi_v^{ps}\rangle$ ne satisfait pas aux conditions d'orthogonalité et l'équation de Kohn et Sham (II. 60) s'écrit alors:

$$(T + V) \left[1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right] |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v \left[1 - \sum_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\right] |\varphi_v^{ps}\rangle \quad \text{II. 62}$$

On a $(T + V)|\varphi_c\rangle = \varepsilon_c|\varphi_c\rangle$, d'où on trouve.

$$\left[T + V + \underbrace{\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|}_{V^{ps}} \right] |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle \quad \text{II. 63}$$

Les états φ_v^{ps} obéissent à l'équation à une particule avec un pseudo potential V^{ps} [34] et ayant les mêmes énergies propres ε_v que les états φ_v .

$$V^{ps} = V + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad \text{II. 64}$$

Le pseudo-Hamiltonien H^{ps} agissant sur les pseudo-fonctions d'ondes s'écrit:

$$H^{ps} = T + V^{ps} = H + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad \text{II. 65}$$

Le terme répulsif $\sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|$ où $(\varepsilon_v > \varepsilon_c)$ traduit l'influence des états du cœur sur les états de valence. L'addition de ce terme au potentiel réel V qui est négatif conduit à un potentiel faible. En dehors de la région du cœur, V^{ps} devient égal à V (les fonctions d'ondes du cœur s'annulent). Finalement l'équation de Schrödinger à résoudre selon Philips et Kleinman est:

$$(T + V^{ps}) |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle \quad \text{II. 66}$$

II. B. 5. 3. Construction de pseudo-potentiel

Les pseudo-potentiels sont séparés en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions d'ondes. Les pseudo-potentiels satisfont les propriétés [35]:

- i. potentiel total est la somme des pseudo potentiels de tous les atomes.
- ii. Le pseudo-potentiel montre un maximum de transférabilité. La réduction du rayon de coupure des fonctions d'ondes augmente cette transférabilité.
- iii. Le pseudo-potentiel est plus efficace par réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes.

On distingue deux types de pseudo-potentiels, on cite la catégorie où la conservation de la norme est présente (la charge contenue dans la région du cœur converge vers la charge réelle dans cette région) et celle correspondante à la non conservation de la norme dans la région du cœur (ultra soft).

II. B. 5. 3. a. Pseudo-potentiel à norme conservée

Dans cette catégorie, la charge contenue dans la région du cœur converge vers la charge réelle dans cette région. Bachelet et al. [36], Hamann et al. [37, 38] tabulent les pseudo potentiels à norme conservée de tous les éléments du tableau périodique. Ce type de pseudo-

potentiel consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé ayant une fonction d'onde dépendante des trois nombres quantiques (n, l, m) :

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \xi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \xi) \quad \text{II. 67}$$

où $R_{n,l}$ et $Y_{l,m}$ sont respectivement la partie radiale et les harmoniques sphériques de la fonction d'onde. La symétrie sphérique de l'atome impose de considérer uniquement la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$.

Dans le concept des pseudo potentiels à norme conservée, les conditions suivantes sont satisfaites:

1. Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'ondes radiales et réelles sont égales.
2. Les fonctions d'ondes réelles et les pseudo-fonctions d'ondes sont égales au delà du rayon de coupure.
3. A l'intérieur du rayon de coupure, la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont identiques.
4. La pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.
5. Le pseudo potentiel varie d'une façon continue (les dérivées premières et secondes de la pseudo fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle sont égales pour $r =$ rayon de coupure).
6. Les orbitales associées aux électrons du cœur et de valence ne se recouvrent pas.
7. La densité de charge dans la région du cœur est la même pour les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes réelles pour chaque état de valence.

II. B. 5. 3. b. Pseudo-potentiel ultra soft (US-PP)

Dans ce type, la charge contenue dans la région du cœur est différente de la charge réelle dans cette région. Ce pseudo potentiel formulé par Vanderbilt [39] remplace celui à norme conservée pour les matériaux ayant des orbitales de valence localisées. Le pseudo-potentiel ultra soft réduit le nombre d'ondes planes (réduction de l'énergie de coupure) et utilise un rayon de coupure plus grand que celui des pseudo-potentiels à norme conservée.

II. B. 5. 4. Application de pseudo-potentiel

Le pseudo potentiel est utilisé dans les méthodes empiriques pour ajuster certains paramètres comme le gap d'énergie. Par contre, la présence de pseudo potentiel dans les méthodes ab-initio fera l'objet de prédiction théorique des propriétés physiques inconnues.

II. B. 5. 5. Génération de pseudo-potentiel

La génération de pseudo potentiel nécessite le choix de l'élément étudié, la forme de la fonctionnelle d'échange et de corrélation pour déterminer les énergies propres et les états propres de l'atome isolé par un choix convenable des orbitales de valences. Le schéma indiquant la génération de pseudo-potentiel est représenté sur la figure II. 3. On génère le pseudo potentiel en fixant les énergies d'échange et de corrélation et on résolve l'équation de Schrödinger, puis on fixe les pseudo fonctions d'ondes de valence comme fonctions d'ondes des électrons de valence à l'extérieur du rayon de coupure dans la région du cœur. On obtient un pseudo-potentiel en inversant l'équation de Schrödinger avec les pseudo-fonctions d'ondes et la soustraction des contributions de l'énergie de Hartree et l'énergie échange-corrélation pour les électrons de valence.

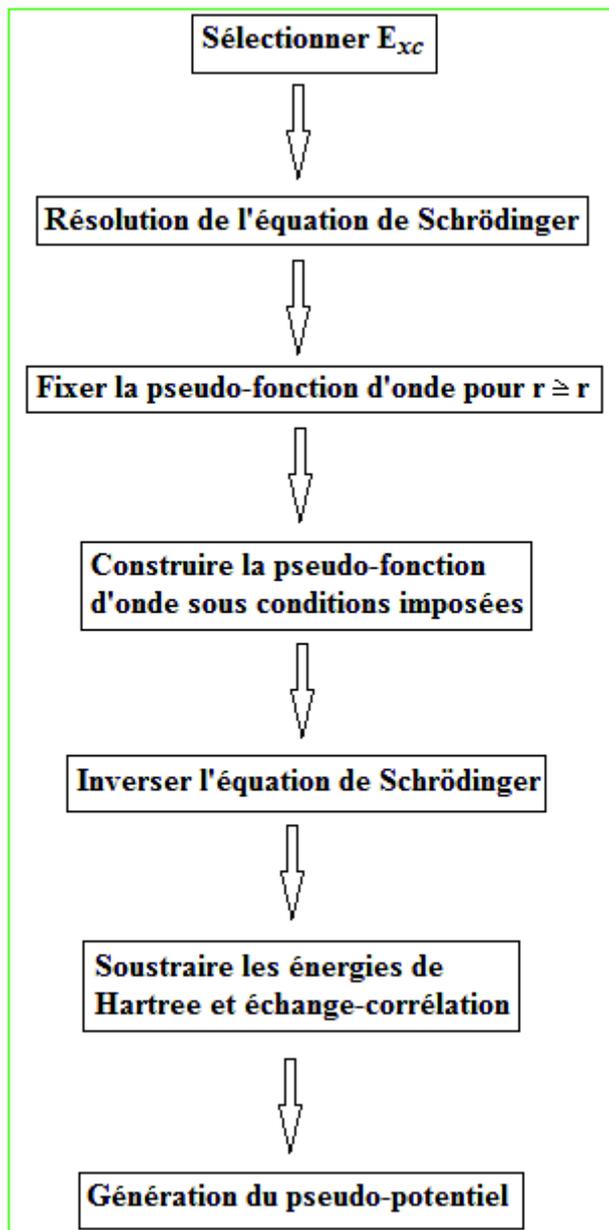


Figure II. 3. Schéma représentatif indiquant la génération de pseudo-potential.

Références

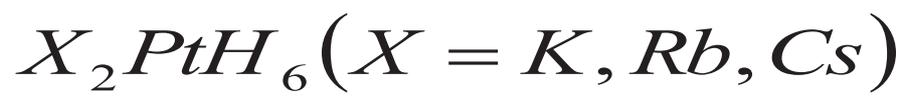
- [1] P. A. M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", Proc. Roy. Soc. (London) 123, (1929) 714.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A 140, (1965) 1133.
- [4] Ramzi Ben Chamekh, "Fonctions d'onde locales dans le formalisme des liaisons fortes", Thèse de doctorat de l'université Paris VI (2012).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [6] V.A. Fock, Z. Phys. 15, (1930) 126 .
- [7] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Phys. Rev. B 81, (1951) 385.
- [8] L.H. THOMAS . Proc. Cambridge Philos . Soc., 23, (1928) 542.
- [9] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Z. Phys., 48, (1928) 73.
- [10] K. Schwarz, Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H through Nb, Phys. Rev. B 5, (1972) 2466.
- [11] J.M. Seminario et P. Politzer, Theoretical and computational chemistry vol.2: Modern Density functional Theory, a tool for chemistry, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [12] W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [13] R. Gáspár, Ob odnoi (cyrillic, short) univyersal (cyrillic small soft sign) noi (cyrillic, short) potyentsial (cyrillic small soft sign) noi (cyrillic, short) funktsii, khorosho approksimiruyushchyei (cyrillic, short) potyentsial khartri-foka, Acta Phys. Hung., 3 (1954) 263.
- [14] E. Wigner, On the interaction of electrons in metals, Phys. Rev. 46, (1934) 1002.

- [15] L. Hedin, B. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C* 4, (1971) 2064 .
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals, *Phys. Rev. B* 22, (1980) 3812.
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23, (1981) 5048 .
- [18] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244.
- [21] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. *Phys. B* 34, (1986) 8391.
- [22] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, (1965) 577.
- [23] E. Betranhandy, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), (2005).
- [24] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (France), (2004).
- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64, (1992) 1045.
- [26] F. Bloch, *Z. Physik* 52, (1928) 555.
- [27] H.T. Diep, *Physique de la matière condensée*, Dunod, Paris, (2003).
- [28] N. Richard, Thèse de doctorat, CEA/DAM - direction Ile -de- France, 2002.
- [29] J.C. Phillips and L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.* 116, (1959) 287.
- [30] E. Antoncik, Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 314.
- [31] V. Barth, C.D. Gelatt, Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, *Phys. Rev. B* 21, (1980) 2222.

- [32] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique du solide*, EDP Sciences, France, (2002).
- [33] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.* 57, (1940) 1169.
- [34] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, (2003).
- [35] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *A Primer in Density-Functional Theory*, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1 et 6.
- [36] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Phys. Rev. B* 26, (1982) 4199.
- [37] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43, (1979) 1494.
- [38] D.R. Hamann, Generalized norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 40, (1989) 2980.
- [39] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41, (1990) 7892.

CHAPITRE III

SEMI-CONDUCTEURS



III. A. Introduction

Les composés hydrures à base de platine et des éléments alcalins X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) sont des candidats pour le stockage d'hydrogène. Leur stabilité est assurée par la présence de l'ion alcalin X . Cette série de matériaux présente une densité de stockage élevée. Les composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) sont élaborés avec une pureté de 99.9 % par un mixage hydrogéné des éléments $NaH : Pt : BH_3NH_3$ dans les proportions 3 : 1 : 3.333 à température 770K et sous une pression d'hydrogène dans la gamme 15 – 18GPa. L'interaction des électrons de valence avec les ions du cœur est représentée par un pseudo potentiel ultra soft de type Vanderbilt [1].

L'étude de ces semi-conducteurs ternaires a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) en utilisant le code CASTEP [2]. Les calculs sont faits en utilisant la corrélation d'échange dans l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) de Perdew, Burke et Ernzerhof [3], et celle de la densité locale (*LDA*) de Teter et Pade [4].

Les composés ternaires alcalins à base d'hydrogène X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) sont étudiés à cause de leurs prometteuses propriétés. On présente dans cette partie les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés ternaires lourds X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) formés par la combinaison des éléments X , Pt et H .

III. B. Propriétés structurale

Les propriétés structurales consistent en l'étude du système cristallin, de la constante de la maille du réseau et le paramètre interne, la distance interatomique entre ces constituants, la capacité du cristal et la stabilité thermodynamique de ces composés.

III. B. 1. Système cristallin

Les propriétés structurales sont importantes pour comprendre les autres propriétés physiques d'un point de vue microscopique. Les matériaux hydrures à base de platine et d'éléments alcalins X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) adoptent une structure de type K_2PtH_6 de groupe d'espace ($F\bar{4}3m$) (*SG* : 216). Cette structure est définie de telle sorte que les positions des atomes Pt et X sont respectivement les sommets 4a (0,0,0) et 8c (1/4,1/4,1/4), alors que l'atome H occupe la position 24 e ($x,0,0$) où x est

un paramètre flexible. On illustre sur la figure III. 1 la position des atomes X , Pt et H dans la maille.

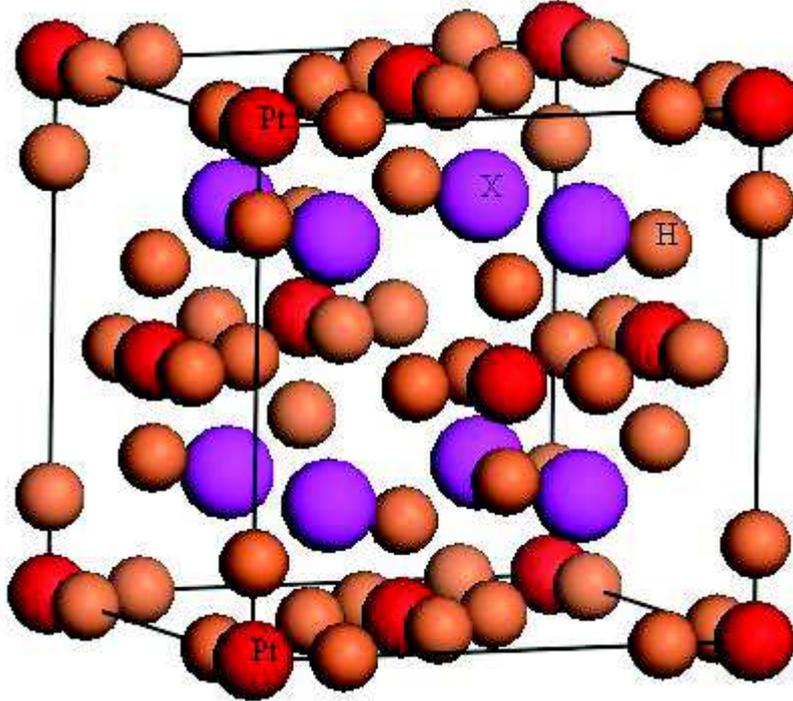


Figure III. 1 . Position des atomes X , Pt et H dans la maille.

III. B. 2. Constante du réseau et paramètre interne

Ces composés hydrures alcalins K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 ont été étudiés dans les conditions d'équilibre thermodynamique de température et de pression. Le calcul de la constante du réseau et le paramètre interne nécessite une optimisation basée sur la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [5]. Les valeurs trouvées de la constante de la maille a et le paramètre interne H des semi conducteurs considérés sont reportées dans le tableau III 1 dans les approximations GGA et LDA . A titre de comparaison, on note que le paramètre de la maille du composé K_2PtH_6 est en bon accord avec la valeur expérimentale citée dans la littérature 8.176 \AA [6].

Tableau III 1. Paramètre de maille a et paramètre interne H dans les composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$).

	K_2PtH_6		Rb_2PtH_6		Cs_2PtH_6	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
Paramètre de maille a (Å)	8.1832	7.8349	8.606	8.2343	9.1638	8.6999
Position atomique de H	0.2035	0.2107	0.1937	0.2006	0.1819	0.1899

Il est clair que le paramètre de maille augmente, cependant le paramètre interne H diminue dans les séquences $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. Le paramètre de la maille et le paramètre interne H calculés par l'approche *GGA* sont plus grands que ceux donnés par l'approximation *LDA*. On note aussi que les résultats obtenus concernant ces deux grandeurs sont des prédictions.

L'effet de la pression hydrostatique sur la position atomique de l'hydrogène H dans les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 est représentée sur la figure III. 2

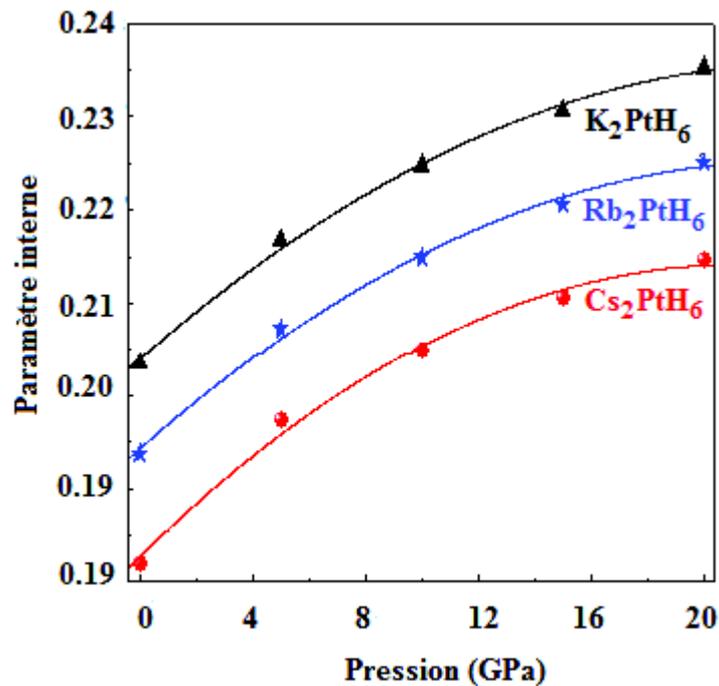


Figure III 2. Paramètre interne x en fonction de la pression dans les composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$).

On observe que la position atomique de l'atome d'hydrogène H augmente continuellement avec l'augmentation de la pression. Le fit quadratique du paramètre interne donne les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} H_K &= 0.20335 + 0.0026P - 3.5 \cdot 10^{-5} P^2 \\ H_{Rb} &= 0.19422 + 0.0026P - 5.8 \cdot 10^{-5} P^2 \\ H_{Cs} &= 0.18256 + 0.0029P - 6.9 \cdot 10^{-5} P^2 \end{aligned} \quad \text{III. 1}$$

Ce fit permet d'obtenir le paramètre interne de chaque composé pour toute pression dans la gamme $0 - 20GPa$.

III. B. 3. Distances interatomiques

Le calcul de la distance entre atomes $Pt - H$ et $H - H$ constituant les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 dans l'approche GGA a donné les résultats reportés dans le tableau III. 2. On remarque que les distances $Pt - H$ et $H - H$ calculées sont pratiquement les mêmes 1.66 et 2.35 \AA . Nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales citées dans la référence [7] pour $Pt - H$ (1.65 \AA) et $H - H$ (2.35 \AA).

Tableau III 2. Distance interatomique $Pt - H$ et $H - H$ des composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$).

Distance interatomique (\AA)	K_2PtH_6	Rb_2PtH_6	Cs_2PtH_6
$Pt - H$	1.665	1.667	1.667
$H - H$	2.355	2.357	2.358

III. B. 4. Capacité du cristal

La capacité d'un cristal est évaluée par son enthalpie de formation à température ambiante. Les composés hydrures alcalins X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) se forment suivant la réaction suivante:



Cet enthalpie est définie comme étant l'énergie nécessaire à la décomposition d'un composé en ces constituants. Une enthalpie de formation négative dans un composé, explique un processus exothermique et le cristal peut être former en existant dans un état stable. Cependant une faible enthalpie de formation, correspond à une forte capacité du cristal [8]. Les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 ont pratiquement la même enthalpie de formation -4.36 , -4.37 et $-4.39eV$, par conséquent, on en déduit que ces composés ont pratiquement la même capacité.

III. B. 5. Stabilité thermodynamique

Le calcul de l'enthalpie de formation est nécessaire aussi pour comprendre la stabilité thermodynamique de la structure des composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$). Cette enthalpie est calculé par la relation suivante:

$$\Delta H(X_2PtH_6) = E_{totale}(X_2PtH_6) - 2E_{totale}(XH) - E_{totale}(Pt) - 4E_{totale}(H) \quad \text{III. 2}$$

où $E_{totale}(X_2PtH_6)$, $E_{totale}(XH)$, $E_{totale}(Pt)$ et $E_{totale}(H)$ sont respectivement les énergies totales par unité d'atome calculées à température ambiante pour X_2PtH_6 , XH , Pt et H . On reporte dans le tableau III. 3 l'enthalpie de formation des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 à température ambiante.

Tableau III 3. Enthalpies de formation des composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$).

	K_2PtH_6	Rb_2PtH_6	Cs_2PtH_6
$\Delta H(eV / maille)$	-4.36	-4.37	-4.39

Les valeurs négatives de l'enthalpie de formation de ces composés indiquent la stabilité thermodynamique de ces composés. On constate que l'enthalpie des composés étudiés est en accord raisonnable avec la valeur expérimentale $-3eV$ citée dans la littérature pour X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) [6].

III. B. 6. Module de compression

Le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression sont calculés en utilisant le fit de l'énergie de Birch-Murnaghan [9] de l'équation d'état pour les alliages K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 sont reportés dans le tableau III. 4. Une déformation hydrostatique de la maille agit sur la variation de l'énergie totale au voisinage du paramètre de la maille à l'équilibre qui sera donnée par la relation [10]:

$$\delta E = \frac{9}{2} B \left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 V_0 \quad \text{III. 3}$$

Cette expression traduit que le module de compression est inversement proportionnel au paramètre de la maille. Les faibles valeurs du module de compression indiquent que les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 montrent une faible dureté et sa sensibilité à la pression augmente suivant les séquences $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$.

Tableau III 4. Module de compression des composés
 K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

	K_2PtH_6		Rb_2PtH_6		Cs_2PtH_6	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Module de compression $B(GPa)$	16.4	19.2	14.5	20.1	10.8	18.5
B'	4.23	4.11	4.34	4.22	4.67	4.77

III. C. Propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité étudie le comportement des matériaux ayant la propriété de reprendre leurs formes et leurs dimensions quand les forces qui produisent la déformation sont supprimées. On étudie dans cette partie les constantes élastiques, la stabilité et les caractéristiques mécaniques dépendantes de ces constantes en l'occurrence l'anisotropie, la ductilité ou la fragilité, la rigidité et l'expansion latérale. Ces caractéristiques dépendent respectivement du facteur d'anisotropie, du rapport B/G , du module d'Young et du coefficient de Poisson.

III. C. 1. Constantes élastiques

L'étude des propriétés élastiques décrit la réponse d'un matériau à une déformation macroscopique appliquée. Les constantes élastiques permettent d'obtenir les paramètres caractéristiques des propriétés mécaniques comme le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . Ces grandeurs donnent des informations sur la nature des forces opérantes dans les matériaux considérés. On reporte dans le Tableau III. 5 les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} ainsi que le module de compression B des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 en utilisant l'approche du gradient généralisé (GGA) et (LDA). On note que les composés étudiés ont de faibles constantes élastiques. Le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression calculés à partir des constantes élastiques sont sensiblement identiques à ceux calculés à l'aide de l'équation d'état comme le montre le tableau III. 4 et le tableau III. 5.

Tableau III 5. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compression et sa dérivée par rapport à la pression des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

Constantes élastiques	K_2PtH_6		Rb_2PtH_6		Cs_2PtH_6	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
$C_{11}(GPa)$	25.5	34.4	23.8	29	16.9	24.9
$C_{12}(GPa)$	7.4	13.6	9.2	14.9	4.9	13.2
$C_{44}(GPa)$	10.6	15.3	12.3	14	5.9	7.7
$B^*(GPa)$	13.5	18.3	14	19.6	8.9	17.1
B^*	4.09		4.22		4.54	

On montre sur la Fig. III. 3 l'effet de la pression sur les constantes élastiques et le module de compression. On remarque que toutes ces grandeurs augmentent d'une manière continue avec l'augmentation de la pression dans la gamme $0 - 20GPa$. Cependant la sensibilité de la constante C_{44} à la pression est faible.

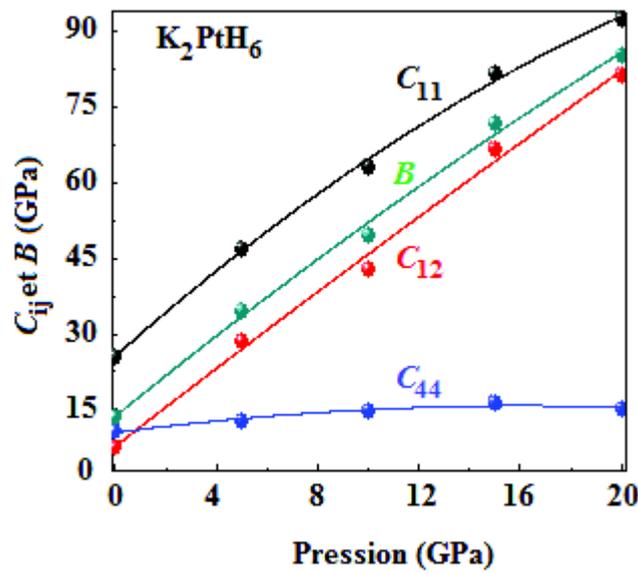


Figure III 3. Constantes élastiques et module de compression en fonction de la pression dans les composés K_2PtH_6

III. C. 2. Critères de stabilité

Dans une structure cubique, la stabilité élastique est assurée par des relations qui relient les constantes élastiques, le module de compression et la pression. Les conditions de stabilité sont données par les expressions suivantes [11]:

$$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$$

$$C_{44} - P > 0$$

$$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$$

$$C_{12} < B < C_{11}$$

III. 4

Ces critères de stabilité étant vérifiés par les constantes élastiques et le module de compression reportées dans le tableau III 4 à l'équilibre et sous pression dans la gamme $0 - 20\text{GPa}$, par conséquent, ces composés sont considérés élastiquement stables.

III. C. 3. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques nécessite la connaissance de certains paramètres comme le facteur d'anisotropie A , le rapport B/G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . Ces paramètres sont calculés à partir des constantes élastiques. Le tableau III.5 comporte les valeurs de ces grandeurs afin d'analyser le comportement mécanique des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

III. C. 3. a. Anisotropie

Le facteur d'anisotropie calculé par l'expression donnée dans la section I. B. 2. 1. g. Un matériau isotrope a un facteur d'anisotropie $A = 1$, tandis que toute valeur différente de l'unité indique une anisotropie. Dans les composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$), ce facteur est reporté dans le tableau III. 6. On observe une anisotropie qui augmente dans les séquences $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ dans l'approche GGA , alors que cette anisotropie suit les séquences $Cs \rightarrow K \rightarrow Rb$ dans l'approximation LDA .

III. C. 3. b. Ductilité, rigidité et expansion

L'étude de la ductilité repose sur le rapport B/G . Le module de cisaillement G dont l'expression est reportée dans la section I. B. 2. 1. f représente la résistance à la déformation plastique, il dépend de la flexion des liaisons et de leur nature. Aussi, il diminue avec l'augmentation de l'ionicté. Le module de compression représente la résistance due à la fracture. Si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, autrement il se fracture aux tensions beaucoup plus basses.

Tableau III 6. Constante d'anisotropie A , module de cisaillement G , rapport B/G , module d'Young et coefficient de Poisson des composés

K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

Constantes élastiques	K_2PtH_6		Rb_2PtH_6		Cs_2PtH_6	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
A	1.17	1.47	1.4	2.03	1.5	1.32
$G(GPa)$	9.97	13.1	9.99	10.7	5.94	6.9
B/G	1.35	1.57	1.4	1.82	1.5	2.46
$E(GPa)$	24	32.4	24.2	27.3	14.6	18.3
ν	0.2	0.23	0.21	0.27	0.22	0.32

On reporte les valeurs du rapport B/G des composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) dans le Tableau III.6 dans les approximations GGA et LDA . On note que ces matériaux sont classés sensibles aux fractures, et par conséquent, ces matériaux supportent légèrement les chocs thermiques. Par contre dans l'approche LDA , les composés Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 sont considérés comme matériaux ductiles.

Le module d'Young E comme l'exprime la relation de la section I.B.2.1.c et le coefficient de Poisson ν que montre l'expression de la section I.B.2.1.d donnent respectivement une information sur la rigidité et l'expansion latérale des matériaux. On reporte les valeurs de E et ν dans le tableau III 6 dans les approximations GGA et LDA . Les composés étudiés montre un faible module d'Young, ceci traduit leur faible rigidité. Cette rigidité est moins prononcé dans le cas de la GGA . Le coefficient de Poisson quantifiant la stabilité d'un matériau, donne une information sur l'expansion latérale et se situe entre deux valeurs extrêmes -1 (le matériau ne change pas sa forme) et 0.5 (son volume demeure inchangé). Les valeurs calculées du coefficient de Poisson par GGA et dans l'approche LDA sont inférieures à 0.25 qui correspond à la limite des forces centrales dans les matériaux [12]. Par conséquent ces composés cités ont une faible expansion latérale, à l'exception, Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 présentent un facteur ν supérieur à 0.25 et montrent une expansion latérale élevée.

III. C. 3. c. Vitesses de modes et température de Debye

Les vitesses du son relatives aux modes de volume longitudinal et transversal données dans la section I. B. 2. 2, la vitesse moyenne du son calculée par la relation reportée dans la section I. B. 2. 3 et la température de Debye déduites des constantes élastiques et exprimée à partir de la relation I. B. 2. 3 sont reportées dans le tableau III 7. Ces paramètres dépendent de la masse volumique et de la constante d'élasticité (compressibilité) du milieu de propagation. On constate que toutes ces grandeurs diminuent dans les séquences $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. On note aussi que les vitesses de modes et la température de Debye de ces composés sont des prédictions. On signale que les vitesses des modes données par l'approximation LDA sont plus importantes que celles données par l'approche GGA .

III. C. 3. d. Vitesses d'ondes élastiques

Le calcul des vitesses d'ondes élastiques s'obtient en résolvant l'équation de Christoffel donnée par la relation suivante [13]:

$$(C_{ijkl}n_i n_j - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad \text{III. 5}$$

où C_{ijkl} , n , ρ , v et u sont respectivement les constantes du tenseur élastique, la direction de propagation de l'onde, la densité du matériau, la polarisation d'onde et la vitesse d'onde.

La solution de cette équation donne deux types de vitesses, l'une longitudinale v_L avec une polarisation parallèle à la direction de propagation et deux vitesses transverses v_{T1} et v_{T2} avec une polarisation perpendiculaire. Les vitesses des composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$) calculées suivant les directions [100], [110] et [111] sont reportées dans le tableau III 8 dans les approches *GGA* et *LDA*.

On remarque que les vitesses longitudinales des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 sont plus importantes suivant la direction [111], tandis que les vitesses transverses sont plus faibles suivant la direction [111]. On signale aussi que les vitesses longitudinales du composé Cs_2PtH_6 sont plus grandes dans la direction [111] et les vitesses transverses sont plus faibles suivant la direction [100]. On note aussi que le composé Cs_2PtH_6 montre des vitesses plus faibles comparées à celles des composés K_2PtH_6 et Rb_2PtH_6 .

Tableau III 7. Vitesses de modes et température de Debye des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

	K_2PtH_6		Rb_2PtH_6		Cs_2PtH_6	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
v_l (m / s)	2812	3141	2656	2771	2045	2368
v_t (m / s)	1716	1843	1605	1559	1214	1214
v_m (m / s)	1895	2043	1774	1734	1345	1360
θ_D (K)	277	312	271	277	208	222

Tableau III 8. Vitesses d'ondes à polarisation longitudinale et transversale dans les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

	K_2PtH_6		Rb_2PtH_6		Cs_2PtH_6	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
[100]						
v_L (m / s)	2748	2956	2477	2561	2050	2303
v_T (m / s)	1771	1992	1782	1797	1209	1285
[110]						
v_L (m / s)	2830	3794	2725	2863	2043	2389
v_{T1} (m / s)	2314	2321	1941	1784	1727	1578
v_{T2} (m / s)	1771	1992	1782	1797	1209	1285
[111]						
v_L (m / s)	2857	3260	2803	2975	2041	2418
v_T (m / s)	1682	1766	1521	1462	1217	1175

III. D. Propriétés électroniques

Dans un matériau, les électrons sont localisés dans des sites qui appartiennent à des zones séparées par un domaine vide appelé bande interdite. Dans un semi-conducteur, les transitions électroniques se font des sites de la bande de valence vers les sites de la bande conduction. La structure de bande dépend de la structure du matériau et montre divers points de haute symétrie. Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de la structure de bandes qui nous permet de déterminer la nature et la largeur de la bande interdite (le gap d'énergie), ainsi que la masse effective de l'électron. Ces grandeurs nous donnent une information sur le comportement diélectrique des matériaux.

III. D. 1. Structure de bandes

On représente sur la figure III. 4 la structure de bandes des composés X_2PtH_6 ($X = K, Rb, Cs$), dans les directions de hautes symétries W , L , Γ et X dans la zone de Brillouin dans l'approximation *GGA*. L'origine des énergies est choisie au maximum de la bande de valence qui coïncide avec le point de haute symétrie X et le

minimum de la bande de conduction est localisé au point X . Alors, les composés étudiés montrent un gap direct $X \rightarrow X$. On constate aussi que ces composés montrent des bandes de forme similaire. La différence réside dans leurs gaps fondamentaux et la largeur de la bande de valence. Le gap fondamental des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 à l'équilibre hydrostatique est respectivement 4.01, 4 et 3.87 eV. On signale aussi que la largeur de la bande de valence supérieure de, K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 est respectivement 0.99, 0.94 et 0.93 eV. Ce résultat indique que les fonctions d'ondes relatives à ces composés sont plus localisées dans Cs_2PtH_6 que dans Rb_2PtH_6 et K_2PtH_6 . La bande de valence est constituée de deux zones séparées par un gap dans les composés K_2PtH_6 et Rb_2PtH_6 , alors que Cs_2PtH_6 montre trois zones distinctes. On ne remarque aucun chevauchement entre les bandes de conduction et de valence.

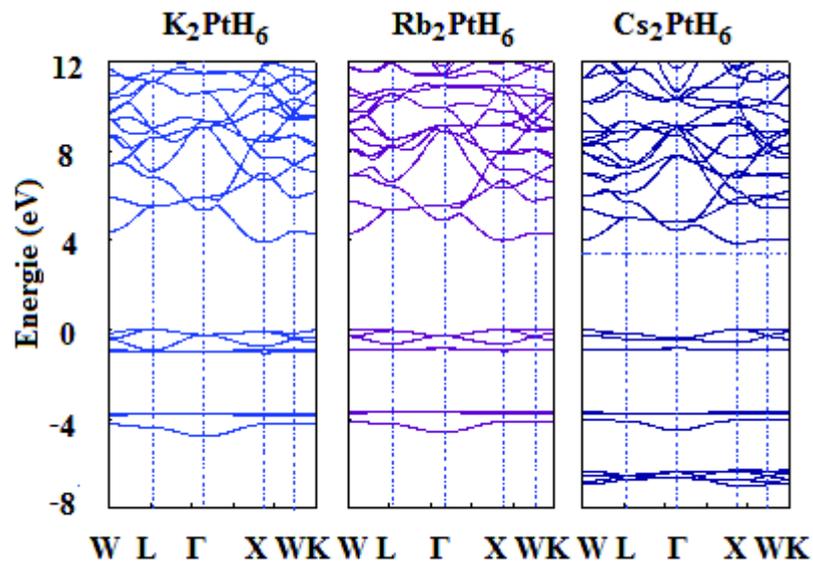


Figure. III. 4. Structure de bandes des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

III. D. 2. Gap d'énergie

Un intérêt important est donné à la structure de bandes et au gap d'énergie pour diverses applications. L'évolution des différents gaps fondamentaux en fonction de la pression est montrée sur la figure III. 5. Le gap fondamental de ces composés est direct $X \rightarrow X$, il diminue d'une façon monotone quand la pression augmente dans la gamme

0 – 20 GPa . On note que le gap fondamental des composés Cs_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et K_2PtH_6 augmente dans les séquences $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K$.

On montre dans le tableau III 9 les gaps relatifs aux différents points de symétries dans la zone de Brillouin. Un fit quadratique de ces gaps suivant la relation suivante:

$$E = E_0 + \alpha P + \beta P^2 \quad \text{III. 6}$$

où les valeurs E_0 , α et β des composés Cs_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et K_2PtH_6 sont reportées dans le tableau III. 9. Dans ces composés, une forte sensibilité à la pression est observée dans le gap E_Γ^Γ . La sensibilité au second ordre est moins prononcées dans les trois composés.

Tableau III 9 Le gap à l'équilibre E_0 , les coefficients des dérivées première et seconde α et β des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

	E_Γ^Γ	E_L^L	E_X^X	E_X^L	E_X^Γ
<i>K₂PtH₆</i>					
$E_0(eV)$	5.569	5.507	4.014	5.614	5.443
$\alpha(eV.GPa^{-1})$	0.136	0.006	-0.06	0.0008	0.088
$\beta(eV.GPa^{-2})$	-0.003	-0.0004	0.0004	-0.0005	-0.003
<i>Rb₂PtH₆</i>					
$E_0(eV)$	5.192	5.426	4.001	5.388	4.924
$\alpha(eV.GPa^{-1})$	0.146	0.015	-0.061	-0.008	0.076
$\beta(eV.GPa^{-2})$	-0.003	-0.0006	0.0004	-0.0005	-0.003
<i>Cs₂PtH₆</i>					
$E_0(eV)$	4.869	5.164	3.87	5.001	4.457
$\alpha(eV.GPa^{-1})$	0.141	0.025	-0.071	-0.029	0.02
$\beta(eV.GPa^{-2})$	-0.004	-0.01	0.0008	-0.00008	-0.002

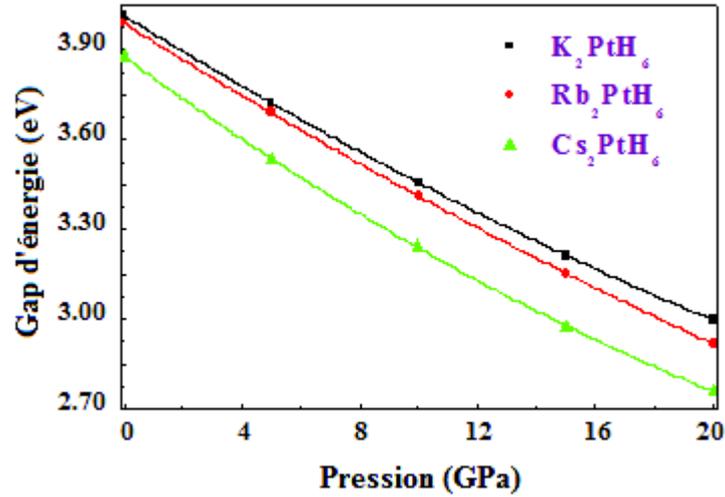


Figure. III. 5. Evolution des gaps fondamentaux des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 en fonction de la pression.

III. D. 3. Densité totale et locale de charge

La compréhension de l'origine des caractéristiques importantes de la structure de bandes nécessite de déterminer la contribution électronique totale et partielle de chaque atome à la densité. On représente sur la figure III 6 le diagramme de la densité d'état électronique totale et partielle en fonction de l'énergie des photons pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 . On ne remarque aucun chevauchement entre les bandes de conduction et de valence, et le TDOS au voisinage du niveau de Fermi a une faible valeur. Ceci indique que ces composés sont considérés comme des semi-conducteurs. L'examen de la densité électronique partielle $PDOS$ et totale $TDOS$ indique que la contribution électronique au niveau de la bande de valence supérieure est due aux électrons des sites $H-s$ et $Pt-d$. La première bande de conduction est située à 3.9, 3.99 et 3.87 eV au dessus du niveau de Fermi pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 . Cette bande est constituée des orbitales $K-p$, $Rb-p$ et $Cs-p$. Alors, le transfert électronique se fait des sites $H-s$ et $Pt-d$ vers le site $K-p$, $Rb-p$ et $Cs-p$. Une forte hybridation est observée entre les états $Pt-d$ et $H-s$ dans le haut de la bande de valence, et ceci traduit le caractère covalent entre les atomes Pt et H dans ces composés. L'allure des spectres $TDOS$ et $PDOS$ dans ces composés est similaire entraînant le même caractère dans les liaisons chimiques.

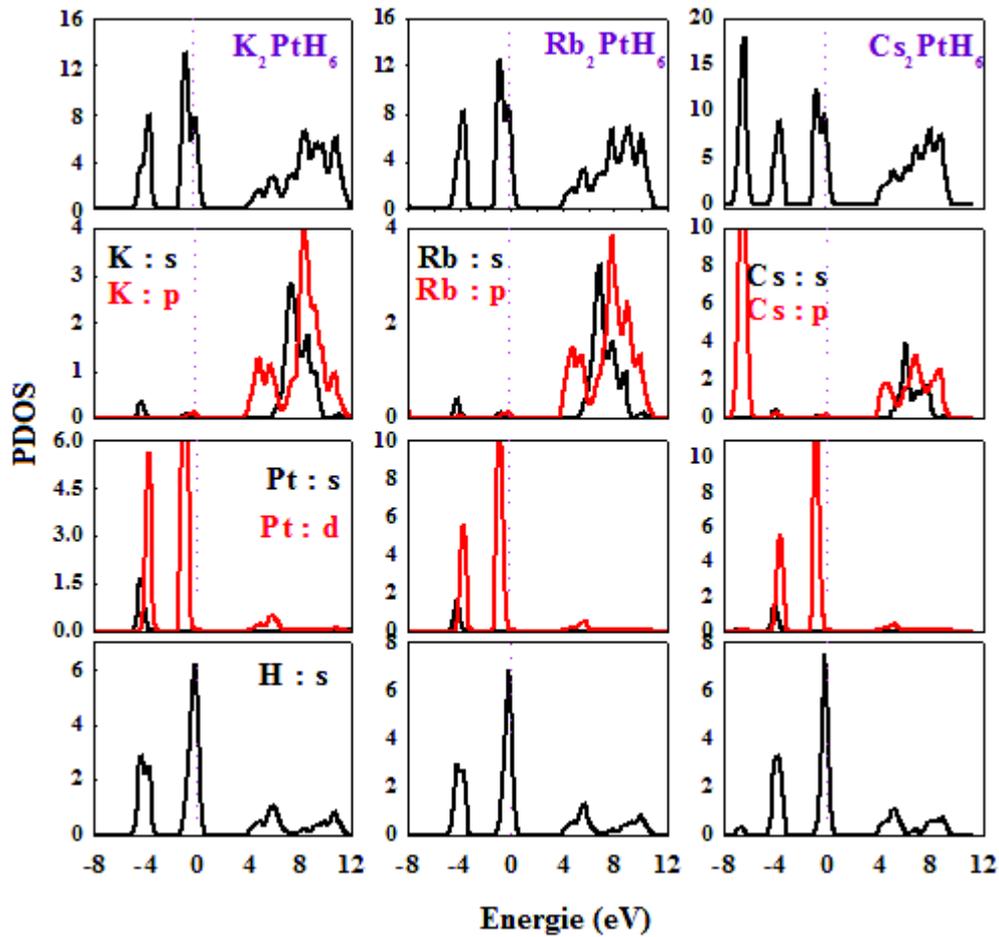


Figure. III. 6. *PDOS* et *TDOS* des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

III. D. 4. Masse effective

La masse effective de l'électron a été calculée au voisinage du minimum de la bande de conduction en faisant un fit parabolique de l'énergie en fonction du vecteur d'onde. Dans un matériau anisotrope, la masse effective calculée à droite du minimum est différente de celle obtenue à gauche. Les masses effectives calculées dans les directions des points de hautes symétries $X \rightarrow G$, $X \rightarrow W$ et $L \rightarrow W$ pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 sont respectivement $(0.08, 0.09, 0.27)$, $(0.09, 0.13, 0.39)$ et $(0.11, 0.24, 0.38)$. La masse effective des trous lourds au maximum de la bande de valence dans la direction $L \rightarrow \Gamma$ dans la zone de Brillouin est 0.41 et 0.33 pour K_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 , tandis que celle obtenue pour Rb_2PtH_6 dans la direction $K \rightarrow W$ est

0.39 . La valeur trouvée de la masse effective des électrons diffère d'une direction à une autre, ce qui explique son anisotropie.

III. E. Propriétés optiques

Le paramètre optique principal dans un matériau est la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Cette grandeur est une caractéristique fondamentale de la réponse linéaire d'un matériau à une onde électromagnétique. La partie imaginaire de cette fonction est calculée à partir de la structure électronique des bandes en déterminant les états occupés et vides des fonctions d'ondes en respectant les règles de sélection [14].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{3\pi m^2 \omega^2} \sum_{j,j} \int d^3k |M_{i,j}(k)|^2 \delta(E_i - E_j - \hbar\omega) \quad \text{III. 7}$$

La partie réelle de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformée de Kramers–Kronig.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \quad \text{III. 8}$$

III. E. 1. Transitions optiques

L'identification des transitions optiques principales à partir des trois bandes supérieures de valence vers les trois bandes inférieures de conduction nécessitent la connaissance de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. On montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons sur la figure III 7 (partie gauche). On constate que le début de l'absorption se produit à une énergie de 3.43 , 3.67 et 3.57 eV pour K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 . L'énergie de transition $E(k) = E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k)$ est visualisée sur la figure III 7 (partie droite), où v_i et c_j sont respectivement la bande de valence d'indice i et la bande de conduction d'indice j .

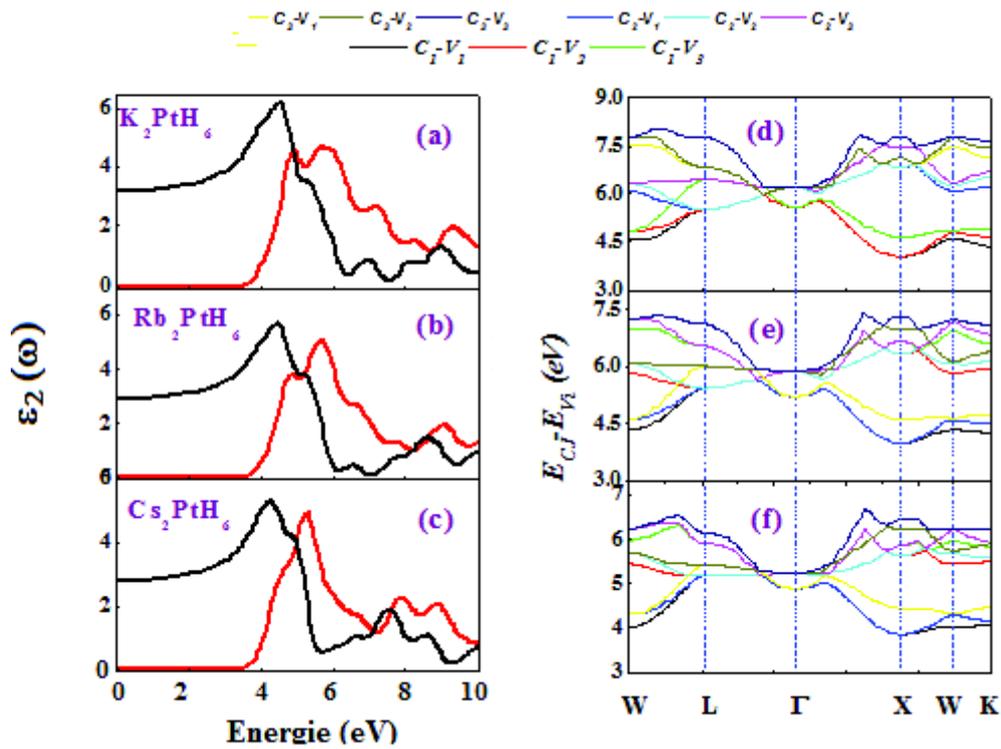


Fig. III. 7. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons (partie gauche) et l'énergie de transition (partie droite) des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

On étudie les transitions électroniques possibles des états occupés de la bande de valence $H - s$ vers les orbitales vides de la bande de conduction $K - p$, $Rb - p$ et $Cs - p$ [15] pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

Le premier pic de la partie imaginaire situé à $4.9eV$ pour K_2PtH_6 correspond à la transition $V_3 \rightarrow C_1$ au point W . Le second pic centré à $5.67eV$ est dû probablement aux transitions $V_1 \rightarrow C_1$, $V_2 \rightarrow C_1$ et $V_3 \rightarrow C_1$ au point Γ .

Pour le pic d'énergie $4.85eV$, Rb_2PtH_6 montre les transitions $V_3 \rightarrow C_1$, $V_1 \rightarrow C_2$ et $V_1 \rightarrow C_1$ situées dans les zones $\Gamma - X$ et $W - L$. Alors que le pic d'énergie $5.67eV$ est l'origine des transitions $V_1 \rightarrow C_3$, $V_1 \rightarrow C_2$ et $V_2 \rightarrow C_1$ situées entre les points $W - L$ ou les transitions $V_1 \rightarrow C_2$, $V_2 \rightarrow C_2$ et $V_3 \rightarrow C_2$ entre les points $\Gamma - X$.

Les transitions $V_2 \rightarrow C_3$, $V_3 \rightarrow C_3$, $V_2 \rightarrow C_2$, $V_2 \rightarrow C_1$ et $V_3 \rightarrow C_2$ sont observées dans le composé Cs_2PtH_6 au point Γ pour une énergie de $5.67eV$.

III. E. 2. Constantes diélectriques

Les constantes diélectriques montrent le lien entre la polarisation et le champ macroscopique induit dans le matériau. L'origine de la polarisabilité est la contribution électronique, ionique et dipolaire. La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La partie ionique résulte du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres. La polarisabilité dipolaire est due à la présence des moments dipolaires électriques permanents dans les molécules. La partie réelle de la fonction diélectrique de la figure III 7 (à gauche) donne la constante diélectrique statique. Cette constante calculée à l'équilibre pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 est respectivement 3.15, 2.88 et 2.78. La constante diélectrique statique augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons et atteint un maximum de 6.18, 5.68 et 5.33 pour une énergie des photons de l'ordre de $4.5eV$ pour les composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

On représente la constante diélectrique statique des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 en fonction de la pression sur la figure III 8. On note que la constante diélectrique statique du composé K_2PtH_6 est plus importante que celle des deux autres composés à chaque pression. Ces paramètres augmentent d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression hydrostatique dans la gamme $0 - 20GPa$. On signale que la constante diélectrique statique est inversement proportionnelle au gap fondamental dans ces composés. On note aussi que la constante diélectrique statique du composé Cs_2PtH_6 devient légèrement plus grande que celle du composé Rb_2PtH_6 pour une pression de l'ordre de $8GPa$. Un fit quadratique de la constante diélectrique statique des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 donne les relations suivantes:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{0K} &= 3.175 + 0.008P - 8.2 \cdot 10^{-4} P^2 \\ \varepsilon_{0Rb} &= 2.899 + 0.07P - 7.7 \cdot 10^{-4} P^2 \\ \varepsilon_{0Cs} &= 2.801 + 0.085P - 0.0011P^2\end{aligned}\tag{III. 9}$$

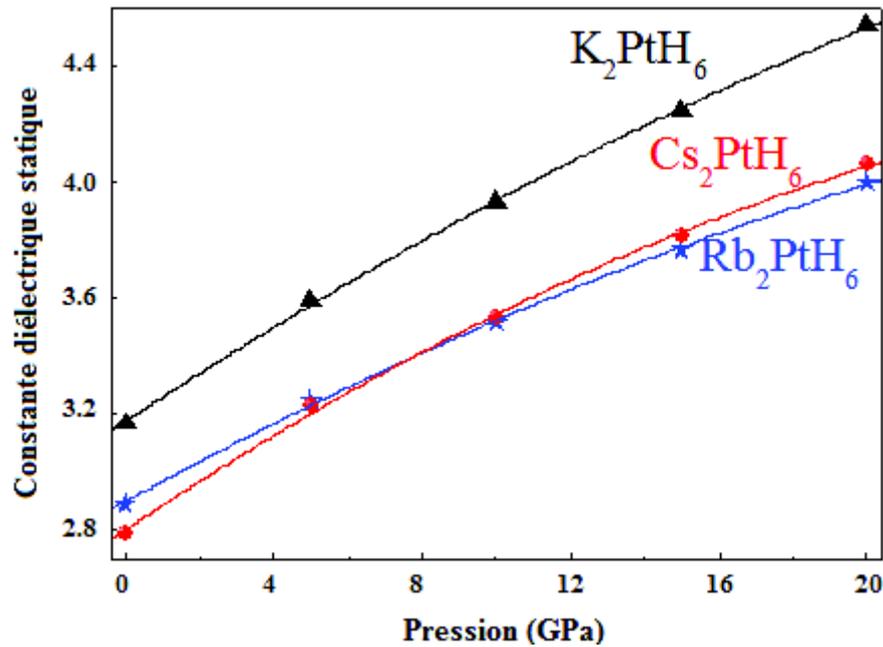


Figure. III. 8. Constante diélectrique statique des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 .

III. F. Conclusion

On en conclue que le paramètre de maille augmente suivant les séquences $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$, alors que le paramètre interne diminue dans le même sens. L'approche *LDA* donne un paramètre interne plus grand que celui estimé dans l'approximation *GGA*. Le calcul de l'enthalpie de formation de ces composés indique leur même capacité et leur stabilité thermodynamique. Les composés ternaires hydrures étudiés ont un faible module de compression, et par conséquent montrent une faible dureté. L'étude des constantes élastiques montre que ces composés sont élastiquement stable.

La structure de bandes de ces composés illustre leur gap direct $X \rightarrow X$, qui augmente suivant les séquences $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K$. L'hybridation observée dans le *PDOS* entre les états $Pt-d$ et $H-s$ dans le haut de la bande de valence traduit le caractère covalent entre les atomes Pt et H dans ces composés. La masse effective des électrons calculée au voisinage d'un point de haute symétrie diffère d'une direction à une autre, et ceci explique son anisotropie.

On a identifié toutes les transitions optiques possibles des électrons à partir des trois bandes supérieures de valence vers les trois bandes inférieures de conduction.

Références

- [1] D. Vanderbilt, *Physical Review B* 41 (1990) 7892.
- [2] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (5–6) (2005) 567.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865.
- [4] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Physical Review B* 54 (1996) 1703.
- [5] T.H. Fischer, J. Almlof, *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 9768.
- [6] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 516 (1984) 35.
- [7] W. Bronger, G. Auffermann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 621 (1995) 1318.
- [8] N.A. Zarkevich, T.L. Tan, D.D. Johnson, *Physical Review B* 75 (2007) 104203.
- [9] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1994) 244.
- [10] K. Fletcher, P.N. Butcher, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) 212.
- [11] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 6989.
- [12] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, *Physical Review B* 79 (2009) 125122.
- [13] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, *American Mineralogist* 82 (1977) 51.
- [14] L. Makinistian, E.A. Albanesi, *Physical Review B* 74 (2006) 045206.
- [15] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Physical Review B* 47 (1992) 1651.

CHAPITRE IV

SEMI-CONDUCTEURS

NaXIrH₆ (X = Ca, Sr, Ba)

IV. A. Introduction

Les composés quaternaires $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) à base d'hydrogène, contenant l'iridium Ir et les éléments alcalins $X = Ca, Sr, Ba$ sont des matériaux candidats pour le stockage d'hydrogène. Leur stabilité est assurée par la présence de l'ion alcalin X . Ces matériaux présentent une quantité élevée d'hydrogène, une forte capacité d'absorption, une faible pression d'équilibre à température ambiante et une petite enthalpie de formation exothermique. L'étude de ces semi-conducteurs quaternaires a été effectuée en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code *CASTEP* [1].

Les calculs ont été faits en utilisant la corrélation d'échange dans l'approche du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof [2], et l'approximation de la densité locale (LDA) [3] avec Teter et Pade, développé par Ceperly et Alder [4]. On a utilisé aussi l'approximation GW ou (LDA)+ U dans l'étude des propriétés électroniques. Cette version du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ), développée et modifiée par Tran et Blaha est appelée $TB - mBJ$ [5].

Les composés quaternaires à base d'hydrogène, contenant l'iridium et les éléments alcalins $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) sont étudiés à cause de leurs prometteuses propriétés. On présente dans cette partie les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de ces composés quaternaires.

IV. B. Propriétés structurales

Les propriétés structurales consistent à étudier le système cristallin du composé, son groupe d'espace, la constante de la maille du réseau et le paramètre interne.

IV. B. 1. Système cristallin

Les propriétés structurales sont importantes pour comprendre les autres propriétés physiques d'un point de vue microscopique. Les composés quaternaires à base hydrures $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) adoptent une structure de type K_2PtH_6 de groupe d'espace ($F\bar{4}3m$). Cette structure est définie de telle sorte que les positions des atomes

Na , X et Ir sont respectivement les sommets $(0,0,0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$, alors que l'atome H occupe la position $(x,0,0)$ où x est un paramètre flexible.

IV. B. 2. Constante du réseau et paramètre interne

Dans ce travail, ces composés quaternaires ont été étudiés dans les conditions de température et de pression correspondantes à l'équilibre thermodynamique. Le calcul de la constante du réseau et le paramètre interne nécessite une optimisation basée sur la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [6]. Les valeurs de la constante de la maille a et la position des atomes d'hydrogène H des semi conducteurs $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) calculées sont reportées dans le tableau IV 1.

Il est claire que le paramètre de maille augmente, cependant la position atomique de H diminue dans les séquences $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$. On note aussi que les résultats obtenus concernant ces deux grandeurs sont des prédictions. Le paramètre de la maille du réseau des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) est en bon accord avec les valeurs expérimentales citées dans la littérature 7.2544, 7.4884 et 7.8253 Å [7]. On signale que le paramètre interne calculé dans ce travail est en accord avec les résultats calculés par d'autre méthode théorique 0.2318, 0.2248 et 0.2151 [7]. Le paramètre de maille a et le paramètre interne H calculés par les approximations GGA et LDA sont très proches l'un de l'autre, et ceci est un support pour notre calcul.

Tableau IV 1. Paramètre de maille a et position atomique H dans les composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$).

	$NaCaIrH_6$		$NaSrIrH_6$		$NaBaIrH_6$	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
Paramètre de maille	7.2142	7.013	7.4884	7.2833	7.8253	7.6085
a (Å)	7.2544 [7]		7.4882 [7]		7.8108 [7]	
Position atomique de	0.2333	0.2376	0.2253	0.2292	0.2160	0.2151
H	0.2318 [7]		0.2248 [7]		0.2151 [7]	

L'effet de la pression hydrostatique sur la position atomique de l'hydrogène calculés par l'approche *GGA* est représenté sur la figure IV. 2. On observe que la position atomique de H augmente d'une façon continue avec l'augmentation de la pression. A chaque pression dans la gamme $0 - 40GPa$, le paramètre interne H augmente dans les séquences $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$.

Le fit quadratique du paramètre interne donne les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} H_{Ca} &= 0.23366 + 0.0011P - 1.13 \cdot 10^{-5} P^2 \\ H_{Sr} &= 0.22568 + 0.0012P - 1.19 \cdot 10^{-5} P^2 \\ H_{Ba} &= 0.21651 + 0.0013P + 1.11 \cdot 10^{-4} P^2 \end{aligned} \quad \text{IV. 1}$$

Ce fit permet d'obtenir le paramètre interne de chaque composé pour toute pression dans la gamme $0 - 40GPa$. On remarque que le terme du second ordre est faible, ceci traduit que la variation est proche de la linéarité.

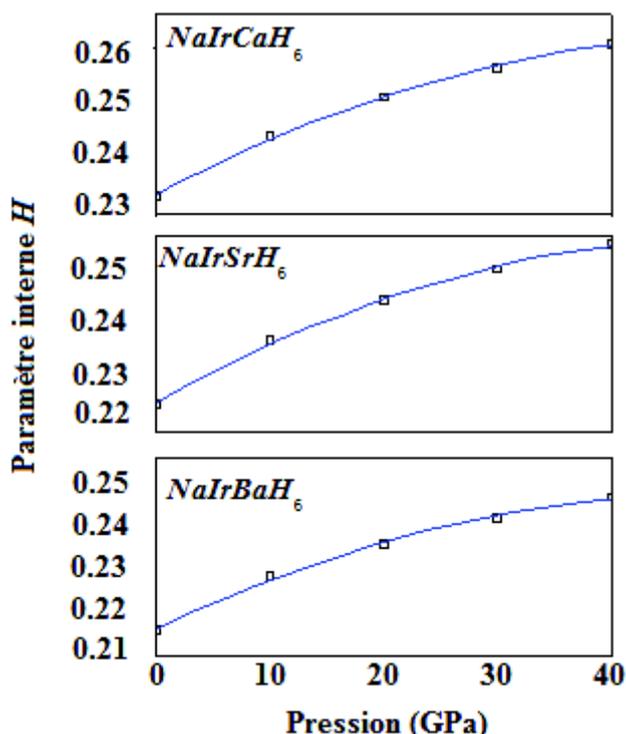


Figure IV 2. Paramètre interne x en fonction de la pression dans les composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$).

IV. B. 3. Module de compression

Le module de compression calculé à l'équilibre hydrostatique et sa dérivée par rapport à la pression obtenus en utilisant le fit Birch-Murnaghan de l'équation d'état [8] pour les composés quaternaires $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) sont reportés dans le tableau IV. 2.

Une déformation hydrostatique de la maille rend la variation de l'énergie totale au voisinage du paramètre de maille à l'équilibre donnée par la relation [9]:

$$\delta E = \frac{9}{2} B \left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 V_0 \quad \text{IV. 2}$$

Cette expression traduit que le module de compression est inversement proportionnel au paramètre de la maille (volume). Le module de compression dans les composés $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaBaIrH_6$ est décroissant dans les séquences $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$. Le module de compression calculé par l'approche *GGA* est inférieur à celui obtenu par l'approximation *LDA*.

Tableau IV 2. Module de compression des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$).

	$NaCaIrH_6$		$NaSrIrH_6$		$NaBaIrH_6$	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
Module de compression $B(GPa)$	44.1	52.9	39.7	47	34.9	42.6
B'	4.06	4.06	4.01	4.04	4.01	3.95

IV. C. Propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux quand ils subissent une déformation sous l'effet de l'application d'une force ou une contrainte. On étudie dans cette partie les constantes élastiques et la stabilité élastique régie par ces paramètres.

IV. C. 1. Constantes élastiques

L'étude des propriétés élastiques décrit la réponse d'un matériau à une déformation macroscopique appliquée. Les constantes élastiques d'un matériau permettent de donner une

information sur la résistance de compression et celle de la déformation le long d'un axe et montrent aussi les forces opérantes dans un tel matériau. On reporte dans le Tableau IV. 3 les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$). Ces paramètres sont calculés à partir de ces constantes élastiques en utilisant les approches GGA et LDA . On note que les composés étudiés ont de faibles constantes élastiques. La petite valeur de C_{11} explique la faible résistance de compression le long de l'axe principal a . La valeur de C_{44} est environ 43% celle de C_{11} , indiquant la faible résistance à la déformation comparativement à celle de la compression unidirectionnelle. Toutes les constantes élastiques et le module de compression calculées par l'approximation GGA sont inférieures à celles que donne l'approche LDA .

Le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression calculés à partir des constantes élastiques sont sensiblement identiques à ceux calculés à l'aide de l'équation d'état comme le montre le tableau IV. 2 et le tableau IV. 3.

Tableau IV 3. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , module de compression et sa dérivée des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$).

Constantes élastiques	$NaCaIrH_6$		$NaSrIrH_6$		$NaBaIrH_6$	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
C_{11} (GPa)	82.7	95.2	72.8	82.2	60.1	69.9
C_{12} (GPa)	24.2	30.4	22.5	28.5	20	27.9
C_{44} (GPa)	35.7	39.6	23.8	31.9	14.4	16.9
B^* (GPa)	43.7	52.1	39.1	46.4	33.3	41.9
B^{**}	4.04	3.95	4.03	3.98	4.02	4.11

On montre sur la Fig. IV. 3 l'effet de la pression sur les constantes élastiques et le module de compression calculées par GGA .

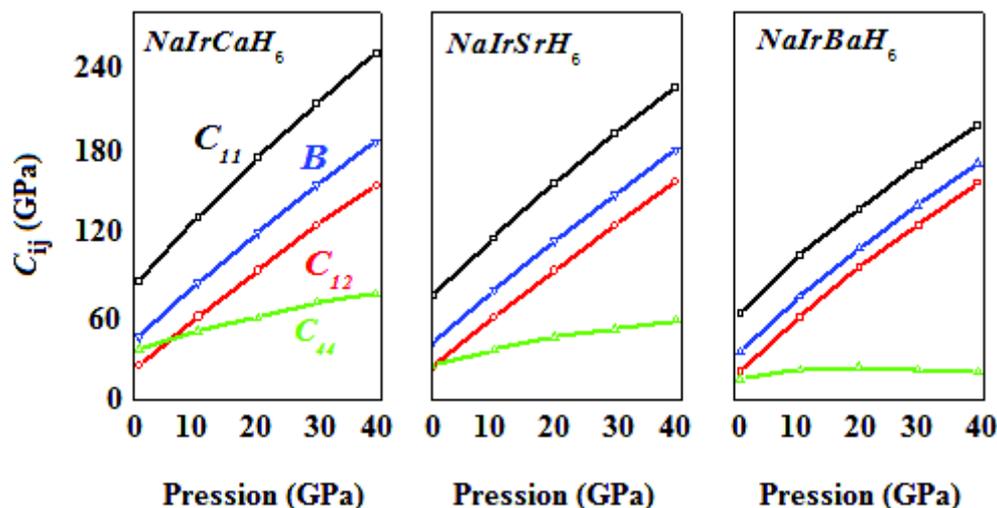


Figure IV 3. Constantes élastiques et module de compression en fonction de la pression dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

On remarque que toutes ces grandeurs augmentent d'une manière continue avec l'augmentation de la pression dans la gamme $0 - 40 \text{ GPa}$. Cependant l'augmentation de C_{44} n'est pas remarquable dans le composé NaBaIrH_6 . Le module de compression B et la constante C_{44} indiquent que ces composés ont une faible dureté.

IV. C. 2. Critères de stabilité

Dans une structure cubique, la stabilité élastique d'un matériau est assurée par les constantes élastiques et le module de compression [10]. Les conditions de stabilité d'un matériau sous une pression P sont données par les relations suivantes:

$$C_{11} + 2C_{12} + P > 0$$

$$C_{44} - P > 0$$

$$C_{11} - C_{12} - 2P > 0$$

$$C_{12} < B < C_{11}$$

IV. 3

Ces critères de stabilité étant vérifiés par les constantes élastiques et le module de compression reportées dans le tableau IV 3, par conséquent, ces composés sont considérés élastiquement stables.

IV. D. Propriétés mécaniques

La caractérisation mécanique des matériaux repose sur la connaissance des paramètres comme le facteur d'anisotropie A pour décrire l'anisotropie, le rapport B/G pour spécifier la ductilité ou la fragilité, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν pour distinguer respectivement la rigidité et l'expansion latérale. Ces paramètres sont exprimés en fonction des constantes élastiques. Le tableau IV.4 comporte les valeurs de ces grandeurs pour analyser le comportement mécanique des composés quaternaires hydrures NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

IV. D. 1. Anisotropie

Un matériau isotrope a un facteur d'anisotropie $A = 1$, tandis que toute valeur différente de l'unité indique une anisotropie. Dans les composés quaternaires hydrures NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), ce facteur est reporté dans le tableau IV. 4. On constate une faible anisotropie dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) pour les deux approches, alors que NaSrIrH_6 est pratiquement isotrope dans l'approximation GGA .

Tableau IV 4. Constante d'anisotropie A , module de cisaillement G , rapport B/G , module d'Young E et coefficient de Poisson ν des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Constantes élastiques	NaCaIrH_6		NaSrIrH_6		NaBaIrH_6	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
A	1.22	1.22	0.95	1.19	0.71	0.80
$G(\text{GPa})$	32.9	36.5	24.3	29.8	16.4	18.5
B/G	1.32	1.42	1.61	1.55	2.02	2.26
$E(\text{GPa})$	79	88	60.5	73.6	42.3	48.3
ν	0.19	0.20	0.24	0.23	0.28	0.30

IV. D. 2. Ductilité, rigidité et expansion

L'étude de la ductilité ou la sensibilité à la fracture dépend sur la valeur du rapport B/G . Le module de cisaillement G dont l'expression est reportée dans la section I.B.2.1.f

représente la résistance à la déformation plastique, il dépend de la flexion des liaisons et de leur nature. Aussi, il diminue avec l'augmentation de l'ionocité du matériau. Le module de compression B représente la résistance due à la fracture. Si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile, autrement il est considéré comme fragile aux tensions beaucoup plus basses. Les valeurs du rapport B/G reportées dans le tableau IV.4 classifient le composé $NaBaIrH_6$ comme matériau ductile, tandis que $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr$) sont des matériaux sensibles aux fractures et ne supportent pas les chocs thermiques.

Le module d'Young E comme l'exprime la relation de la section I. B. 2. 1. c et le coefficient de Poisson ν que montre l'expression de la section I. B. 2. 1. d donnent respectivement une information sur la rigidité et l'expansion latérale des matériaux. On reporte les valeurs de E et ν dans le tableau IV 4. Les composés étudiés montrent un faible module d'Young, qui traduit une faible rigidité de ces matériaux.

Le coefficient de Poisson quantifiant la stabilité d'un matériau, donne une information sur l'expansion latérale et se situe entre deux valeurs extrêmes -1 (le matériau ne change pas sa forme) et 0.5 (son volume demeure inchangé). Les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont inférieures à 0.25 qui correspond à la limite des forces centrales dans les matériaux [11]. On note que les composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr$) ont une faible expansion latérale, tandis que les composés $NaBaIrH_6$ présente une expansion latérale importante.

IV. D. 3. Vitesses de modes et température de Debye

Dans le tableau IV.5 sont présentées les vitesses du son relatives aux modes de volume longitudinal et transverse, la vitesse moyenne du son calculée par la relation reportée dans la section I. B. 2. 2 et la température de Debye exprimée à partir de la relation I. B. 2. 3 déduites des constantes élastiques. Ces paramètres dépendent de la masse volumique du matériau et de la constante d'élasticité (compressibilité) du milieu de propagation. On constate que toutes ces grandeurs diminuent dans les séquences $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$, à l'exception de la densité qui augmente dans le même sens. On note que les vitesses de modes et la température de Debye de ces composés sont des prédictions.

On remarque que l'approche *LDA* donne des vitesses de modes et une température de Debye plus grandes que celles calculées à l'aide de l'approximation *GGA*.

Tableau IV 5. Vitesses de modes et température de Debye des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$).

Constantes élastiques	$NaCaIrH_6$		$NaSrIrH_6$		$NaBaIrH_6$	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
ρ	4.6231	5.032	4.8861	5.407	4.9704	5.310
v_l (m / s)	4355	4474	3833	4028	2232	3509
v_t (m / s)	2671	2694	2232	2369	1819	1849
v_m (m / s)	2948	2979	2477	2626	2029	2067
θ_D (K)	478	497	409	446	337	353

IV. D. 4. Vitesses d'ondes élastiques

Le calcul des vitesses d'ondes élastiques s'obtient en résolvant l'équation de Christoffel donnée par [12]:

$$(C_{ijkl}n_i n_j - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad \text{IV. 4}$$

où C_{ijkl} , n , ρ , v et u sont respectivement les constantes du tenseur élastique, la direction de propagation de l'onde, la densité du matériau, la polarisation d'onde et la vitesse d'onde.

La solution de cette équation donne deux types de vitesses, l'une longitudinale v_L avec une polarisation parallèle à la direction de propagation et deux vitesses transverses v_{T1} et v_{T2} avec une polarisation perpendiculaire. Les vitesses des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr$) calculées suivant les directions [100], [110] et [111] sont reportées dans le tableau IV.6.

Tableau IV 6. Vitesses d'ondes à polarisation longitudinale et transversale des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

	NaCaIrH_6		NaSrIrH_6		NaBaIrH_6	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
[100]						
v_L (m / s)	4229	4349	3860	3934	3476	3596
v_T (m / s)	2781	2805	2210	2454	1702	1772
[110]						
v_L (m / s)	4393	4512	3827	4055	3309	3491
v_{T1} (m / s)	3357	3587	3206	4055	2840	3491
v_{T2} (m / s)	2781	2805	2210	2454	1702	1772
[111]						
v_L (m / s)	4446	4564	3816	4095	3251	3456
v_T (m / s)	2606	2629	2248	2319	1911	1906

On remarque que les vitesses de modes longitudinale et transverse sont anisotropes (dépendent de la direction de propagation [100], [110] et [111]). On note aussi que toutes ces vitesses diminuent suivant les séquence $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ dans les deux approximations *GGA* et *LDA*.

IV. E. Propriétés électroniques

Les électrons des matériaux sont localisés dans des zones séparées par des domaines d'énergie appelées bandes interdites. Dans ce genre de bandes, les fonctions d'ondes sont amorties dans l'espace et il n'existe aucune fonction solution de l'équation d'onde. Les structures de bandes relatives aux directions de hautes symétries sont représentées dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de la structure de bandes qui nous permet de déterminer la nature et la largeur de la bande interdite (le gap d'énergie), ainsi que la masse effective de l'électron et la densité d'occupation électronique partielle et totale. Ces grandeurs nous donnent une information sur les transitions optiques possibles.

IV. E. 1. Structure de bandes

Dans cette partie, on étudie la structure de bandes des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$), en utilisant les approches GGA et LDA et la méthode $TB - mBJ$. On note que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sous estime la valeur du gap des semi-conducteurs. L'approximation récente GW connue par $LDA + U$ est recommandée de donner un gap voisin de la valeur expérimentale. Cette approximation utilise un pseudo-potentiel d'échange appelé $TB - mBJ$ [5] qui modifie la version développée par Tran et Blaha de Becke et Johnson mBJ .

On représente sur la figure IV. 4 la structure de bandes des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$), en utilisant la méthode $TB - mBJ$, suivant les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. L'origine des énergies a été choisie au maximum de la bande de valence qui coïncide avec le point de haute symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction est localisé au point X . Alors, les composés étudiés montrent un gap indirect $\Gamma \rightarrow X$. On constate aussi que ces composés montrent des bandes ayant une forme similaire. La différence réside dans leur gap fondamental et la largeur de la bande de valence. Le gap fondamental à l'équilibre hydrostatique des composés $NaBaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaCaIrH_6$, est respectivement $3.16(3.33)$, $3.37(3.5)$ et $3.4(3.53)eV$ en utilisant l'approche $GGA(LDA)$. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques citées dans la littérature 3.33 , 3.53 et $3.09eV$ [13]. Le gap calculé en utilisant l'approximation $LDA + U$ est respectivement 4.3 , 4.34 et $4.37eV$ pour $NaBaIrH_6$, $NaCaIrH_6$ et $NaSrIrH_6$. Ces valeurs sont supérieures à celles calculées par les approximations GGA et LDA . La bande de valence supérieure des composés $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaBaIrH_6$ est située au même niveau ($-0.3eV \rightarrow E_F$). Tandis que la seconde bande de valence est localisée dans la gamme d'énergie, ($-2.08 \rightarrow -0.97eV$), ($-2.06 \rightarrow -1.27eV$) et ($-2.49 \rightarrow -1.11eV$) pour $NaCaIrH_6$, $NaBaIrH_6$ et $NaSrIrH_6$.

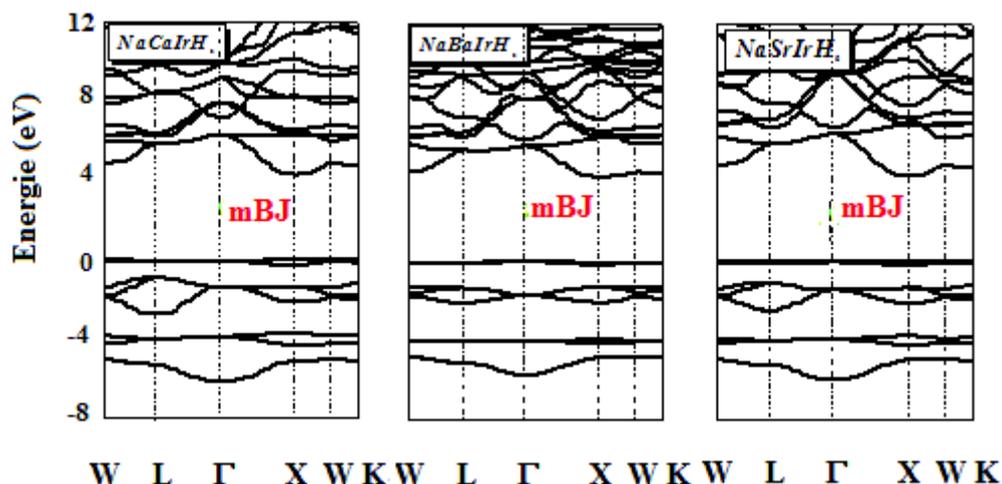


Figure IV. 4. Structure de bandes des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

IV. E. 2. Gap d'énergie

L'évolution du gap fondamental en fonction de la pression dans les approches *GGA* et *LDA* pour les composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 est montrée sur la figure IV. 5. Le gap fondamental de ces composés est indirect $\Gamma \rightarrow X$, il diminue d'une façon monotone quand la pression augmente dans la gamme $0 - 40 \text{ GPa}$. Le composé NaBaIrH_6 a le gap le plus faible à chaque pression dans la gamme ($0 \rightarrow 40 \text{ GPa}$). On note que le gap fondamental de ces composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 augmente dans les séquences $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$.

IV. E. 3. Densité électronique

On montre sur la figure IV.6 la densité électronique totale *TDOS* dans les composés NaBaIrH_6 , NaCaIrH_6 et NaSrIrH_6 . L'existence d'une valeur de cette densité au niveau de Fermi confirme que ces composés sont des semi-conducteurs. Cette population électronique dans ces composés augmente suivant les séquences $\text{Ba} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$. L'examen de la densité électronique partielle *PDOS* comme le montre la figure IV.7 indique que la contribution électronique au niveau de la bande de valence supérieure est due aux électrons des sites $\text{Ir} - d$, $\text{Na} - p$ et $\text{H} - s$ dans les trois composés.

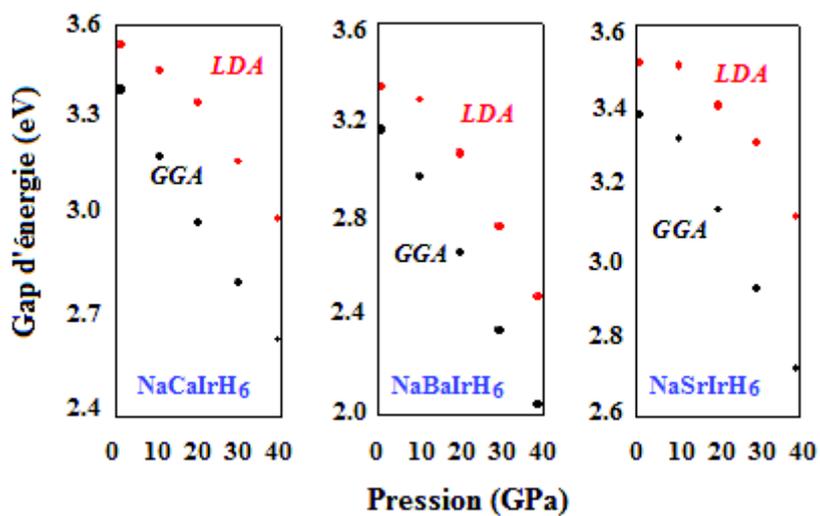


Figure IV. 5. Les principaux gaps des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

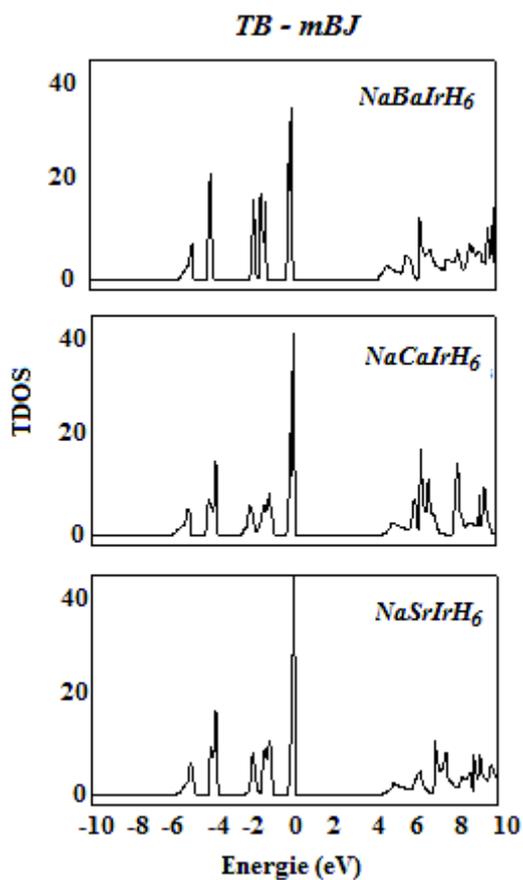


Figure IV. 6. TDOS des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

On note aussi la présence des électrons des orbitales $\text{Ba} - p$, $\text{Ca} - p$ et $\text{Sr} - p$ dans les composés NaBaIrH_6 , NaCaIrH_6 et NaSrIrH_6 . Une forte hybridation dans la bande de valence supérieure ($\text{Ir} - d$ avec $\text{Ba} - p$, $\text{Ca} - p$ et $\text{Sr} - p$) et ($\text{H} - s$ avec $\text{Ba} - p$, $\text{Ca} - p$ et $\text{Sr} - p$) explique le caractère covalent dans ces composés. Cette hybridation et ce caractère covalent sont aussi observés dans les composés ternaires hydrures K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 [13]. La forme du *PDOS* et *TDOS* est identique dans ces composés, ceci indique que les liaisons chimiques sont les mêmes. La première bande de conduction est localisée à 4.3, 4.34 et 4.37 eV au dessus du niveau de Fermi pour les composés NaBaIrH_6 , NaCaIrH_6 et NaSrIrH_6 . Cette bande est constituée de l'orbitale $\text{Ir} - d$.

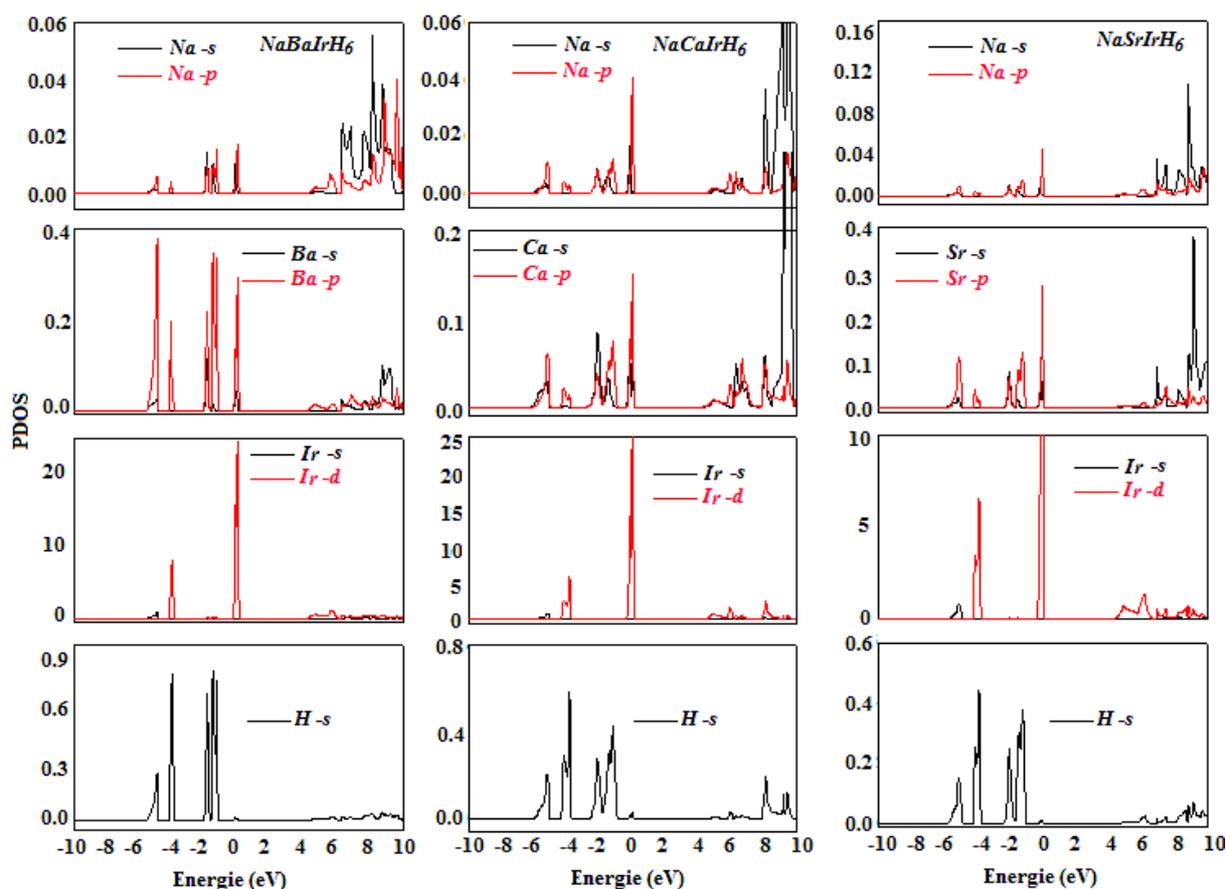


Figure IV. 7. *PDOS* des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

IV. F. Propriétés optiques

On étudie les propriétés optiques en utilisant la fonction diélectrique transversale donnée par:

$$\varepsilon(q, \omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{IV. 6}$$

où q et ω sont respectivement le moment de transfert dans l'interaction électron-photon et l'énergie de transfert. En première approximation, on néglige le moment de transfert de l'état initial vers l'état final ($q = 0$) et on considère uniquement les transitions directes dans la contribution à la fonction diélectrique [14]. La contribution directe du terme d'absorption de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ [15] est calculée en sommant sur l'ensemble des transitions possibles des états occupés et vides ayant un vecteur d'onde fixe dans la zone de Brillouin. La probabilité de transition est donnée par:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \sum_{j,j'} \int d^3k |\langle \psi_c | p | \psi_v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad \text{IV. 7}$$

avec ψ_c et ψ_v , p , ω et \hbar sont respectivement les fonctions d'ondes dans les bandes de conduction et de valence, l'opérateur moment, la fréquence du photon et la constante de Planck réduite.

On extrait la partie dispersive de la fonction diélectrique en utilisant la relation suivante:

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

où p est la valeur principale de l'intégrale.

IV F. 1. Constante diélectrique statique

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées en utilisant le potentiel d'échange dans l'approximation $TB - mJB$ sont visualisées sur la figure IV 8. On note que la constante diélectrique statique à l'équilibre hydrostatique et pour une énergie des photons nulle est 3.45, 3.32 et 3.30 dans les composés $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaBaIrH_6$. Une valeur maximale atteinte est de 7.76, 6.54 et 7.16 correspond respectivement à une énergie des photons de 5.91, 6.4 et 6.21 eV dans $NaCaIrH_6$,

NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 . On constate que la constante diélectrique statique augmente suivant les séquences Ba , Sr et Ca .

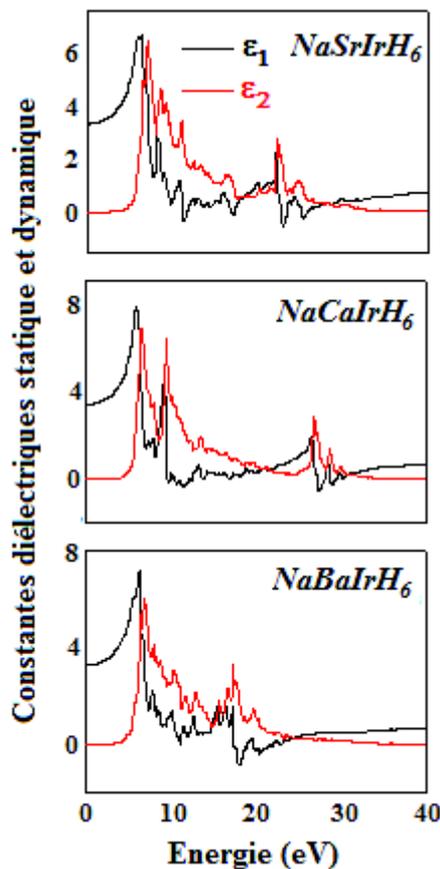


Figure IV. 8. Constantes diélectriques statique et dynamique en fonction de l'énergie des photons dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

L'évolution de la constante diélectrique statique en fonction de la pression hydrostatique dans la gamme $0 - 20 \text{ GPa}$ pour les composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 est montrée sur la figure IV.9. Cette constante augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la pression. On note que sous l'effet de la pression, l'évolution de la constante diélectrique statique en fonction de la pression est inversement proportionnelle à celle du gap fondamental.

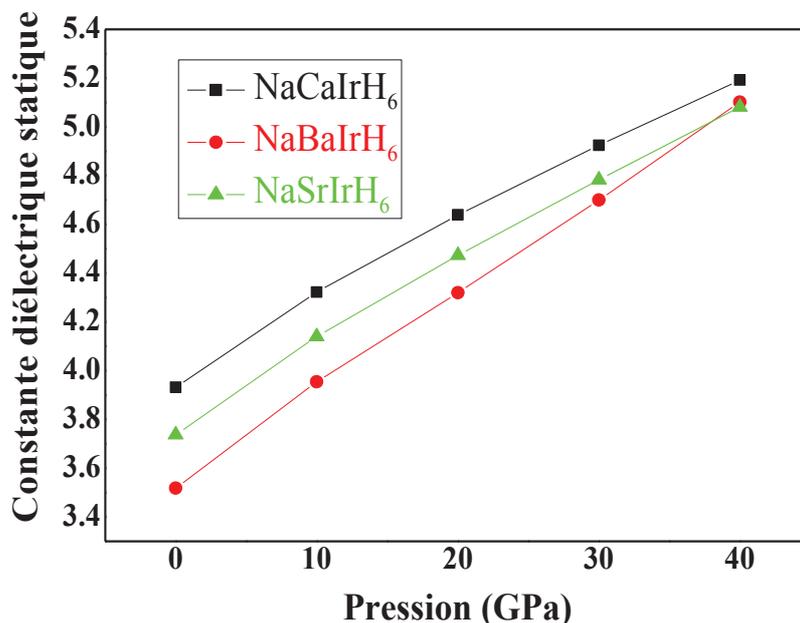


Figure. IV. 9. Constante diélectrique statique en fonction de la pression dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

IV F. 2. Constante diélectrique dynamique

L'absorption dans un matériau est décrite par la partie imaginaire de la fonction diélectrique. L'absorption dans les composés NaBaIrH_6 , NaCaIrH_6 et NaSrIrH_6 commence respectivement pour une énergie des photons égale à 2.65 , 2.8 et 2.95eV . Les principaux pics présents dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont visualisés sur la figure IV 8. Ces pics donnent une information sur les transitions optiques possibles.

IV F. 3. Transitions optiques

On identifie les transitions optiques principales du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction à partir du $PDOS$ des composés NaBaIrH_6 , NaCaIrH_6 et NaSrIrH_6 . Dans le spectre de la constante diélectrique dynamique du composé NaCaIrH_6 , le pic situé à une énergie de 4.98eV a comme origine la transition des électrons de la bande de valence du site $H - s$ dont l'énergie est -0.57eV

vers le site $\text{Na} - p$ de la bande de conduction d'énergie 4.41eV . Le pic positionné à une énergie 5.75eV est dû à la transition des électrons de la bande de valence du site $\text{H} - s$ dont l'énergie est -0.57eV vers l'orbital $\text{Ir} - d$ de la bande de conduction d'énergie 5.7eV . Dans le spectre du composé NaSrIrH_6 , le pic correspondant à l'énergie 4.92eV a comme origine la transition des électrons de valence du site $\text{H} - s$ d'énergie -0.57eV vers le site $\text{Na} - p$ de la bande de conduction d'énergie 4.33eV . Le pic localisé à une énergie 6.55eV est dû à la transition des électrons de valence du site $\text{H} - s$ d'énergie -0.57eV vers l'orbital de la bande de conduction $\text{Ir} - d$ d'énergie 5.96eV . Le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé NaBaIrH_6 montre un pic situé à une énergie 5.85eV qui correspond à une transition électronique du site $\text{H} - s$ d'énergie -0.57eV vers l'orbital de la bande de conduction $\text{Ir} - d$ d'énergie 5.25eV . La transition entre les sites $\text{H} - s$ d'énergie -0.57eV vers l'orbital de la bande de conduction $\text{Ir} - d$ d'énergie 5.99eV explique la présence du pic 6.55eV .

IV F. 4. Absorption, réflectivité et fonction de perte

On visualise sur la figure IV 10 (a) le spectre d'absorption des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), obtenu en utilisant le potentiel d'échange dans l'approximation $\text{TB} - \text{mJB}$. On constate que l'absorption commence à partir d'une énergie des photons de 4.12 , 4.24 et 3.63eV pour NaBaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaCaIrH_6 . Ces valeurs indiquent le début de la bande optique de ces matériaux. On note aussi que le maximum de l'absorption coïncide avec la valeur minimale de la constante diélectrique statique. Les pics présent dans le spectre d'absorption traduisent les transitions possibles du haut la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. On signale aussi que l'absorption est plus importante suivant les séquences $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$.

Le spectre relatif à la réflectivité de ces composés est montré sur la figure IV 10 (b). On remarque que la réflectivité augmente suivant les séquences $\text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ à hautes énergies et suit les séquences $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$ à basses énergies. Le maximum de réflectivité se produit pour une énergie des photons de 7.1 , 7.8 et 15.8eV dans les composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 .

IV F. 5. Energie de perte

La perte d'énergie des électrons traversant un matériau est visualisée sur la figure IV. 10 (c). Les pics présents dans ce spectre sont associés à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est appelée fréquence du plasma. Un pic de la perte d'énergie qui correspond à une constante diélectrique statique positive [$\epsilon_1(\omega) > 0$], signifie que le matériau est diélectrique, tandis que si [$\epsilon_1(\omega) < 0$], le matériau est métallique. Le pic de la fonction de perte relatif aux énergies 16, 15.2 et 13.4 eV dans les composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 correspond à une réduction abrupte de la réflectivité.

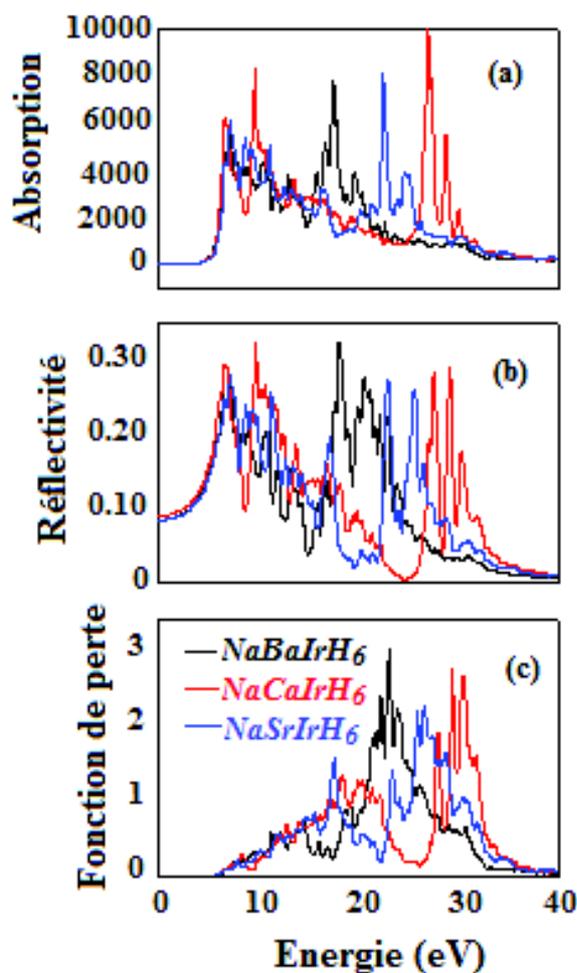


Figure. IV. 10. Absorption, réflectivité et la fonction de perte en fonction de l'énergie des photons dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

IV F. 6. Indice de réfraction

On montre le spectre de l'indice de réfraction des composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 sur la figure IV. 11. On note que l'indice de réfraction est 1.85, 1.81 et 1.81 pour les composés NaCaIrH_6 , NaSrIrH_6 et NaBaIrH_6 . L'indice de réfraction sert à interpréter des données spectroscopiques. La connaissance de l'indice de réfraction est essentiel dans les applications comme les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs.

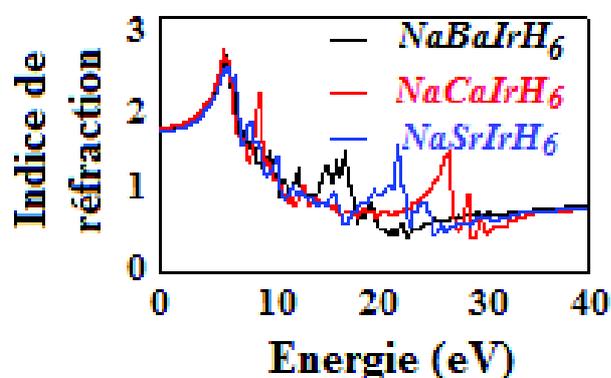


Figure. IV. 11. Indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

IV F. 7. Conductivité optique

La conductivité optique est définie comme étant l'augmentation du nombre de porteurs de charges libres générés lors de l'absorption de photons. On reporte sur la figure IV. 12 la conductivité optique en fonction de l'énergie photonique. On remarque qu'une conductivité maximale de $9.48 \cdot 10^{15}$, $6.95 \cdot 10^{15}$ et $6.94 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ est obtenue pour une énergie de 26, 22 et 16 eV. Il n'y a plus de valeurs théoriques ou expérimentales dans les propriétés optiques étudiées, par conséquent nos résultats sont des prédictions. On remarque que la conductivité optique augmente suivant les séquences $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$.

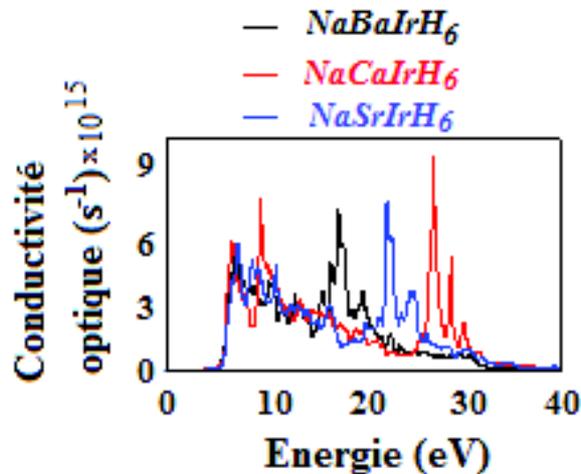


Figure. IV. 12. Conductivité optique en fonction de l'énergie des photons dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

IV. E. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques jouent un rôle important dans la compréhension de la réponse thermique dans les matériaux. L'énergie libre d'Hemholtz ΔF , l'enthalpie ΔH et la chaleur spécifique à volume constant C_V à une température donnée sont calculées en utilisant les expressions suivantes dans l'approximation harmonique [16].

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad \text{IV. 8}$$

où k_B , n , N , ω_{\max} et $g(\omega)$ sont respectivement la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes par maille, le nombre de maille, la fréquence maximale des phonons et la densité d'état normalisée des phonons tel que:

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad \text{IV. 9}$$

IV. E. 1. Energie libre

On montre sur la figure IV 13 (a) le spectre de l'énergie libre des composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) en fonction de la température. On remarque que l'énergie

libre diminue graduellement quand la température augmente. La valeur négative de cette énergie traduit la stabilité thermodynamique de ces composés. L'énergie libre des composés $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaBaIrH_6$ à l'équilibre thermodynamique représente le point zéro du mouvement et vaut -1.1×10^{-5} , 0 et $-0.7 \times 10^{-5} eV$. La contribution à l'énergie libre est due principalement aux vibrations ioniques.

IV. E. 2. Enthalpie

Le spectre de l'enthalpie de formation des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) est montré sur la figure IV 13 (b). L'enthalpie calculée augmente continuellement avec l'augmentation de la température. Pour une température donnée, l'enthalpie augmente suivant les séquences $Sr \rightarrow Ca \rightarrow Ba$. L'enthalpie calculée à l'équilibre thermodynamique est 2.2×10^{-5} , 0 et 1.2×10^{-5} pour $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaBaIrH_6$.

IV. E. 3. Capacité calorifique

On montre sur la figure IV. 13 (c) l'évolution de la capacité calorifique à volume constant des composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) en fonction de la température. La capacité calorifique augmente avec l'augmentation de la température et tend respectivement vers une valeur asymptotique limite de 45.8, 47.7 et 50.7 cal / maille.K pour $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ et $NaBaIrH_6$. A basses températures la capacité calorifique suit une loi en T^3 qui correspond à l'approximation harmonique du modèle de Debye.

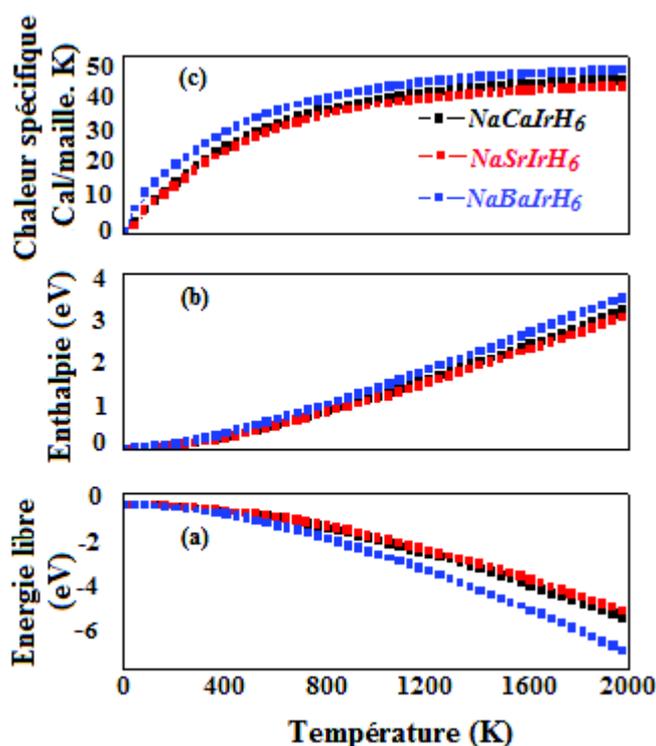


Figure. IV. 13. Chaleur spécifique, enthalpie et énergie libre en fonction de l'énergie des photons dans les composés NaXIrH_6 ($X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

IV. F. Conclusion

Le paramètre de la maille augmente dans les séquences $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$, tandis que le paramètre interne diminue suivant les mêmes séquences et augmente continuellement avec la pression. Le module de compression calculé en utilisant l'approximation GGA est inférieur à celui correspondant à l'approche LDA . La petite valeur de C_{11} explique la faible résistance de compression de ces composés le long de l'axe principal a . Les composés étudiés montrent une faible résistance due à la déformation comparativement à celle de la compression unidirectionnelle. Les constantes élastiques et le module de compression calculés par l'approche GGA sont inférieures à ceux que donne l'approximation LDA et

augmentent d'une manière continue avec l'augmentation de la pression dans la gamme $0 - 20 GPa$. Une faible anisotropie observée dans les composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$), alors que le composé $NaSrIrH_6$ est pratiquement isotrope dans le cas de l'approche GGA . Le composé $NaBaIrH_6$ est ductile, tandis que $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr$) sont sensibles aux fractures et ne supportent pas les chocs thermiques et montrent une faible rigidité. Les composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr$) ont une faible expansion latérale, tandis que $NaBaIrH_6$ présente une forte expansion latérale. L'approche LDA donne des vitesses de modes et une température de Debye plus grandes que celles relatives à l'approximation GGA . Les vitesses de modes longitudinale et transversale sont anisotropes. Le gap fondamental indirect $\Gamma \rightarrow X$ diminue d'une façon monotone quand la pression augmente dans la gamme $0 - 40 GPa$. Une forte hybridation dans la bande de valence supérieure ($Ir - d$ avec $Ba - p$, $Ca - p$ et $Sr - p$) et ($H - s$ avec $Ba - p$, $Ca - p$ et $Sr - p$) explique le caractère covalent dans ces composés. Sous l'effet de la pression, la constante diélectrique statique est inversement proportionnelle au gap fondamental. Les principales transitions optiques sont identifiées. La contribution à l'énergie libre est due principalement aux vibrations ioniques. A basses températures la capacité calorifique suit une loi en T^3 qui est l'approximation harmonique du modèle de Debye.

Références

- [1] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Zeitschrift für Kristallographie 220 (2005) 567.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B 54 1703 (1996).
- [4] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [5] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [6] T.H. Fischer, J. Almlöf, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.

- [7] K. Kadir, D. Moser, M. Münzel, D. Noréus, *Inorg. Chem.* 20 (2011) 11890.
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1994) 244.
- [9] K. Fletcher, P.N. Butcher, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) 212.
- [10] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 6989.
- [11] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 125122.
- [12] B. B. Karki, L. Stixrude, S. J. Clark, M. C. Warren, G. J. Ackland, J. Crain, *Am. Mineral* 82 (1977) 51.
- [13] S. Bouras, B. Ghebouli, M. Benkerri, M.A. Ghebouli, A. Bouhemadou, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 940.
- [14] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [15] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, *Phys. Rev.* 115 (1959) 786.
- [16] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.

CHAPITRE V

SEMI-CONDUCTEURS



V. A. 1. Introduction

Les systèmes binaires BeS , $BeSe$, $BeTe$, MgS , $MgSe$ et $MgTe$ offrent des propriétés qui trouvent une application dans l'industrie, notamment dans le domaine des composants optoélectroniques et optiques. Les composés MgS , $MgSe$ sont plus stables dans la phase rocksalt, alors que la structure $NiAs$ est l'état de base du composé $MgTe$. Les composés $BeX(X = S, Se, Te)$ montrent une structure blende de zinc à température ambiante et à pression nulle.

Les séries des alliages ternaires, quaternaires et les multi composants formés par le mixage de ces composés binaires sont potentiellement importants dans les dispositifs électroniques, optroniques et luminescents. L'étude de ces semi-conducteurs binaires et leurs multi composants a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) en utilisant le code *ABINIT* [1]. Les calculs sont réalisés en utilisant la corrélation d'échange dans l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) dans la structure blende de zinc. L'approche du cristal virtuel (*VCA*) [2] a été utilisé dans l'étude de l'effet ordre/désordre sur les propriétés des multi composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$.

Les composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$ sont très étudiés à cause de leurs prometteuses propriétés. Ces systèmes cristallisent dans les différentes structures, mais notre étude est reportée sur la phase zinc blende. On présente dans cette partie les propriétés structurales, élastiques, électroniques et les phonons de ces composés binaires.

V. A. 2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales consistent en l'étude du système cristallin et de la constante de la maille du matériau.

V. A. 2. a. Système cristallin

Les semi-conducteurs binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$ sont étudiés dans la phase blende de zinc de groupe d'espace $F\bar{4}3m \neq (216)$. Cette structure est définie de telle sorte que les positions des atomes Be et Mg sont les sommets $(0,0,0)$, alors que l'atome X occupe la position $(1/4, 1/4, 1/4)$.

V. A. 2. b. Constante du réseau et module de compression

Les composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$ ont été étudiés aux conditions de température et de pression à l'équilibre thermodynamique. Le calcul de la constante du réseau et le module de compression nécessite une optimisation basée sur la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [3]. Les valeurs trouvées de la constante de la maille a et le module de compression B des semi conducteurs considérés sont portées dans le tableau V 1. Le paramètre de la maille est en bon accord avec les valeurs expérimentales BeS (4.87), $BeSe$ (5.13), $BeTe$ (5.617), MgS (5.66) et $MgSe$ (5.89) [4-7] et celles théoriques citées dans la littérature BeS (4.887), $BeSe$ (5.13), $BeTe$ (5.638) et MgS (5.64) [8-11].

Tableau V 1. Paramètre de maille et module de compression des composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$.

	<i>BeS</i>	<i>BeSe</i>	<i>BeTe</i>	<i>MgS</i>	<i>MgSe</i>	<i>MgTe</i>
a (Å)	4.85	5.16	5.63	5.68	5.98	6.494
	4.87 [4]	5.13 [5]	5.617 [5]	5.66 [6]	5.89 [7]	
	4.887 [8]	5.13 [9]	5.638 [10]	5.64 [11]		
$B(GPa)$	92.1	64.2	56.3	53.6	43.4	43

[4-7] Valeurs expérimentaux, [8-11] valeurs théoriques

V. A. 3. Propriétés élastiques

L'étude de l'élasticité des matériaux nécessite la connaissance des constantes élastiques de ces matériaux. Dans cette partie, on calcule les constantes élastiques des composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$ dans la structure blende de zinc à l'équilibre thermodynamique. La stabilité élastique est déduite de ces constantes élastiques.

V. A. 3. a. Constantes élastiques et stabilité

En utilisant l'approche GGA pour la structure blende de zinc, les constantes élastiques ont été calculées pour les composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$ dans les conditions d'équilibre thermodynamique de pression et de

Chapitre V.A Semi-conducteurs $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$

température. On reporte dans le tableau V 2 les valeurs des paramètres élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} des composés binaires BeS , $BeSe$, $BeTe$, MgS , $MgSe$ et $MgTe$. On note que les constantes élastiques calculées sont en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature et reportées dans le tableau V. 2 [12, 13].

Les critères de stabilité élastique d'une structure cubique sont vérifiés par les constantes élastiques reportées dans le tableau V 2, par conséquent, ces composés binaires sont élastiquement stables.

Tableau V 2. Paramètre de maille et module de compression des composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$.

	<i>BeS</i>	<i>BeSe</i>	<i>BeTe</i>	<i>MgS</i>	<i>MgSe</i>	<i>MgTe</i>
$C_{11}(GPa)$	155.1	124.61	95.5	68.2	55.9	28
	157 [13]	131 [13]	103 [13]	72.3 [13]		
$C_{12}(GPa)$	60.5	48.5	36.7	46.3	37.2	16.7
	61 [13]	51 [13]	41 [13]	55.7 [12]		
$C_{44}(GPa)$	81.2	64.4	48.4	29.1	23.2	33
	97 [13]	79 [13]	61 [13]			
$B^*(GPa)$	92.3	73.8	56.3	53.6	43.4	20.5

[12, 13] Valeurs théoriques

V. A. 4. Propriétés électroniques

la structure de bandes des composés binaires BeS , $BeSe$, $BeTe$, MgS , $MgSe$ et $MgTe$ dans les directions de hautes symétries Γ , L et X dans la zone de Brillouin montre que les composés $BeX(X = S, Se, Te)$ ont un gap fondamental indirect $E_{\Gamma-L}$, par contre le gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ est présent dans les composés $MgX(X = S, Se, Te)$. On reporte dans le tableau V 3 les principaux gaps dans ces composés. On remarque que le gap fondamental décroît dans les séquences $S \rightarrow Se \rightarrow Te$. On signale aussi que le gap calculé de ces composés binaires est en bon accord avec les gaps fondamentaux cités dans la littérature [14-16] et reportés dans le tableau V 3.

Tableau V 3. Les différents gaps $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-L}$ et E_{L-L} dans les composés $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$

	<i>BeS</i>	<i>BeSe</i>	<i>BeTe</i>	<i>MgS</i>	<i>MgSe</i>	<i>MgTe</i>
$E_{\Gamma-\Gamma}$	5.60	4.37	3.53	3.38	2.58	2.29
	5.46 [14]			3.36 [16]	2.56 [16]	2.32 [16]
$E_{\Gamma-L}$	5.42	4.31	2.99	5.05	4.16	3.11
		4.33 [15]	3.19 [15]			
E_{L-L}	6.46	5.37	4.11	5.38	4.51	3.52

V. A. 5. Phonons optiques et acoustiques

V. A. 5. a. Fréquences longitudinales et transversales des phonons optiques

Les fréquences longitudinales w_{LO} et transversales w_{TO} des phonons optiques pour les composés binaires *BeS*, *BeSe*, *BeTe*, *MgS*, *MgSe* et *MgTe* au point de haute symétrie Γ sont reportées dans le tableau V 4. Les fréquences longitudinales w_{LO} et transversales w_{TO} des composés *BeS*, *BeSe*, *BeTe* sont en bon accord avec les résultats théoriques cités dans la littérature [13]. Ces fréquences diminuent dans les séquences $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.

Tableau V 4. Fréquences longitudinales w_{LO} et transversales w_{TO} des phonons optiques dans les composés $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$

	<i>BeS</i>	<i>BeSe</i>	<i>BeTe</i>	<i>MgS</i>	<i>MgSe</i>	<i>MgTe</i>
$w_{LO}(cm^{-1})$	657	558	490.9	411	321.9	273
	655 [13]	561 [13]	505 [13]			
$w_{TO}(cm^{-1})$	564.8	495.7	462.8	323	260.3	229.8
	566 [13]	501 [13]	476 [13]			

V. A. 5. b. Constantes diélectriques

Les constantes diélectriques montrent le lien entre la polarisation et le champ macroscopique induit dans le matériau. L'origine de la polarisabilité est la contribution électronique, ionique et dipolaire. La contribution électronique provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. La partie ionique résulte du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres. La polarisabilité dipolaire est due à la présence des moments dipolaires électriques permanents dans les molécules. Les constantes diélectriques statiques et dynamiques des composés binaires BeS , $BeSe$, $BeTe$, MgS , $MgSe$ et $MgTe$ sont reportées dans le tableau V 5. Les constantes diélectriques statique et dynamique augmentent dans les séquences $S \rightarrow Se \rightarrow Te$. La constante diélectrique dynamique d'un matériau est reliée à son indice de réfraction. La charge effective des composés binaires $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$ est reportée dans le tableau V. 5. Cette charge diminue suivant les séquences $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ dans les composés $BeX(X = S, Se, Te)$ et augmente suivant le même sens dans les composés $MgX(X = S, Se, Te)$.

Tableau V 5. Constantes diélectriques statique et dynamique des phonons optiques dans les composés $BeX(X = S, Se, Te)$ et $MgX(X = S, Se, Te)$

	BeS	$BeSe$	$BeTe$	MgS	$MgSe$	$MgTe$
$\epsilon(0)$	7.43	7.95	9.12	6.8	7.45	8.39
$\epsilon(\infty)$	5.49	6.28	8.11	4.19	4.87	5.45
Z^*	1.59	1.52	1.29	1.87	1.88	1.91

V. B. 1. Introduction

Les multi-composants semi-conducteurs formés par les éléments des groupes *II* (Be, Mg), et *VI* (S, Se, Te), montrent des propriétés identiques à celles de leurs constituants. Ces multi-composants offrent des applications dans le domaine des composants électroniques, optoélectroniques et luminescence. L'étude de ces semi-conducteurs a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) en utilisant le code *ABINIT*. Les calculs sont réalisés en utilisant la corrélation d'échange dans l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) dans la structure blende de zinc. L'approche du cristal virtuel (*VCA*) a été utilisée dans l'effet de l'ordre/désordre sur les propriétés des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$.

Le présent travail est une étude des propriétés fondamentales des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ tel que le paramètre de maille soit identique à celui du substrat $BeTe$. On étudie dans cette partie la structure de bande qui nous permet d'obtenir la plus basse énergie dans la bande de conduction pour extraire la masse effective des électrons et des polarons. Une étude des constantes élastiques, le gap d'énergie, la charge effective dynamique et les constantes diélectriques statiques et dynamiques a été accomplie. Ces calculs sont réalisés dans le cas où les concentrations z , x et y sont prises dans les gammes $0.1 - 0.9$, $0 \leq x \leq 0.6$ et $0 \leq y \leq 0.59$. Des pseudo potentiels élémentaires de BeX ($X = S, Se, Te$) et MgX ($X = S, Se, Te$) sont combinés pour construire le pseudo potentiel virtuel de $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$.

V. B. 2. Propriétés structurales

On a étudié les multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ dans la structure blende de zinc, à cause de la stabilité de ces constituants dans cette phase. On montre dans cette section la condition d'épitaxie de ces multi-composants au substrat $BeTe$, l'évolution du paramètre de maille en fonction de la fraction x de Be et le module de compression.

V. B. 2. a. Condition d'accord de maille sur un substrat $BeTe$

La loi de Vegard a été utilisée dans le calcul du paramètre de la maille des multi-composants en étude. Dans l'approximation du cristal virtuel, la constante de la maille est donnée par la relation suivante [17]:

$$a_{VCA} = xy a_{BeS} + xz a_{BeTe} + x(1-y-z) a_{BeSe} + (1-x)y a_{MgS} + z(1-x) a_{MgTe} + (1-x)(x-y-z) a_{MgSe} \quad V. 1$$

où a_{BeS} , a_{BeSe} , a_{BeTe} , a_{MgS} , a_{MgSe} et a_{MgTe} sont respectivement les paramètres de la maille des composés binaires BeS , $BeSe$, $BeTe$, MgS , $MgSe$ et $MgTe$ qui constituent ces multi-composants. L'obtention d'un paramètre de la maille d'un multi-composant à l'équilibre hydrostatique dans les conditions d'accord de maille sur un substrat donné *sub* nécessite la vérification de la relation suivante:

$$y = - \frac{a_{sub} - 0.04xz + 0.822x - 0.503z - 5.987}{0.002x + 0.311} \quad V. 2$$

En prenant comme substrat le composé binaire $BeTe$ et en faisant varier la concentration de Te de 0.1 à 0.9. Pour une fraction fixe de Te , on fait varier la concentration y de S et on en déduit x celle de Be . L'ensemble des graphes possibles qu'on peut obtenir dans les conditions d'épitaxie des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ sur un substrat $BeTe$ sont représentés sur la figure VB 1. On remarque que l'existence de ces multi-composants nécessite la vérification des concentrations Te , Be et S aux inégalités $0.1 \leq Te \leq 0.9$, $0 \leq Be \leq 0.6$ et $0 \leq S \leq 0.59$.

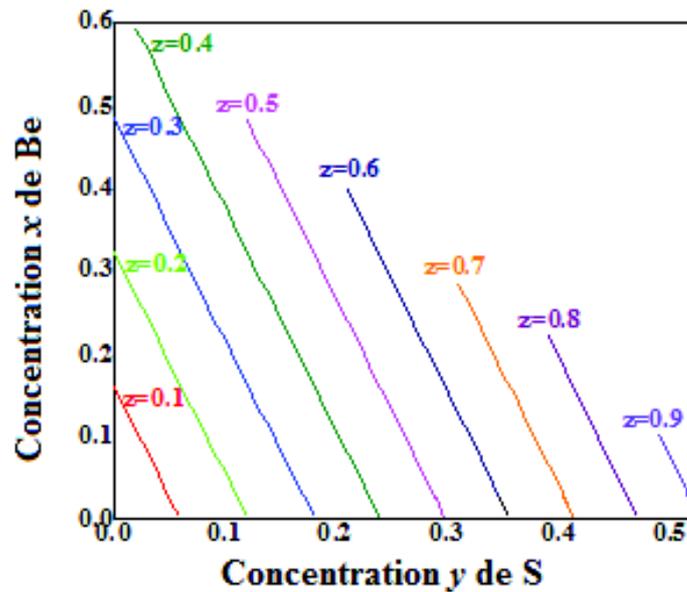


Figure VB. 1. La condition d'accord de maille des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ sur un substrat $BeTe$.

V. B. 2. b. Paramètre de la maille et module de compression

On reporte sur la figure VB 2, l'évolution de la constante de la maille des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en fonction de la fraction x de Be . Cette constante est obtenue en utilisant un fit de l'énergie totale comme fonction du volume selon l'équation d'état de Birch Murnaghan pour diverses fractions de Be en prenant $z = 0.4$. On signale que le paramètre de la maille calculé dans cette gamme de concentration est une prédiction. Cette fraction $z = 0.4$ donne une gamme assez large de la concentration de Be . La constante de la maille présente une diminution monotone quand la concentration de Be augmente. On observe aussi un comportement non linéaire qui est expliqué par l'effet de la relaxation. Cette variation est légèrement distincte de la loi de Vegard. La relation analytique de la dépendance de la constante de la maille et le module de compression sur la fraction de Be est donnée par le fit quadratique suivant:

$$a = 6.2035 - 0.042x - 0.1644x^2$$

$$B = 38.1 + 0.49x + 4.41x^2$$

V. 3

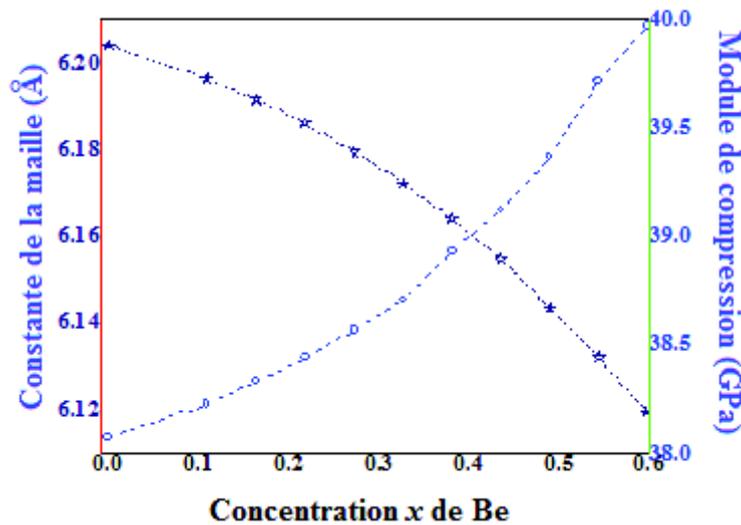


Figure VB 2. La constante de la maille et le module de compression des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ obtenues par un fit de Birch Murnaghan pour une fraction de $Te = 0.4$.

Le module de compression augmente d'une façon monotone quand la fraction de Be augmente de 0 – 0.6. On note aussi que le module de compression et le paramètre de la maille sont inversement proportionnels.

On reporte aussi dans le tableau VB 1. la constante de la maille et le module de compression des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ à l'état d'équilibre hydrostatique. La procédure consiste à fixer la fraction de Te , puis on donne une valeur à la fraction de S et on en déduit celle de Be . Le choix de ces fractions doit être tel que toutes les fractions calculées soient positives.

Tableau VB 1. La constante de la maille et le module de compression des multi-composants

$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$, $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$

en accord de maille sur un substrat $BeTe$ obtenues par un fit de Birch Murnaghan.

	$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$	$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$
a (Å)	6.1977	6.212	6.2636
B (GPa)	22.7	39.9	22.2

V. B. 3. Constante élastiques et stabilité

L'application d'une tension sur un matériau influe sur ces propriétés physiques. Le calcul de la réponse élastique d'un système aux perturbations des contraintes appliquées nous permet de calculer la dérivée seconde de l'énergie totale en présence de ces perturbations, puis on en déduit les constantes élastiques.

On porte dans le tableau VB 2 les constantes élastiques des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ à l'état d'équilibre hydrostatique en épitaxies sur un substrat $BeTe$. Ces multi-composants montrent une faible valeur de la constante C_{44} , et ce terme explique leur faible dureté. Les critères de stabilité sont vérifiés par les constantes élastiques reportées dans le tableau VB 2, par conséquent, ces multi-composants sont élastiquement stables.

Le rapport $\frac{C_{44}}{C_{11}}$ est pratiquement égale à l'unité dans les multi-composants

$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$, ceci traduit leur forte résistance à la déformation comparativement à celle due à la compression unidirectionnelle. Tandis que le multi-composant $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$ montre un rapport de 39 % indiquant sa faible résistance. On remarque aussi que les constantes élastiques de ces multi-composants sont très inférieures à celles des composés binaires, indiquant leurs faible résistance au cisaillement par

rapport à celle des composés binaires. Un fit quadratique des constantes élastiques donne des relations suivantes:

$$\begin{cases} C_{11} = 49 + 6.9x^2 - 0.4x \\ C_{12} = 32 + 3.1x^2 + 0.9x \\ C_{44} = 19 + 3.3x^2 + 0.2x \end{cases} \quad \text{V. 4}$$

Tableau VB 2. Les constantes élastiques des multi-composants $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$, $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$.

	$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$	$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$
$C_{11}(GPa)$	26.5	51.2	26.8
$C_{12}(GPa)$	20.8	34.3	19.9
$C_{44}(GPa)$	26.1	20.4	24.9

V. B. 3. a. propriétés mécaniques

Le module de cisaillement G , le rapport B/G qui donne une information sur la ductilité et la fracture, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont reportées dans tableau VB 3. Les valeurs du module de cisaillement indiquent que ces multi-composants montrent une faible dureté. L'étude de la ductilité ou la fracture dépend du rapport B/G . La valeur qui sépare ces deux états est de 1.75. On constate parfaitement que les quantités trouvées sont toutes supérieures à cette valeur ce qui permet de prévoir la ductilité de ces composés. Cette ductilité diminue suivant les séquences $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6} \rightarrow Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02} \rightarrow Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$. Par ailleurs, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν montrent que ces multi-composants ont une faible rigidité et une forte expansion latérale.

Tableau VB 3. La constante de cisaillement, le rapport B/G , le module d'Young et le coefficient de Poisson des multi-composant $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$, $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$.

	$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$	$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$
$G(GPa)$	11.4	14.3	11.7
B/G	1.98	2.79	1.88
$E(GPa)$	29.3	38.3	30
ν	0.28	0.34	0.27

V. B. 4. Propriétés électroniques

Le développement des programmes de la télécommunication optique nécessite l'utilisation des matériaux semi-conducteurs ayant une bande interdite adoptée aux caractéristiques des fibres optiques (minimum d'absorption et de dispersion). On propose les alliages $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ comme matériaux candidats. Dans ce qui suit, l'étude de la structure des bandes électroniques qui fournit des informations importantes sur la caractérisation électronique du matériau est envisagée.

V. B. 4. a. Structure de bandes

La structure de bandes des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ est calculée le long des directions de haute symétrie Γ , L et X dans la zone de Brillouin en utilisant l'approche du gradient généralisé GGA . On illustre ces spectres de dispersion énergétiques sur la figure VB 3. On constate que ces multi-composants montrent une structure de bandes pratiquement semblable. Dans ces multi-composants, on note que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au même point Γ . Par conséquent, le gap direct $\Gamma-\Gamma$ est observé dans l'ensemble de ces multi-composants. On note que le gap fondamental des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ est respectivement 2.18, 2.27 et 2.22eV.

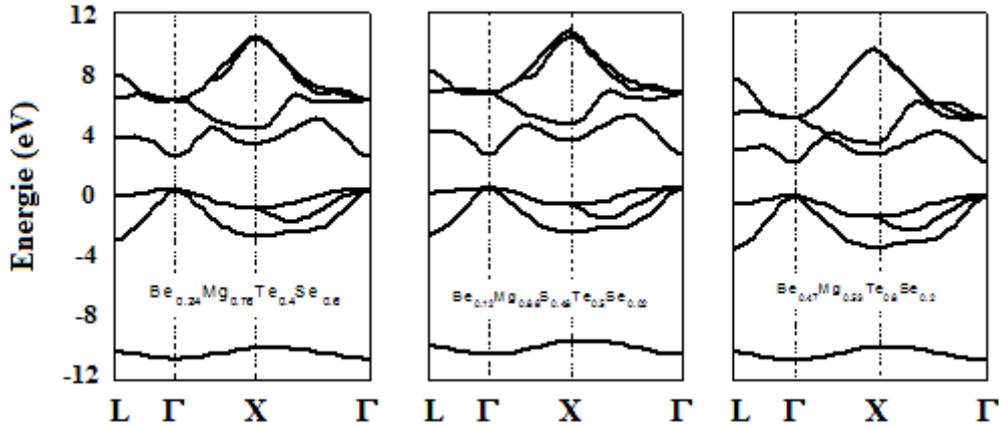


Figure VB. 3. La structure de bandes des multi-composants $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$, $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$.

V. B. 4. b. Gaps d'énergie

Les valeurs des gaps d'énergies direct $\Gamma - \Gamma$ et indirects $\Gamma - L$ et $\Gamma - X$ des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$, calculées à l'équilibre hydrostatique sont reportées dans le tableau VB 4. Ces valeurs calculées indiquent que ces multi-composants sont des semi-conducteurs.

Tableau VB 4. Les différents gaps $\Gamma - \Gamma$, $\Gamma - L$ et $\Gamma - X$ des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$.

	$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$	$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$
$E_{\Gamma-\Gamma}$	2.27	2.18	2.2
$E_{\Gamma-L}$	3.56	3.42	2.97
$E_{\Gamma-X}$	3	3	2.67

On visualise sur la figure VB 4 les gaps relatif aux différents points de hautes symétries E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X et E_{Γ}^L des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en fonction de la fraction x de Be . Ces différents gaps calculés sont des prédictions. On note aussi que le gap fondamental est direct $\Gamma - \Gamma$, et diminue d'une façon continue quand la concentration x de

Be augmente. Tandis que les gaps $\Gamma - L$ et $\Gamma - X$ augmentent avec l'augmentation de la fraction x de Be . Le gap fondamental de $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ est inférieur à celui des alliages $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$.

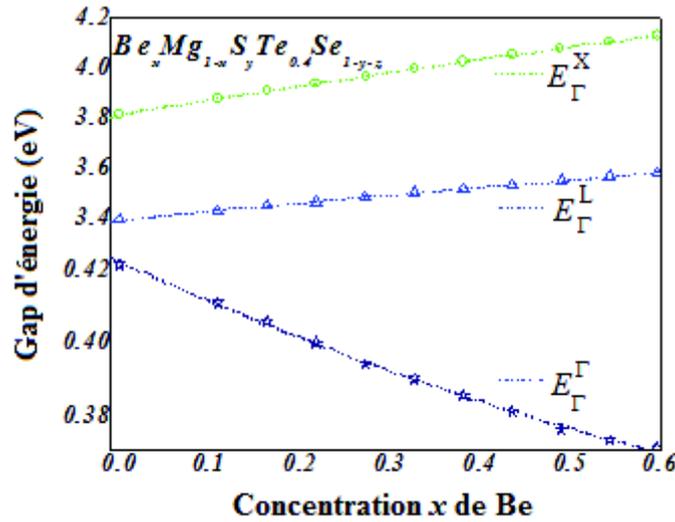


Figure VB. 4. Les différents gaps E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X et E_{Γ}^L des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ en fonction de la fraction x de Be .

V. B. 5. Etude des phonons

Les spectres de dispersion des phonons dans les multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ sont représentés dans la figure VB 5. On constate que toutes les fréquences sont positives, donc ces spectres confirment la stabilité de l'ensemble de ces multi-composants. Les principales caractéristiques de ces courbes de dispersion des phonons sont les suivantes:

- i. Les modes des phonons acoustiques sont clairement séparées par un gap de fréquence des modes des phonons optiques.
- ii. La différence entre les courbes de dispersion des phonons de ces multi-composants est attribuée à l'écart entre les forces élastiques et le degré d'ionicité de ces multi-composants.

- iii. Le maximum de la branche optique longitudinale est centré au point de haute symétrie Γ pour les multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, par contre le point X est le maximum de la branche optique dans les multi-composants $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$.
- iv. On remarque que les branches acoustiques longitudinales et transversales se chevauchent entre elles.

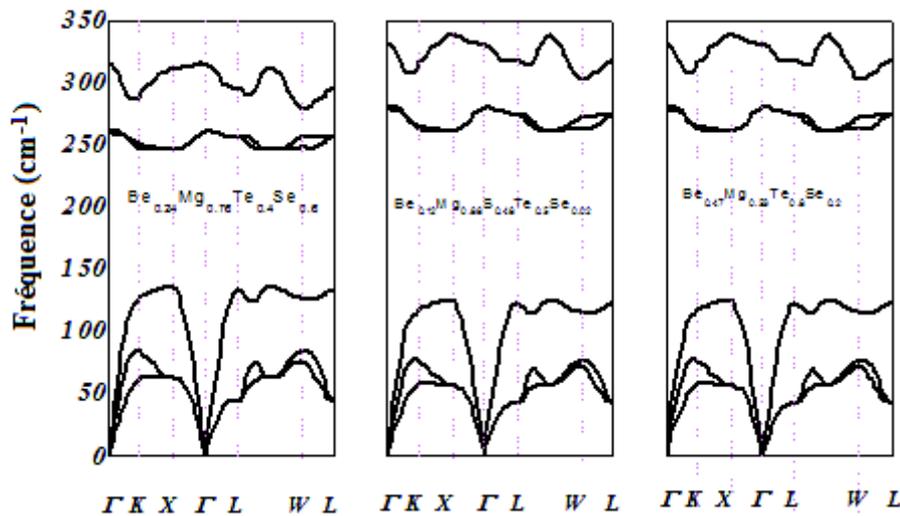


Figure VB. 5. Les courbes de dispersion des phonons relatives aux multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$.

V. B. 5. a. Fréquences longitudinales et transversales des phonons optiques

Les fréquences des phonons optiques et acoustiques, au point de haute symétrie Γ dans la zone de Brillouin pour les multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en épitaxie sur un substrat $BeTe$ sont transcrites dans le tableau VB. 5. Les fréquences longitudinales ω_{LO} et transversales ω_{TO} au point de haute symétrie Γ sont des prédictions.

Tableau VB 5. Les fréquences optiques longitudinales et transversales au point Γ des alliages

$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$.

	$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$	$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$
$\omega_{LO} (cm^{-1})$	312	314	330
$\omega_{TO} (cm^{-1})$	257.3	260.4	280

Les fréquences longitudinales ω_{LO} et transversales ω_{TO} au point de haute symétrie Γ des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ sont montrées sur la figure VB 6. On remarque une variation quadratique de ω_{LO} et ω_{TO} en fonction de la concentration x de Be . Un fit quadratique des fréquences des phonons dans les multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ calculées au point Γ suit l'expression suivante:

$$\begin{aligned} \omega_{LO} &= 317.21 - 15.42x + 26.39x^2 \\ \omega_{TO} &= 262.6 - 21.37x + 27.41x^2 \end{aligned} \tag{V. 5}$$

Ces deux types de fréquences passent par un minimum pour une fraction x de Be aux alentours de 0.47.

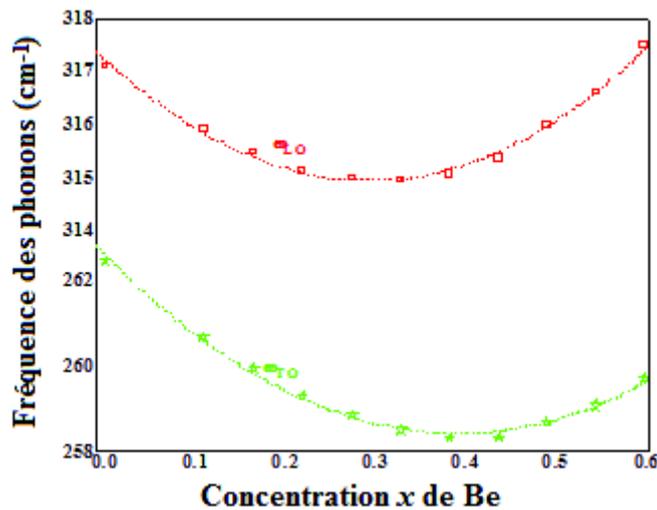


Figure VB. 6. Les fréquences longitudinales ω_{LO} et transversales ω_{TO} au point de haute symétrie Γ des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$.

V. B. 5. b. Constantes diélectriques

Les constantes diélectriques statiques et dynamiques des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ sont reportées dans le tableau VB 6.

Tableau VB 6. Les constants diélectriques statiques et dynamiques des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en accord de maille sur un substrat. $BeTe$.

	$Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$	$Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$	$Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$
$\epsilon(0)$	5.443	5.679	6.389
$\epsilon(\infty)$	8.041	8.294	8.905
Z^*	2.94	1.92	3.34

On illustre sur la figure VB 7 l'évolution des constantes diélectriques statiques $\epsilon(0)$ et dynamiques $\epsilon(\infty)$ des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ en fonction de la concentration x de Be . On remarque que ces constantes diminuent d'une façon monotone quand la concentration de Be augmente. On note aussi que l'évolution des constantes diélectriques en fonction de la fraction x est identique à celle du gap fondamental.

V. B. 5. c. Charge effective

La charge effective des multi-composants $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$, $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ en épitaxie sur un substrat $BeTe$ est reportée dans le tableau VB 6. La figure VB 8 est une illustration de l'évolution de la charge effective des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ en fonction de la concentration x de Be . La charge effective diminue d'une façon continue quand la concentration de Be augmente.

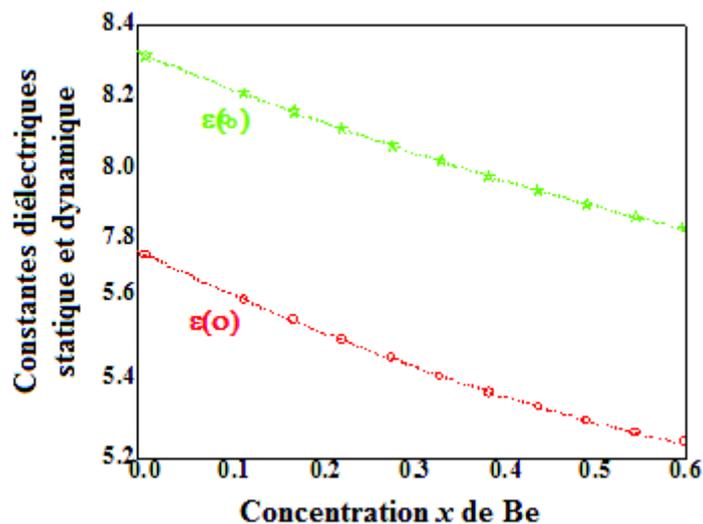


Figure VB. 7. Les constantes diélectriques statique et dynamique des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ en fonction de la concentration x de Be .

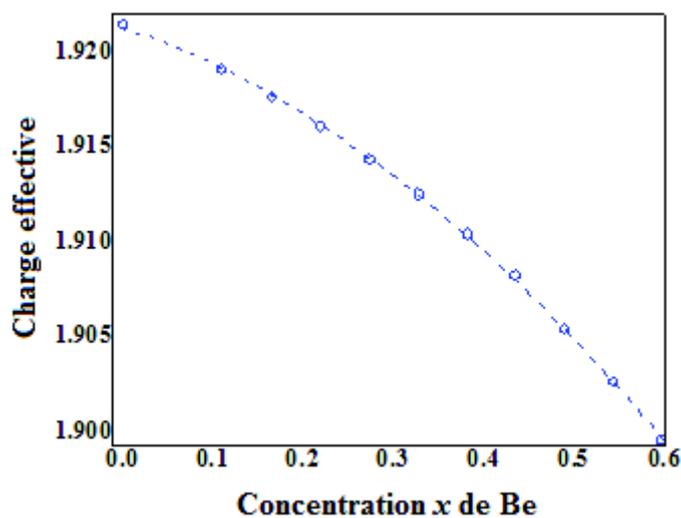


Figure VB. 8. La charge effective des multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ en fonction de la concentration x de Be .

V. B. 5. d. Masse effective

L'évolution de la masse effective des électrons et des polarons en fonction de la concentration x de Be dans les multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ est illustrée par la figure VB 9. La masse effective augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la concentration x de Be . Toutes les masses effectives calculées sont positives, ceci explique que le choix des états a été pris au voisinage de la limite inférieure de la bande de conduction et la courbure est dirigée vers le haut. Pour toute fraction x , la mobilité des polarons est nettement plus grande que celle des électrons.

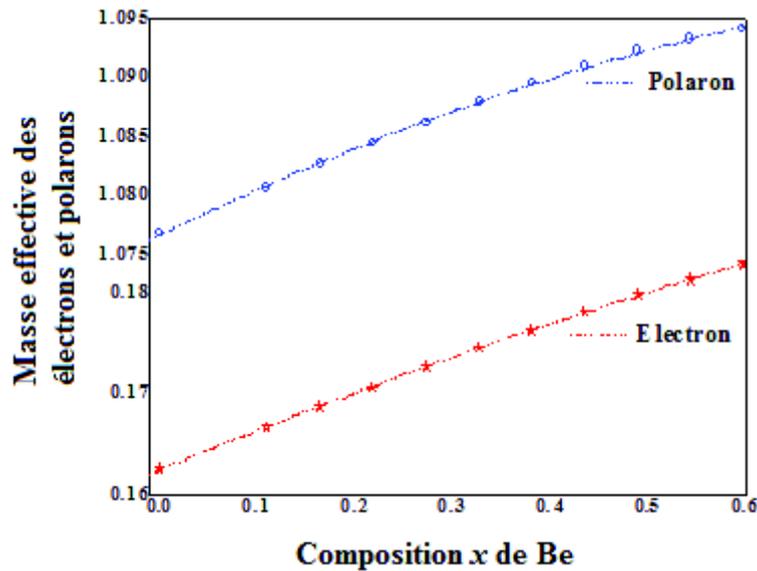


Figure VB. 9. La masse effective des électrons et des polarons dans les multi-composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ en fonction de la concentration x de Be .

V. B. 6. Conclusion

Les multi composants en étude peuvent exister uniquement dans des gamme de concentrations de Be , S et Te bien définie ($0.1 \leq Te \leq 0.9$, $0 \leq Be \leq 0.6$ et $0 \leq S \leq 0.59$). Un comportement non linéaire du paramètre de la maille sous l'effet de la concentration de Be qui s'explique par l'effet de la relaxation. Les multi composants $Be_{0.12}Mg_{0.88}S_{0.48}Te_{0.5}Se_{0.02}$ et $Be_{0.47}Mg_{0.53}Te_{0.8}Se_{0.2}$ ont une forte résistance à la déformation comparativement à celle due à la compression unidirectionnelle, alors que $Be_{0.24}Mg_{0.76}Te_{0.4}Se_{0.6}$ montre une faible résistance. Les multi composants étudiés sont ductiles et montrent une faible rigidité et une forte expansion latérale. Le gap direct $\Gamma - \Gamma$ est observé dans l'ensemble de ces multi composants et diminue d'une façon continue quand la concentration x de Be augmente. Les fréquences longitudinales ω_{LO} et transversales ω_{TO} passent par un minimum pour une fraction x de Be aux alentours de 0.47. L'évolution de la constante diélectrique statique en fonction de la fraction x est identique à celle du gap fondamental. Pour toute fraction x , la mobilité des polarons est plus grande que celle des électrons.

Références

- [1] The ABINIT computer code is a common project of the University Catholique of Louvain, Corning Incorporated and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>.
- [2] L. Nordheim, Ann. Phys. (Leipzig) 9 (1931) 607.
- [3] T.H. Fischer, J. Almlöf, Journal of Physical Chemistry 96 (1992) 9768.
- [4] C. Narayana, V.J. Nesamony, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 56 (1997) 14338.
- [5] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, Phys. Rev. B 52 (1995) 7058.
- [6] L. Konczenwicz, P. Bigenwald, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, P. Testud, O. Briot, R.L. Aulombard, J. Cryst. Growth 159 (1996) 117.
- [7] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, J. Cryst. Growth 117 (1992) 139.
- [8] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5–17.
- [9] G.P. Srivastava, H.M. Tu˘tu˘ncu˘, N. Gu˘nhan, Phys. Rev. B 70 (2004) 085206.
- [10] Hriehliughaus, Diplomaarbeit Forschungszentrum Julich, 1997.
- [11] S. Duman, S. Bagcı, H.M. Tutuncu, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B 73 (2006) 205201.
- [12] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag, Catalysis Today 89 (2004) 343–355
- [13] S. Laref, A. Laref, Computational Materials Science 51 (2012) 135–140
- [14] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetou, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, Computational Materials Science 37 (2006) 292–299
- [15] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5.
- [16] G. Gokođlu, M. Durandurdu, O. Gulseren, Computational Materials Science 47 (2009) 593–598.
- [17] A. Hafaiedh, N. Bouarissa, Materials Chemistry and Physics (2009) 122.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs ternaires hydrures à base d'éléments alcalins et de platine A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$) en utilisant les approches *GGA* et *LDA*. Une étude similaire des composés semi-conducteurs quaternaires hydrures $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) contenant l'iridium et les éléments alcalins $X = Ca, Sr, Ba$ a été accomplie en utilisant les approches *GGA*, *LDA* et *LDA+U*. Les multi composants semi-conducteurs $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ et les composés binaires qui les constituent ont fait l'objet d'une partie de cette thèse.

Nous avons montré l'effet de la pression hydrostatique sur le paramètre interne, les constantes élastiques, le gap fondamental et la constante diélectrique statique des composés A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$). Ces matériaux montrent la même capacité, une faible dureté, une faible expansion latérale et une forte anisotropie qui augmente dans les séquences $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$. Ces composés sont sensibles aux fractures, et ne supportent pas les chocs thermiques, à l'exception dans l'approche *LDA*, les composés Rb_2PtH_6 et Cs_2PtH_6 sont considérés comme matériaux ductiles. Les composés étudiés montre une faible rigidité, qui est moins prononcée dans l'approche *GGA*. Les vitesses de modes et la température de Debye de ces composés calculées par l'approximation *LDA* sont plus importantes que celles données par l'approche *GGA*. Les vitesses longitudinales des composés K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 sont plus importantes suivant la direction $[111]$, tandis que les vitesses transversales sont plus faibles suivant la direction $[111]$. Cependant, les vitesses longitudinales du composé Cs_2PtH_6 sont plus grandes dans la direction $[111]$ et les vitesses transverses sont plus faibles suivant la direction $[100]$. La structure de bandes indique que ces composés A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$) montrent un gap direct $X \rightarrow X$, qui augmente dans les séquences $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K$. Le *TDOS* au voisinage du niveau de Fermi est faible, et ceci classe ces matériaux comme des semi-conducteurs. Le *PDOS* montre que le transfert électronique se fait des sites $H-s$ et $Pt-d$ vers le site $K-p$, $Rb-p$ et $Cs-p$. L'hybridation observée entre les états $Pt-d$ et $H-s$ dans le haut de la bande de valence traduit le caractère covalent entre les atomes Pt et H ,

alors que l'allure identique du *PDOS* entraîne le même caractère dans les liaisons chimiques dans ces composés. La masse effective des électrons diffère d'une direction à une autre, ce qui explique son anisotropie. On a étudié les transitions possibles des trois bandes supérieures de valence vers les trois bandes inférieures de conduction. On note que la constante diélectrique statique est inversement proportionnelle au gap fondamental sous l'effet d'une pression hydrostatique.

Une investigation de l'effet de la pression hydrostatique sur le paramètre interne, les constantes élastiques, le gap fondamental et la constante diélectrique statique des composés quaternaires $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) a été réalisée. Une faible anisotropie et une faible rigidité sont observées dans les multi composants $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$), à l'exception du composé $NaSrIrH_6$ qui est pratiquement isotrope dans l'approche *GGA*. Le composé $NaBaIrH_6$ est classé comme matériau ductile et montre une forte expansion latérale, tandis que les composés $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr$), sont sensibles aux fractures, ont une faible expansion latérale et ne supportent pas les chocs thermiques. Les vitesses de modes, les vitesses d'ondes longitudinale et transversale et la température de Debye de ces multi composants diminuent dans les séquences $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$. La structure de bandes montre que les multi composants $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) ont un gap indirect $\Gamma \rightarrow X$, qui augmente dans les séquences $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$. La contribution électronique au niveau de la bande de valence supérieure est due principalement aux électrons des sites $Ir-d$, $Na-p$ et $H-s$. L'existence d'une valeur de la densité totale *TDOS* au niveau de Fermi confirme que ces multi composants sont des semi-conducteurs. Une forte hybridation dans la bande de valence supérieure ($Ir-d$ avec $Ba-p$, $Ca-p$ et $Sr-p$) et ($H-s$ avec $Ba-p$, $Ca-p$ et $Sr-p$) explique le caractère covalent dans ces multi composants. Sous l'effet d'une pression hydrostatique, la constante diélectrique statique est inversement proportionnelle au gap fondamental. Les transitions optiques possibles à partir des trois bandes supérieures de valence vers les trois bandes inférieures de conduction de ces multi composants sont identifiées. Les pics d'absorption expliquent les transitions optiques de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette absorption est plus importante suivant les séquences $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$. La réflectivité augmente suivant les séquences $Sr \rightarrow Ca \rightarrow Ba$ à hautes énergies et suit les

séquences $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$ à basses énergies. La conductivité optique augmente suivant les séquences $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$.

Les multi composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en accord de maille sur un substrat $BeTe$ sont réalisés quand les conditions sur les concentrations $0.1 \leq Te \leq 0.9$, $0 \leq Be \leq 0.6$ et $0 \leq S \leq 0.59$ sont satisfaites. Une étude de l'effet de la concentration sur le paramètre de la maille, le gap fondamental, les fréquences longitudinales et transversales au point de haute symétrie Γ , les constantes diélectriques statique et dynamique, la charge effective, la masse effective des électrons et des polarons dans les multi composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ a été réalisée. Le gap direct $\Gamma - \Gamma$ est observé dans l'ensemble de ces multi composants.

Résumé

Une étude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs ternaires hydrures à base d'éléments alcalins et de platine A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$), quaternaires hydrures $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) contenant l'iridium et les éléments alcalins $X = Ca, Sr, Ba$ et les multi composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ en épitaxie sur un substrat $BeTe$ a été accomplie. Nous avons montré l'effet de la pression hydrostatique sur le paramètre interne, les constantes élastiques, le gap fondamental et la constante diélectrique statique des composés A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$) et $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$). Une étude de l'effet de la concentration de Be sur le paramètre de la maille, le gap fondamental, les fréquences longitudinales et transversales au point de haute symétrie Γ , les constantes diélectriques statique et dynamique, la charge effective, la masse effective des électrons et des polarons dans les multi composants $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ a été réalisée.

Abstract

We studied the physical properties of ternary alkaline platinum hydrides A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$), quaternary iridium based hydrides $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) and pentanary $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ alloys lattice matched to $BeTe$ substrate. We show the pressure effect on internal parameter, elastic constants, fundamental gap and static dielectric constant of ternary and quaternary A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$) et $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) compounds. A study of Be concentration effect on lattice constant, fundamental gap, the longitudinal and transverse phonon frequencies and born effective charge at Γ point, static and high dielectric constant and the electron and polaron effective mass for pentanary $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$.

ملخص

تمت دراسة الخواص الفيزيائية للمركبات الثلاثية والرباعية A_2PtH_6 ($A = K, Rb, Cs$) و $NaXIrH_6$ ($X = Ca, Sr, Ba$) والمركب الخماسي $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$ في نمو على شريحة $BeTe$. تمت دراسة تأثير الضغط على الوسيط الداخلي و ثوابت المرونة و حيز الطاقة الرئيسي و ثابت العزل لهذه المركبات. درستنا أيضا تأثير تركيز العنصر Be على ثابت البلورة و حيز الطاقة الرئيسي و التوترات الطولية و العرضية للفونون و الشحنة الفعلية عند النقطة Γ و ثابت العزل السكوني و الحركي بالإضافة إلى الكتلة الفعلية للإلكترون و البولارون للمركب $Be_xMg_{(1-x)}S_yTe_zSe_{(1-y-z)}$.

PUBLICATIONS



First-principles calculations on elastic, electronic and optical properties for the alkaline platinum hydrides A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs)



S. Bouras^a, B. Ghebouli^a, M. Benkerri^a, M.A. Ghebouli^{b,*}, A. Bouhemadou^{c,d}

^a Laboratory of Studies Surfaces and Interfaces of Solids Materials, Department of Physics, Faculty of Science, University Ferhat Abbas of Setif 01, Setif 19000, Algeria

^b Microelectronic Laboratory (LMSE), University of Bachir Ibrahim, Bordj-Bou-Arreidj 34000, Algeria

^c Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University Ferhat Abbas of Setif 01, Setif 19000, Algeria

^d Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Available online 15 March 2013

Keywords:

Semiconductors
Ab-initio calculations
Elastic properties
Optical properties

ABSTRACT

The alkaline platinum hydrides are considered the most promising as hydrogen storage materials. The alloying ability of crystal, elastic constants and related parameters, electronic and optical properties have been studied using pseudo-potential plane-wave method based on the density functional theory. The investigated compounds show a weaker resistance to compression along the principal a -axis and their resistance to shear deformation is lower than the resistance to the unidirectional compression. The band structure indicates that A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs) are $X-X$ direct gap semiconductors. The effective electron mass at equilibrium has been predicted towards $X-\Gamma$, $X-W$ and $L-W$ directions. The strong hybridization between Pt- d and H- s states in the upper valence band translates the existence of covalent bonding character in these compounds. The static optical dielectric constant is inverse proportional to the fundamental gap.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen has been extensively used as promising energy carrier for the future [1,2]. Several ways to store hydrogen, including compressed gas, chemical compounds and liquid or metallic hydrogen have been proposed [3]. The most attractive method for bulk storage of hydrogen is compressed gas in underground caverns. Many research and development took place in the field of storage of energy hydrogenate and its applications in fuel cells. Various ternary hydrides based on alkali metals have been synthesized for this goal. The alkaline platinum hydrides A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs) are the most promising candidates as hydrogen storage materials [4,5]. The

potassium platinum hydride is used as strong base in organic synthesis. The hydride reacts with the weak Bronsted acid releasing H_2 . The presence of alkali ion in these compounds is a factor responsible on their stability and it reduces the charge on the Pt and H [6]. This series of materials can be stored till about two per cent hydrogen by weight, have high storage densities and show novel crystal structures and a variety of H coordinations around the platinum. The alkaline platinum hydrides are a class of solid which adopt the well-known isotypic cubic K_2PtCl_6 type structure [7] wherein the space group $Fm-3m$. The procedure to prepare the heavier alkaline platinum hydrides A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs) [8,9] is carried out analogously to Na_2PtH_6 . Recently Parker et al. [10] provided a comparative analyses of the series A_2PtH_6 and performed a detailed study of the vibrational properties of Rb_2PtH_6 and Rb_2PtD_6 . The vibrational properties of K_2PtH_6 and Rb_2PtH_6 have been extensively studied previously

* Corresponding author. Tel.: +213 790629751; fax: +213 35630560.
E-mail address: med.amineghebouli@yahoo.fr (M.A. Ghebouli).

both by optical (IR and Raman) and by inelastic neutron scattering (INS) spectroscopy [10–12].

We have investigated the thermodynamic and mechanical stability, electronic structure and the main optical transitions of the alkaline platinum hydrides. The calculated energy bands, density of states indicate that these compounds are semiconductors.

The calculations models and methodology will be given in Section 2. The calculated results and discussions will be presented in Section 3. The conclusion of the present investigation will be given in Section 4.

2. Calculation models and methodology

All calculations are performed using a first-principles plane-wave pseudo-potential method based on density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code [13]. The Vanderbilt-type ultra soft pseudo-potential [14] in reciprocal space is used to represent the interaction of valence electrons with ion cores. The generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof [15] and the local density approximation (LDA) with Teter and Pade parameterization [16] are adopted for the exchange-correction functional. The special points sampling integration over the Brillouin zone is employed by using the Monkhorst–Pack method [17] with $8 \times 8 \times 8$ k-point meshes. The cut-off energy is set as 360 eV. We optimized the lattice constant and the H atom positional parameter at a fixed volume of the unit cell which corresponds to the minimum energy. The structural parameters were determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno minimization technique [18].

3. Results and discussions

3.1. Structural analysis

The heavier alkaline platinum hydrides A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs) crystallize in the cubic K_2PtCl_6 structure (space group $Fm-3m$). The Pt and A-type atoms occupy the

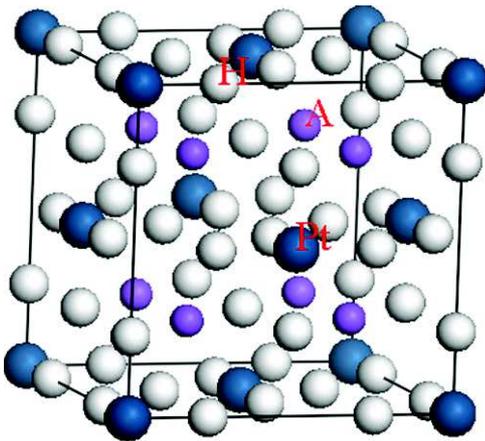


Fig. 1. Positions of hydrogen, platinum and alkaline atoms in the unit cell.

positions 4a (0, 0, 0) and 8c (1/4, 1/4, 1/4), while H position 24e (x, 0, 0) is the flexible parameter as shown in Fig. 1. The optimized structural parameters using GGA and LDA are listed in Table 1. We remark that the smaller (greater) values for the lattice constant (H positional parameter) are given by the GGA (LDA) calculation. The equilibrium lattice constant of K_2PtH_6 is consistent with experimental value 8.176 Å [19]. Puhakainen et al. [20] reported that the lattice constant (H positional parameter) increases (decreases) in A_2PtH_6 ($A=Li, Na, K, Rb$ and Cs) when the Pauling ionic radii of A enhanced and this correlates with our results. We show in Fig. 2 the H atom positional parameter under pressure effect using GGA for K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 . It presents a monotonically increase with a weaker bowing when the pressure is enhanced. The H atom positional parameter increases also in the sequences $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K$. The equilibrium predicted bulk modulus and its pressure derivative using equation of state for GGA and LDA approaches are reported in Table 1. The equilibrium interatomic distances Pt–H (1.66 Å) and H–H (2.35 Å) are practically the same for all series and agree with the experiment ones Pt–H (1.65 Å) and H–H (2.35 Å) quoted in Ref. [9].

The alloying ability of crystal can be evaluated by its formation enthalpy (at 0 K) for the reaction $2A$ ($A=K, Rb$ and Cs) $H+Pt+2H_2=A_2$ ($A=K, Rb$ and Cs) PtH_6 . A negative formation enthalpy means an exothermic process, and crystal can be formed and exists stably. Furthermore, a lower formation enthalpy corresponds to a stronger alloying ability of crystal [21]. The thermodynamic stability requires the knowledge of formation enthalpy, which is given using:

$$\Delta H(A_2PtH_6) = E_{Total}(A_2PtH_6) - 2E_{Total}(AH) - E_{Total}(Pt) - 4E_{Total}(H) \quad (1)$$

where $E_{Total}(A_2PtH_6)$, $E_{Total}(AH)$, $E_{Total}(Pt)$ and $E_{Total}(H)$ are the calculated total energies (per unit formula at $T=0$ K) of A_2PtH_6 , AH, Pt and H in bulk state.

The results of formation enthalpies are $\Delta H(K_2PtH_6) = -4.36$ eV/unit cell, $\Delta H(Rb_2PtH_6) = -4.37$ eV/unit cell and $\Delta H(Cs_2PtH_6) = -4.39$ eV/unit cell. The same overall was observed in the experimental values of these compounds, which are about -3 eV [20]. We conclude that these compounds have practically the same alloying ability.

3.2. Elastic constants

The elastic constants were determined from first-principles calculations by applying a set of given homogeneous deformations with a finite value and calculating the resulting stress with respect to optimizing the internal atomic degrees of freedom [22]. The convergence criteria of this optimization were selected as the difference of total energy within 10^{-6} eV atom $^{-1}$, ionic Hellmann–Feynman force within 0.002 eVÅ $^{-1}$ and maximum ionic displacement within 10^{-4} Å. A cubic crystal has three independent elastic constants, namely C_{11} , C_{12} , and C_{44} . One strain pattern, with non-zero first and fourth components, gives stresses related to all three independent elastic constants for the cubic system. Three positive and three negative amplitudes were used for each strain

Table 1

Lattice constant, H atom position, bulk modulus and its pressure derivative, elastic constants, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy factor, G/B ratio, density, sound velocities, Debye temperature and elastic wave velocities.

	K ₂ PtH ₆		Rb ₂ PtH ₆		Cs ₂ PtH ₆	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
Lattice constant (Å)	8.1832	7.8349	8.6060	8.2343	9.1638	8.6999
H atom position	8.176 [19]					
B (GPa)	0.2035	0.2107	0.1937	0.2006	0.1819	0.1899
B'	16.4	19.2	14.5	20.1	10.8	18.5
B''	4.23	4.11	4.34	4.22	4.67	4.77
C_{11} (GPa)	25.5	34.4	23.7	29	16.9	24.9
C_{12} (GPa)	7.4	13.6	9.1	14.9	4.9	13.2
C_{44} (GPa)	10.6	15.3	12.3	14	5.9	7.7
B^* (GPa)	13.4	18.3	14	19.6	8.9	17.1
B'^*	4.09	3.95	4.22	4.15	4.54	4.66
G (GPa)	9.9	13.1	9.9	10.7	5.9	6.9
E (GPa)	23.9	32.4	24.2	27.3	14.5	18.3
σ	0.20	0.23	0.21	0.27	0.22	0.32
A	1.17	1.47	1.68	2.03	0.98	1.32
B/G	1.35	1.57	1.4	1.82	1.5	2.46
ρ	3.3857	3.8576	3.8772	4.4264	4.0304	4.7112
v_l (ms ⁻¹)	2812	3141	2656	2771	2045	2368
v_t (ms ⁻¹)	1716	1843	1605	1559	1214	1214
v_m (ms ⁻¹)	1895	2043	1774	1734	1345	1360
θ_D (K)	277	312	271	277	208	222
[100]						
V_L (ms ⁻¹)	2748	2958	2477	2561	2050	2303
V_T (ms ⁻¹)	1771	1992	1782	1797	1209	1285
[110]						
V_L (ms ⁻¹)	2830	3194	2725	2863	2043	2389
V_{T1} (ms ⁻¹)	2314	2321	1941	1784	1727	1578
V_{T2} (ms ⁻¹)	1771	1992	1782	1797	1209	1285
[111]						
V_L (ms ⁻¹)	2857	3260	2803	2975	2141	2418
V_T (ms ⁻¹)	1682	1766	1521	1462	1217	1175

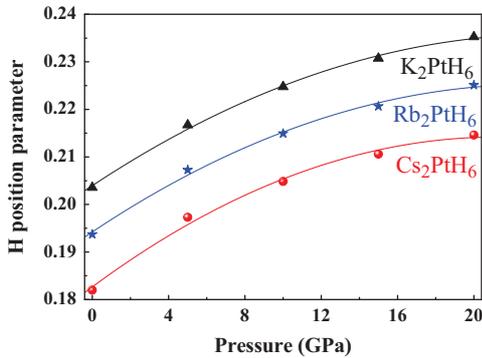


Fig. 2. H atom positional parameter as a function of pressure.

component with the maximum value of 0.5%, and then the elastic stiffness coefficients were determined from a linear fit of the calculated stress as a function of strain.

The predicted elastic moduli C_{11} , C_{12} , C_{44} and B of A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs) at equilibrium using GGA and LDA are listed in Table 1. The greater values are observed in the LDA calculation. The lower values of C_{11} translate the weaker resistance to compression along the principal a -axis. C_{44} is about 40% lower than C_{11} for all studied materials, indicating the weak resistance to shear deformation compared to the resistance to the unidirectional

compression. For a cubic crystal under pressure, the generalized elastic stability criteria [23] are:

$$\left\{ \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0, C_{44} - P > 0, \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \right\} \quad (2)$$

The calculated elastic constants satisfy the above criteria over the pressure range 0–20 GPa, suggesting the mechanical stability of A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs). The bulk modulus $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, shear modulus $G = 1/2[(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 + (5C_{44}(C_{11} - C_{12})/4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))]$, Young's modulus $E = 9BG/(3B + G)$, Poisson's ratio $\sigma = (3B - E)/(6B)$ and the ratio B/G for polycrystalline crystal can be estimated by the Voigt–Reuss–Hill approximation [24]. The calculated bulk modulus from elastic constants has nearly the same value obtained from the equation of state (EOS) fitting for all compounds. This may be an estimate of the reliability and accuracy of our computed elastic constants. The lower values of bulk modulus and shear modulus correspond to a weaker resistance to volume change by applied pressure and directional bonding between atoms. The quotient of bulk modulus to shear modulus B/G of crystalline material proposed by Pugh [25] can be considered as an indication of the extent of fracture range in these materials. The high (low) B/G value is associated with brittleness (ductility). The calculated GGA B/G values are smaller than the critical value (1.75), classifying thus these materials as brittle. For the LDA calculation,

A_2PtH_6 ($A=Rb$ and Cs) are ductile. We calculated the anisotropy factor by: $A = (C_{11} - C_{12}) / 2C_{44}$. Any deviated value from 1 indicates anisotropy and is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. Our results illustrate that Cs_2PtH_6 is practically isotropic in the GGA approach and K_2PtH_6 has a lower degree of anisotropy compared to Rb_2PtH_6 . Strong anisotropy is observed in the LDA calculation for all studied compounds.

The results concerning Young's modulus E and Poisson's ratio σ are given in Table 1. We found that E is weaker for all series, indicating their lower stiffness. The estimated Poisson's ratio in the GGA approach are lower than the limit for central force solids (0.25) [26], suggesting that these compounds have lower lateral expansion, are affected by an amount of no central forces and revealed the presence of covalent character bonding.

The resolution of Christoffel equation [27] gives a longitudinal wave v_l and two shear waves v_{T1} and v_{T2} . The calculated elastic wave velocities along [100], [110] and [111] directions using GGA and LDA are listed in Table 1. The GGA and LDA longitudinal waves are fastest along [111] direction and the shear waves are slowest along [111] directions for these compounds.

The Debye temperature may be estimated from the average sound velocity v_m $\theta_D = h/k_B[(3n/4\pi)(N_A\rho/M)]^{1/3}v_m$ [28], where h , k_B , n , N_A , ρ and M are the Planck's constant, the Boltzmann's constant, the number of atoms per molecule, the Avogadro's number, the density and the molecular weight. The average sound velocity is a function of the longitudinal and transverse sound velocities, which is given by the use of Navier's equation $v_m = [1/3((2/v_t^3) + (1/v_l^3))]^{-1/3}$ [29], where v_l and v_t are respectively the longitudinal and transverse sound velocities. These two parameters can be estimated from the shear modulus G and the bulk modulus B by using the Navier's equation as follows [28]:

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \text{ and } v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2}.$$

Results for density ρ , sound velocities v_l , v_t and v_m and Debye temperature θ_D using GGA and LDA are given in

Table 1. The weaker value of the Debye temperature for A_2PtH_6 ($A=K$, Rb and Cs) reflects the lower stiffness of the studied materials.

3.3. Electronic properties

The calculated energy-band structure of K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 at the equilibrium geometry using GGA calculation are plotted in Fig. 3. These compounds show a direct X–X band gap. The shapes of the bands are similar and the difference between them is in the valence band widths. The first two strips in the valence band region are located at the same level, while, the last two ones shift toward the Fermi level when the atomic number of the compound increases. The fundamental gap of K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 at equilibrium using GGA (LDA) are 4.01 (3.49), 4 (3.56) and 3.87 (3.43) eV respectively. There is no overlapping between valence and conduction bands, the gap is not weaker and the DOS at the Fermi level has a smaller value, and therefore, these features indicate that the mentioned compounds are semiconductors. The fundamental gap given by LDA is

Table 2

The GGA predicted direct and indirect energy gaps, also their first- and second-order pressure coefficients α (eV/GPa) and β (eV/GPa²).

	E_G^r	E_L^l	E_X^x	E_X^l	E_X^r
K_2PtH_6					
E_0	5.569	5.507	4.014	5.614	5.443
α	0.136	0.006	−0.06	0.00085	0.088
β	−0.0034	−0.00045	0.00049	−0.00055	−0.003
Rb_2PtH_6					
E_0	5.192	5.426	4.001	5.388	4.924
α	0.146	0.015	−0.061	−0.008	0.076
β	−0.00358	−0.00064	0.00041	−0.00051	−0.003
Cs_2PtH_6					
E_0	4.869	5.164	3.87	5.001	4.457
α	0.141	0.025	−0.071	−0.029	0.02
β	−0.0045	−0.01	0.0008	−0.000088	−0.002

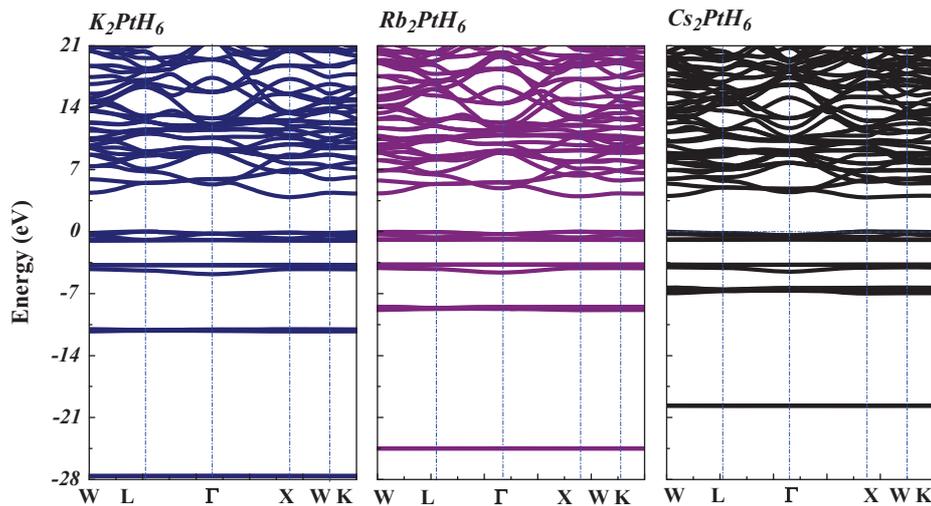


Fig. 3. The plots of energy-band structures for A_2PtH_6 ($A=K$, Rb and Cs) along the high symmetry direction in the Brillouin zone.

in good accord with that corresponding to the GGA. The upper valence band width of K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 are 0.99, 0.94 and 0.93 eV respectively and this result indicates that the wave functions are similar from the point of view localization. The predicted direct and indirect energy gaps, also their first- and second-order pressure coefficients α (eV/GPa) and β (eV/GPa²) have been calculated using GGA calculation and the results are reported in Table 2. We display in Fig. 4 the dependence on pressure of the fundamental direct energy gaps, which

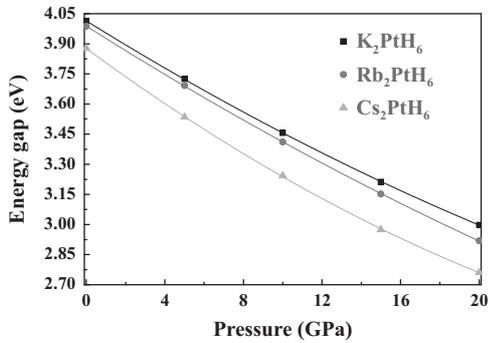


Fig. 4. Fundamental energy gap as a function of pressure.

decreases monotonously with increasing pressure in all studied compounds.

The partial density of states as shown in Fig. 5 reveals that the upper valence bands are consisted of H-s states; mixed with Pt-d states. The first conduction band is located at about 3.9, 3.99 and 3.87 eV above the Fermi level for K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 , which is constituted from K-p, Rb-p and Cs-p orbitals. The valence electrons are transferred from A-p orbitals to H sites. The strong hybridization between Pt-d and H-s states in the upper valence bonding region translates the existence of covalent bonding character. The overall shape of the DOS and PDOS is quite similar in the investigated compounds, indicating their same chemical bonding.

The effective electron mass at equilibrium has been evaluated in a very small range to the conduction band minimum by fitting it to a parabola according to $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. For an anisotropic material, its value calculated to the right of the minimum is different from the one who corresponds to the left. The evaluated of predicted effective electron mass towards X- Γ , X-W and L-W directions for K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 are (0.08, 0.09 and 0.27), (0.09, 0.13 and 0.39) and (0.11, 0.24 and 0.38) respectively. The effective heavy hole mass at the valence band maximum towards L- Γ direction in the

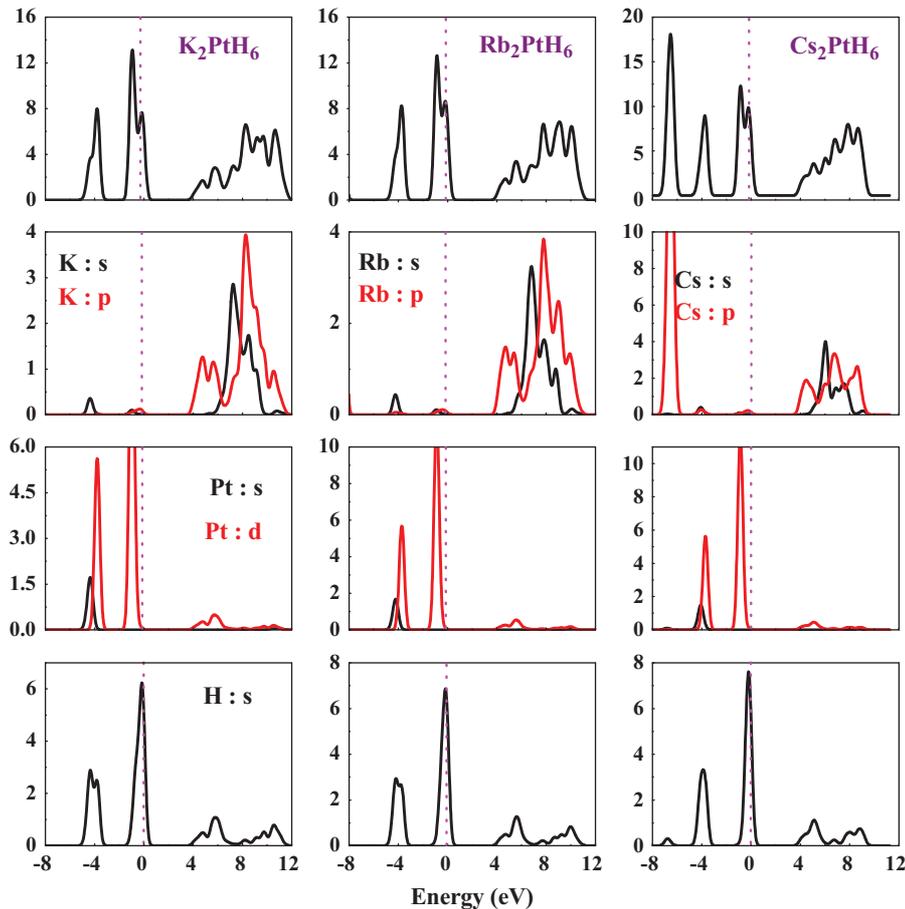


Fig. 5. The total and partial electronic densities of states.

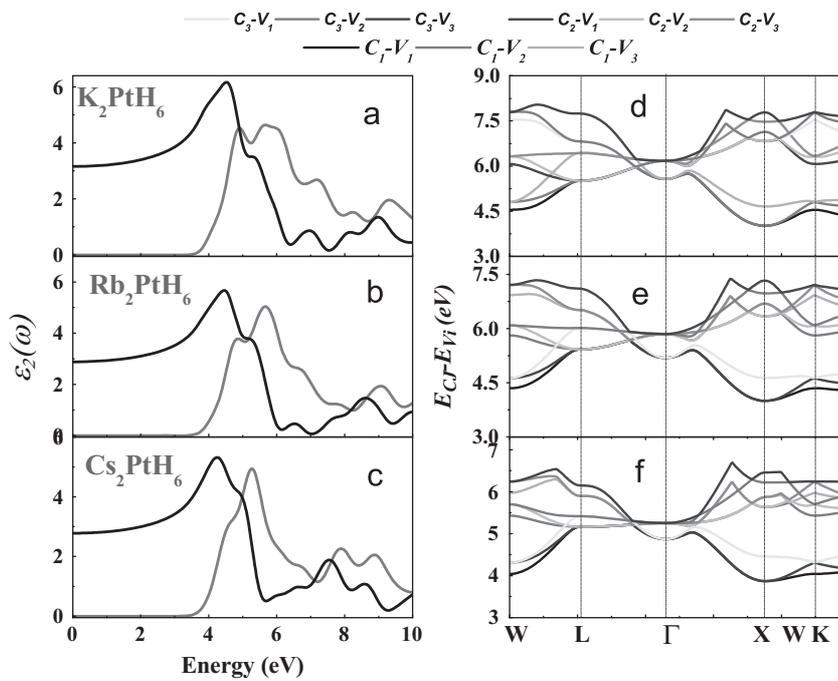


Fig. 6. The transition energy (left panel), real and imaginary parts of the dielectric function (right panel).

Brillouin Zone are 0.41 and 0.33 for K_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 respectively. While the effective heavy hole mass towards K–W direction is 0.39. The obtained values of the effective electron mass for these directions explain its anisotropy.

3.4. Optical properties

The main optical spectra due to the transition from the top of three valence bands to the lower three conduction bands requires the knowledge of the imaginary part of the dielectric function. We display the imaginary part of the dielectric function versus photon energy in Fig. 6 (a–c) (left panel). The transition energy $E(k) = E_{C_j}(k) - E_{V_i}(k)$ is plotted in Fig. 6 (d–f) (right panel); where V_i is the valence band number i and C_j is the conduction band number j . The threshold energy of the dielectric function occurs at 3.43, 3.67 and 3.57 eV for K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 . We study the transition from the occupied state H-s (valence band) to the unoccupied states K-p, Rb-p and Cs-p (conduction band) [30]. The first peak positioned at 4.9 eV for K_2PtH_6 corresponds to the transition V_3-C_1 at W point and the second centered at 5.67 eV is due probably to V_1-C_1 , V_2-C_1 and V_3-C_1 transitions at Γ point. For the energy 4.85 eV, Rb_2PtH_6 exhibits V_3-C_1 , V_1-C_2 and V_1-C_1 transitions located between Γ and X and W and L points. The energy 5.67 eV can be the origin of V_1-C_3 , V_1-C_2 and V_2-C_1 transitions positioned between W and L and V_1-C_2 , V_2-C_2 and V_3-C_2 transitions located between Γ and X points. The transitions V_2-C_3 , V_3-C_3 , V_2-C_2 , V_2-C_1 and V_3-C_2 can be observed at Γ point for Cs_2PtH_6 .

The real part of the dielectric function is also displayed in Fig. 6 (a–c). The static optical dielectric constant of K_2PtH_6 , Rb_2PtH_6 and Cs_2PtH_6 is 3.15, 2.88 and 2.78 and reaches a maximum value of 6.18, 5.68 and 5.33 when the

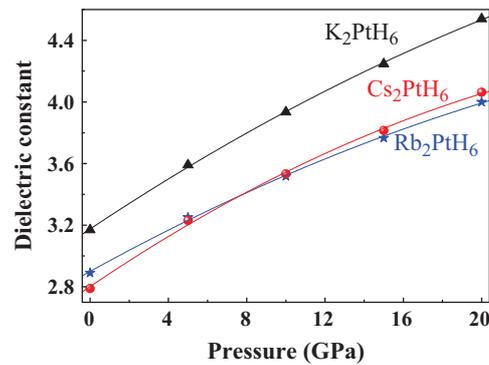


Fig. 7. The static dielectric constant against photon energy.

photon energy becomes about 4.5 eV. The effect of hydrostatic pressure on the static optical dielectric constant is shown in Fig. 7. The static optical dielectric constant increases monotonically with increasing pressure and is indeed, inverse proportional to the fundamental gap. At about 8 GPa, the dielectric constant of Cs_2PtH_6 becomes slightly greater than that of Rb_2PtH_6 .

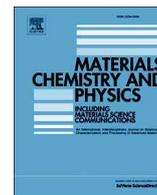
4. Conclusion

In this work, we present the utility in the choice of the alkaline platinum hydride series A_2PtH_6 ($A=K, Rb$ and Cs) suitable to the storage of hydrogen. The single and polycrystalline elastic parameters have been predicted using the static finite strain technique. The quotient of shear modulus to bulk modulus classifies the studied compounds as brittle materials. The wave functions can

be considered as similar from the point of view localization. This study opens opportunities for more experiments and calculations for determining additional ternary metal hydrides. The main optical transitions in the Brillouin zone from the occupied state to the unoccupied ones were investigated.

References

- [1] X. Wang, C. Ma, K. Chen, H. Li, P. Wang, *Physics Letters A* 374 (2009) 87.
- [2] M. Gupta, *Physics Letters A* 88 (1982) 469.
- [3] Y. Bouhadda, N. Kheloufi, A. Bentabet, Y. Boudouma, N. Fenineche, K. Benyalloul, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4997.
- [4] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [5] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1121.
- [6] Stewart F. Parker, Jon W. Taylor, Henryk Herman, Jean-Philippe Rapin, Nicolas Penin, Klaus Yvon, *Journal of Alloys and Compounds* 470 (2009) 80.
- [7] Welf Bronger, Gudrun Auffermann, *Journal of Alloys and Compounds* 219 (1995) 45.
- [8] W. Bronger, G. Auffermann, *Angewandte Chemie International Edition* 33 (1994) 1112.
- [9] W. Bronger, G. Auffermann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 621 (1995) 1318.
- [10] S.F. Parker, S.M. Bennington, A.J. Ramirez-Cuesta, G. Auffermann, W. Bronger, H. Herman, K.P.J. Williams, T. Smith, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 11656.
- [11] S.F. Parker, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 215.
- [12] D. Bublitz, G. Peters, W. Preetz, G. Auffermann, W. Bronger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 623 (1997) 184.
- [13] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (5–6) (2005) 567.
- [14] D. Vanderbilt, *Physical Review B* 41 (1990) 7892.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865.
- [16] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Physical Review B* 54 (1996) 1703.
- [17] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B* 13 (1976) 5188.
- [18] T.H. Fischer, J. Almlof, *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 9768.
- [19] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 516 (1984) 35.
- [20] K. Puhakainen, E. Stoyanov, M.J. Evans, K. Leinenweber, U. Häussermann, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1785.
- [21] N.A. Zarkevich, T.L. Tan, D.D. Johnson, *Physical Review B* 75 (2007) 104203.
- [22] V. Milman, M.C. Warren, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001) 241.
- [23] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 6989.
- [24] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, *Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds*, Wiley, New York, 2000.
- [25] S.F. Pugh, *Philosophical Magazine* 45 (1954) 823.
- [26] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, *Physical Review B* 79 (2009) 125122.
- [27] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, *American Mineralogist* 82 (1977) 51.
- [28] O.L. Anderson, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24 (1963) 909.
- [29] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [30] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Physical Review B* 47 (1992) 1651.



Theoretical characterization of quaternary iridium based hydrides NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr)



S. Bouras^a, B. Ghebouli^{a, **}, M. Benkerri^a, M.A. Ghebouli^{b, c, *}, H. Choutri^b, L. Louail^c, T. Chihi^c, M. Fatmi^c, A. Bouhemadou^{d, e}, R. Khenata^f, H. Khachai^f

^a Laboratory of Studies Surfaces and Interfaces of Solids Materials, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif 1, 19000, Algeria

^b Microelectronic Laboratory (LMSE), University of Bachir Ibrahim, Bordj-Bou-Arredj 34000, Algeria

^c Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University of Setif 1, 19000, Algeria

^d Laboratory for Developing New Materials and Their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif 1, 19000, Algeria

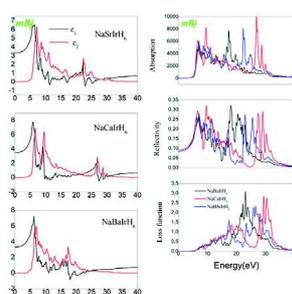
^e Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^f Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000, Algeria

HIGHLIGHTS

- NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr) alloys have been investigated.
- The elastic moduli, energy gaps are predicted.
- The optical and thermal properties were studied.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2014

Received in revised form

12 August 2014

Accepted 25 September 2014

Available online 25 October 2014

Keywords:

Quaternary iridium based hydrides
Ab initio

ABSTRACT

The quaternary iridium based hydrides NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr) are promising candidates as hydrogen storage materials. We have studied the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr) within the generalized gradient approximation, the local density approximation (LDA) and mBj in the frame of density functional perturbation theory. These alloys have a large indirect Γ -X band gap. The thermodynamic functions were computed using the phonon density of states. The origin of the possible transitions from valence band to conduction band was illustrated. By using the complex dielectric function, the optical properties such as absorption, reflectivity, loss function, refractive index and optical conductivity have been obtained.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen has been used as promising energy carrier [1,2]. Complex metal hydride salts are among the materials receiving much attention as potential hydrogen storage systems [3]. The hydrogen storage capacity is only one hydrogen atom per metal atom. Many research were oriented in the field of storage of energy hydrogenate and its applications in fuel cells. The quaternary iridium based hydrides such as NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr) are

* Corresponding author. Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University of Setif 1, 19000, Algeria.

** Corresponding author.

E-mail addresses: bghebouli@yahoo.fr (B. Ghebouli), med.amineghebouli@yahoo.fr (M.A. Ghebouli).

promising candidates as hydrogen storage materials, due to their high hydrogen storage ratio. These alloys with octahedral coordination and cubic K_2PtCl_6 -type crystal structure have been synthesized [4]. The elaboration of these alloys requires the use of alkali and alkaline earth metals ingots of purity 88 and 99.9% in the proportion 1: 1; 1. They were synthesized by sintering 2 g of tablets compacted at a pressure of 3 kbar. The tablets were sintered in the tube furnace at 400 °C. After they were cooled and the samples were crushed [4]. Materials intended for the storage of hydrogen show a high content of hydrogen, big absorption capacity, low pressure of equilibrium at ambient temperature and a little enthalpy of exothermic formation. The transfer of charge from the hydrido anion to the iridium has been suggested as a mechanism of stabilizing the quaternary iridium based hydrides.

The dependence of the wave numbers of the intense IR absorption band in quaternary metal hydrides of iridium $AAeIrH_6$ ($A = Na$ and K , $Ae = Ca$, Ba and Eu) on the unit cell dimensions has been studied [5].

In this work, we have attempted to do a comprehensive study of the structural, elastic, electronic and optical properties and phonons of the quaternary metal hydrides of iridium $NaAeIrH_6$ ($Ae = Ca$, Ba and Sr). The paper is organized as follows: The calculation method is described in Section 2. The most relevant results are reported and discussed in Section 3. Finally, the main conclusions are summarized in Section 4.

2. Calculation models and methodology

The density functional theory (DFT) calculations as implemented in the CASTEP code [6] were performed using the generalised gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof [7] and the local density approximation (LDA) with Teter and Pade parameterization [8] developed by Ceperly and Alder [9]. The Vanderbilt-type ultra soft pseudo-potential [10] in reciprocal space is used to represent the interaction of valence electrons with ion cores. The special points sampling integration over the Brillouin zone is employed by using the Monkhorst–Pack method [11] with $8 \times 8 \times 8$ k-point meshes. An energy cut-off of 360 eV was used for the calculations. The optimization of the internal coordination is a crucial task in order to have zero pressure and zero forces for correct calculations. The equilibrium parameters V_0 , E_0 , B_0 and B' were obtained by fitting E versus V values to a Birch–Murnaghan equation of state [12]. The structural parameters were determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno minimization technique [13].

3. Results and discussions

3.1. Crystal structure

The quaternary iridium based hydrides $NaAeIrH_6$ ($Ae = Ca$, Ba and Sr) show the K_2PtCl_6 structure and a space group $F\bar{4}3m$. The lattice constant a_0 and H atom positional parameter at equilibrium for $NaCaIrH_6$, $NaBaIrH_6$ and $NaSrIrH_6$ are depicted in Table 1. Also shown for comparison are the available experimental data [4],

which agree with our results and theoretical one 7.2323, 7.4992 and 7.8451 Å reported in the literature [4] for $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ and $NaBaIrH_6$ respectively. The calculated equilibrium H atom positional parameter agrees reasonably with the theoretical findings [4]. The GGA functional gives a lattice constant and H atom positional closer to the experimental value compared to the LDA. For comparison with other quaternary iridium based hydrides, we can note that the computed lattice parameter of $KBaIrH_6$ (8.08716 Å) and $KSrIrH_6$ (7.80012 Å) [4] are greater than those concerning our calculated lattice constant of $NaBaIrH_6$ and $NaSrIrH_6$. Also the lattice constant of our compounds are lower than those calculated within GGA (LDA) of K_2PtH_6 : 8.1832 (7.8349), Rb_2PtH_6 : 8.606 (8.2343) and Cs_2PtH_6 : 9.1638 (8.6999) respectively [14]. Under hydrostatic pressure effect, the H atom parameter increases monotonically with increasing pressure such as shown in Fig. 1. For comparison, the H atom positional parameter increases also in the sequence $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$. The calculated bulk modulus obtained from the equation of state (EOS) for $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ and $NaBaIrH_6$ at equilibrium are listed in Table 1. The GGA bulk modulus is lower than the LDA one for all compounds.

3.2. Stability

The predicted elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} using GGA and LDA functional for $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ and $NaBaIrH_6$ at equilibrium are listed in Table 2. We note that C_{11} , C_{12} and C_{44} calculated with GGA (LDA) of K_2PtH_6 [$\{C_{11}: 25 (34.4), C_{12}: 7.4 (13.6), C_{44}: 10.6 (15.3)\}$], Rb_2PtH_6 : [$\{C_{11}: 23.7 (29), C_{12}: 9.1 (14.9), C_{44}: 12.3 (14)\}$] and

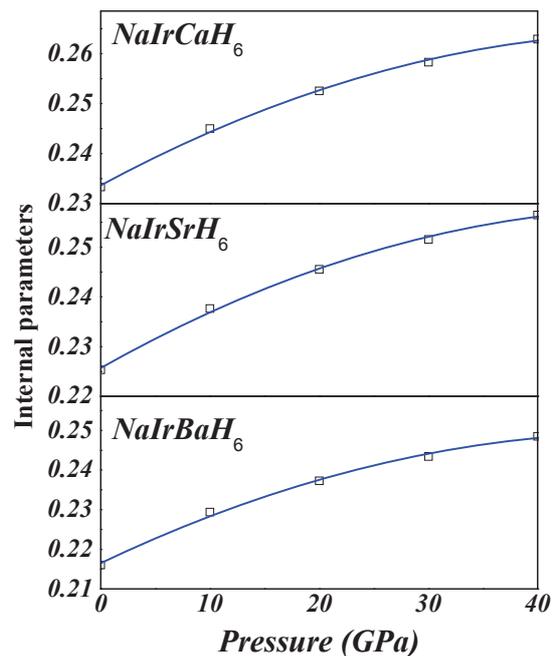


Fig. 1. The H atom positional parameter versus pressure.

Table 1

The calculated lattice constant a_0 (Å), H positional atom, bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B' for $NaCaIrH_6$, $NaSrIrH_6$ and $NaBaIrH_6$.

	Lattice constant			H Positional atom			Bulk modulus		B'	
	GGA	LDA	Exp [4]	GGA	LDA	Exp [4]	GGA	LDA	GGA	LDA
$NaCaIrH_6$	7.2142	7.013	7.2544	0.2333	0.2376	0.2318	44.1	52.9	4.06	4.06
$NaSrIrH_6$	7.4884	7.2833	7.4882	0.2253	0.2292	0.2248	39.7	47.0	4.01	4.04
$NaBaIrH_6$	7.8253	7.6085	7.8108	0.2160	0.2197	0.2151	34.9	42.6	4.01	3.95

Table 2

The elastic constants and related parameters, longitudinal and transverse sound velocities and average sound velocity and Debye temperature for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆.

	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	B	B'	G	E	σ	B/G	A	ρ	v _l	v _t	v _m	θ _D
NaCaIrH₆															
GGA	82.7	24.2	35.7	43.7	4.04	32.9	79	0.19	1.32	1.22	4.623	4355	2671	2948	478
LDA	95.2	30.4	39.6	52.1	3.95	36.5	88	0.20	1.42	1.22	5.032	4474	2694	2979	497
NaSrIrH₆															
GGA	72.8	22.5	23.8	39.1	4.03	24.3	60.5	0.24	1.61	0.95	4.886	3833	2232	2477	409
LDA	82.2	28.5	31.9	46.4	3.98	29.8	73.6	0.23	1.55	1.19	5.407	4028	2369	2626	446
NaBaIrH₆															
GGA	60.1	20.0	14.4	33.3	4.02	16.4	42.3	0.28	2.02	0.71	4.970	2232	1819	2029	337
LDA	69.9	27.9	16.9	41.9	4.11	18.5	48.3	0.30	2.26	0.80	5.310	3509	1849	2067	353

Cs₂PtH₆: {C₁₁: 16.9 (24.9), C₁₂: 4.9 (13.2), C₄₄: 5.9 (7.7)} [14] are lower than our computed elastic constants. The lower value of C₁₁ translates the weaker resistance to compression along the principal a-axis. C₄₄ is about 40% lower than C₁₁ for all studied materials, indicating the weak resistance to shear deformation compared to the resistance to the unidirectional compression. The calculated bulk modulus $B = (C_{11} + C_{12})/3$ from elastic constants as shown in Table 2 has nearly the same value obtained from the equation of state (EOS). This may be an estimate of the reliability and accuracy of our computed elastic constants. For a cubic crystal under pressure, the generalized elastic stability criteria are [15]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0, C_{44} - P > 0, \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0, C_{12} < B < C_{11} \end{array} \right\} \quad (1)$$

The calculated elastic moduli satisfy the above criteria over the pressure range 0–40 GPa, suggesting that NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr) are mechanically stable. The effect of pressure on elastic moduli is illustrated in Fig. 2. All these parameters increase monotonously when the pressure is enhanced, except the increase in C₄₄ is weaker. All elastic moduli given by LDA are greater than those computed by GGA. The lower value of bulk and shear moduli $G = (1/2)[(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}/5) + (5C_{44}(C_{11} - C_{12})/4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))]$ explain the directional bonding between atoms and the weaker resistance to volume change by applied pressure.

The ratio B/G of crystalline material can be considered as an indication of the extent of fracture range in these materials. The high (low) value is associated with brittleness (ductility). The calculated B/G ratio for NaAeIrH₆ (Ae = Ca and Sr) are smaller than the critical value of 1.75, whereas this ratio in NaBaIrH₆ is greater

than 1.75. Consequently, NaCaIrH₆ and NaSrIrH₆ are classified as brittle materials, while NaBaIrH₆ is ductile. The deviated value of the anisotropy factor $A = (C_{11} - C_{12})/2C_{44}$ from 1 indicates anisotropy and is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. The calculated values in Table 2 indicate that NaSrIrH₆ is practically isotropic, while NaBaIrH₆ is more anisotropic than NaCaIrH₆. We report the result of Young's modulus $E = 9BG/(3B + G)$ and Poisson's ratio $\sigma = (3B - E)/6B$ in Table 2. The weaker value of E translates the lower stiffness of this series. The estimated Poisson's ratio for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ are lower than the limit value 0.25 [16], suggesting that these compounds have lower lateral expansion, are affected by an amount of no central forces and revealed the presence of covalent character bonding.

The longitudinal and transverse sound velocities v_l and v_t, average sound velocity v_m and Debye temperature (θ_D) given from elastic constants by the following relations are listed in Table 2.

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{\frac{1}{3}} v_m, \quad v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2)$$

where h, k_B, n, N_A, ρ, M are respectively the Plank's constant, the Boltzmann's constant, the number of atoms per molecule, the Avogadro's number, the density and the molecular weight. The Debye temperature for these alloys increases in the sequence Ba → Sr → Ca.

We computed from elastic constants the longitudinal elastic wave velocity v_l with parallel polarization to the direction of propagation and shear waves v_{t1} and v_{t2} with perpendicular

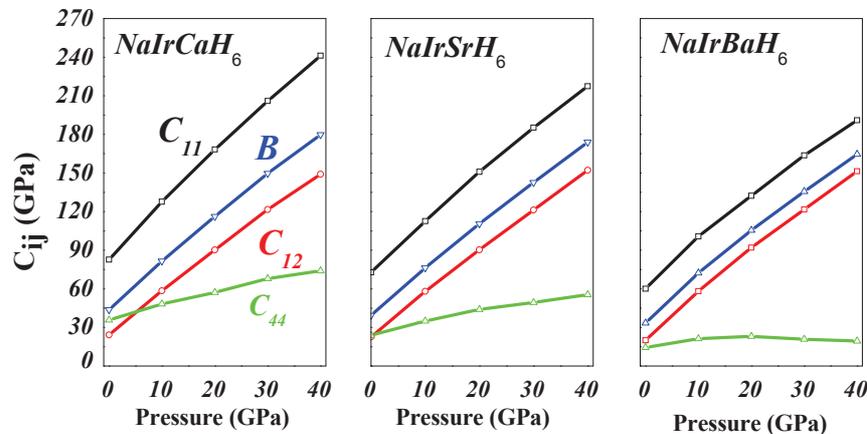


Fig. 2. The effect of pressure on elastic moduli.

Table 3
The elastic wave velocities along the [100], [110] and [111] directions for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆.

	NaCaIrH ₆		NaSrIrH ₆		NaBaIrH ₆	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
[100]						
v_l (ms ⁻¹)	4229	4349	3860	3934	3476	3596
v_t (ms ⁻¹)	2781	2805	2210	2454	1702	1772
[110]						
v_l (ms ⁻¹)	4393	4512	3827	4055	3309	3491
v_{t1} (ms ⁻¹)	3557	3587	3206	4055	2840	3491
v_{t2} (ms ⁻¹)	2781	2805	2210	2454	1702	1772
[111]						
v_l (ms ⁻¹)	4446	4564	3816	4095	3252	3456
v_t (ms ⁻¹)	2606	2629	2248	2319	1911	1906

polarization. The calculated elastic wave velocities along the [100], [110] and [111] directions for NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Sr and Ba) are shown in Table 3. At zero pressure, all longitudinal and shear waves velocities increase in the sequence Ba → Sr → Ca. The GGA functional give lower value for all these parameters.

3.3. Electronic properties

The purpose of this work is to study the pressure effect on the electronic band structures and energy gaps. It is established fact that standard DFT calculations (DFT calculations using local density approximation (LDA) or (GGA) considerably underrate electronic band gap values for semiconductors and insulators). To overcome this discrepancy, though usually GW approximation or LDA + U is recommended, recently developed modified version (by Tran and Blaha) of the Becke and Johnson (mBJ) exchange potential called TB-mBJ [17]. Then we used also the mBj approach to computed the electronic band structure. The exchange potential TB-mBJ gives a gap value closer to the experimental one. The calculated electronic band structures of NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Sr and Ba) at the equilibrium geometry along the high symmetry direction in the Brillouin zone using exchange potential TB-mBJ are plotted in Fig. 3. All these compounds show an indirect Γ -X band gap. The shapes of the bands are similar and the difference between them is in the valence band widths. The first strip in the valence band region is located at the same level (-0.3 eV $- E_F$), while the second one is at $-2.08 \rightarrow -0.97$ eV, $-2.06 \rightarrow -1.27$ eV and $-2.49 \rightarrow -1.11$ eV for NaCaIrH₆, NaBaIrH₆ and NaSrIrH₆ respectively. We studied also the electronic band structures using

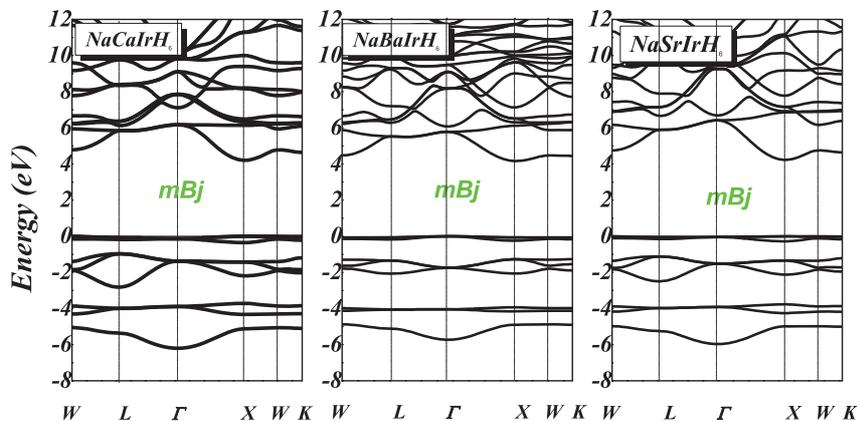


Fig. 3. The calculated electronic band structures of NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Sr and Ba).

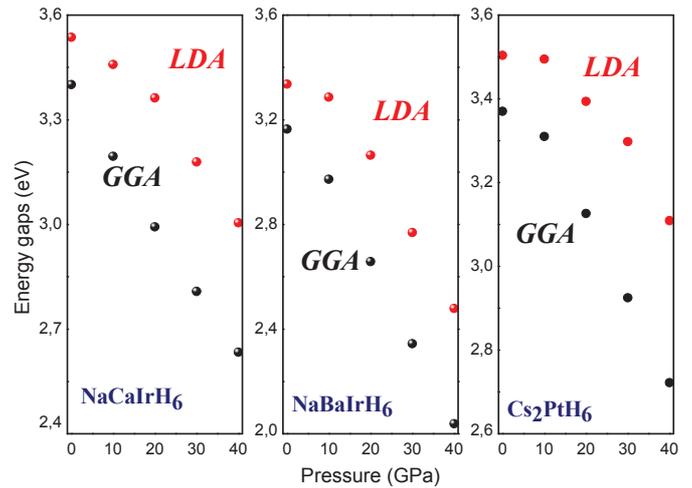


Fig. 4. The dependence on pressure of the fundamental indirect energy gaps.

GGA and LDA approaches. The fundamental gap at equilibrium in NaBaIrH₆, NaCaIrH₆ and NaSrIrH₆ for the GGA (LDA) approaches is 3.16 (3.33), 3.40 (3.53) and 3.37 (3.5) eV respectively. These values are in reasonable agreement with the theoretical ones 3.33, 3.09 and 3.53 eV [4]. Our reported gap values using this approach are 4.3, 4.34 and 4.37 eV for NaBaIrH₆, NaCaIrH₆ and NaSrIrH₆ respectively, which greater than those calculated within GGA and LDA. The large band gap of these alloys would point to a white to yellow–white colour. We display in Fig. 4 the dependence on pressure of the fundamental indirect energy gap using GGA and LDA, which decreases monotonously with increasing pressure in all these compounds. NaBaIrH₆ shows the lower gap at all pressure. The effect of pressure on the gap is significantly in the sequence Sr → Ba → Ca. The partial density of states as shown in Fig. 5 reveals that the upper valence band is consisted of Ir states; mixed with (Na-p, Ca-p and H-s), (Na-p, Ba-p and H-s) and (Na-p, Sr-p and H-s) states in NaCaIrH₆, NaBaIrH₆ and NaSrIrH₆. The strong hybridization between Ir-d and H-s states in the upper valence bonding region translates the existence of covalent bonding character. The similar hybridization between Pt-d and H-s states in the upper valence bonding region is also present in A₂PtH₆ (A = K, Rb and Cs) [14].

The overall shape of the DOS and PDOS is quite similar in these alloys, indicating their same chemical bonding.

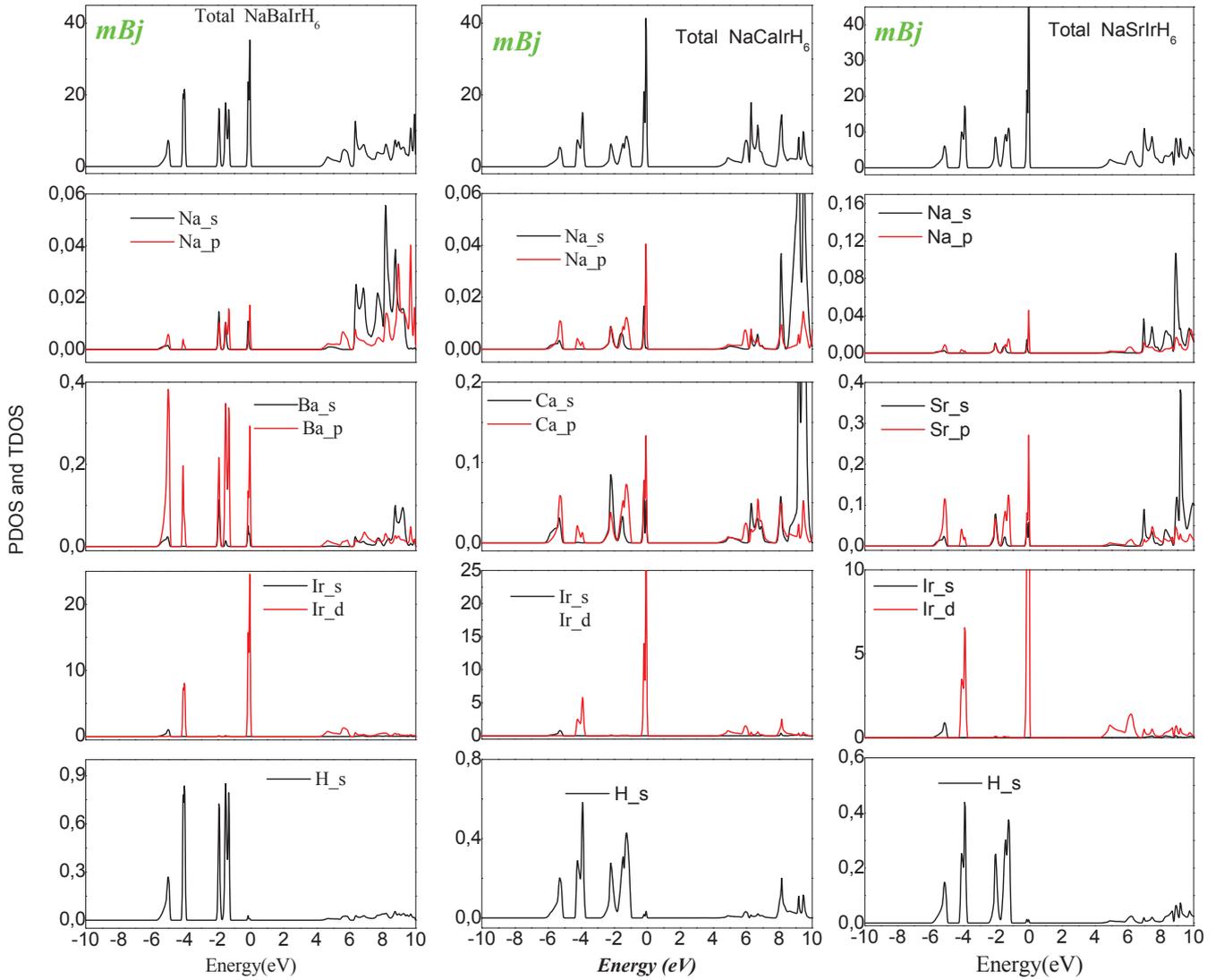


Fig. 5. The total and partial density of states.

3.4. Optical properties

We study the optical properties by means of the transverse dielectric function $\epsilon(q, \omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, where q and ω are respectively the momentum transfer in the photon–electron interaction and the energy transfer. We neglected the momentum transfer from the initial state to the final one ($q = 0$). We considered only the direct transitions for the contribution to $\epsilon(\omega)$ [18]. The direct interband contribution to the absorptive part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ in the random phase approximation [19] without allowance for local field effects is calculated by summing all the possible transitions from the occupied and unoccupied states with fixed k -vector over the Brillouin zone. The direct transition probability is given by:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum |\langle \psi_C | p | \psi_V \rangle|^2 \delta(E_C - E_V - \hbar\omega) \quad (3)$$

where ψ_C and ψ_V are the wave functions in the conduction and valence bands, p is the momentum operator, ω is the photon frequency, and \hbar is the reduced Planck's constant. We extracted the dispersive part of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ using the relation:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{(\omega')^2 - (\omega)^2} \quad (4)$$

where P is the principle value of the integral. The real and imaginary parts $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function, the absorption, the reflectivity and loss function for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆ using the exchange potential TB-mBJ are shown in Fig. 6. The static dielectric constant is 3.45, 3.32, and 3.3 for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆ respectively. The maximum value of 7.76, 6.54 and 7.16 arises at 5.91, 6.4 and 6.21 eV respectively for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆. The prominent peaks in the imaginary part of the dielectric function of NaBaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaCaIrH₆ are shown in Fig. 6. In NaCaIrH₆ spectrum, peak at 4.98 eV originates from the transition H-s (0.57 eV) to Na-p (4.41 eV). The peak at 5.75 eV arises from the transition H-s (0.57 eV) to Ir-d (5.7 eV). In the spectrum of NaSrIrH₆, the peak located at 4.92 eV originates from the transition H-s (0.57 eV) to Na-p (4.33 eV). The positioned peak at 6.55 eV is due to the transition H-s (0.57 eV) to Ir-d (5.96 eV). The calculated NaBaIrH₆ spectrum

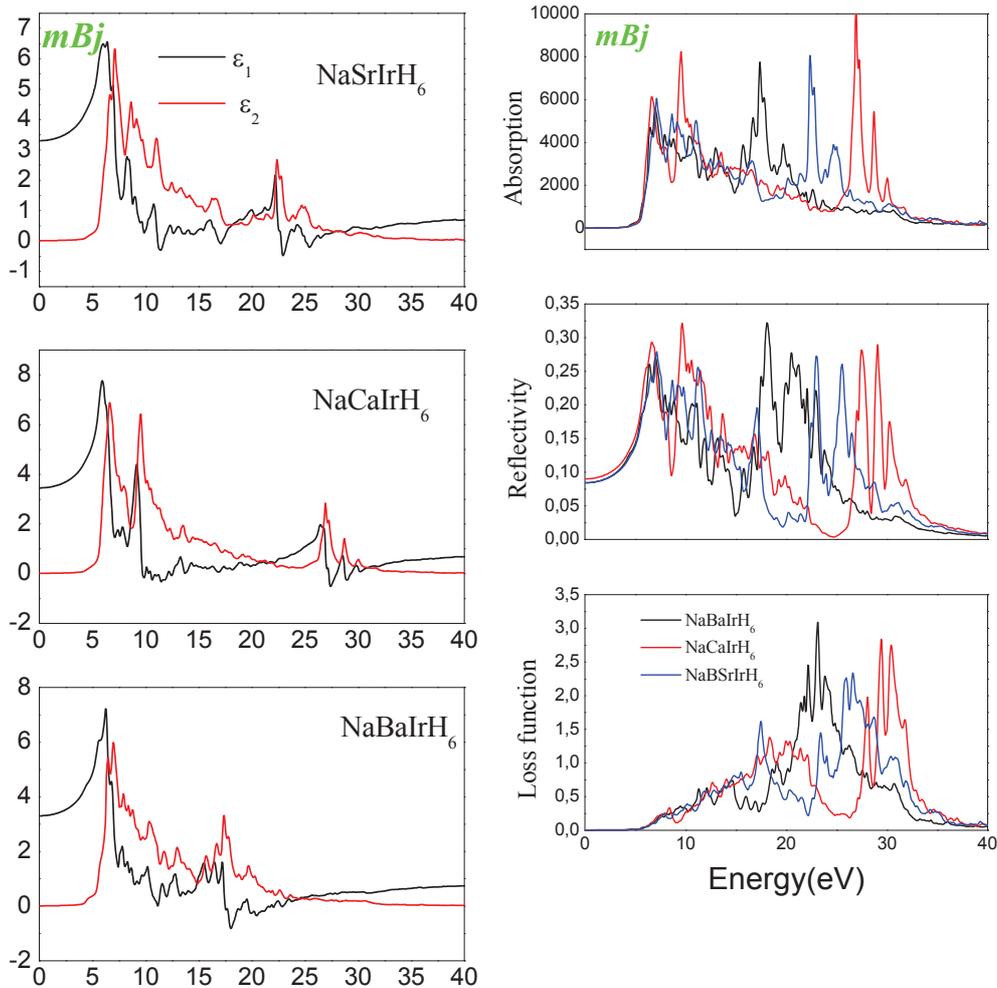


Fig. 6. Real and imaginary parts of the dielectric function, the absorption spectrum $\alpha(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$ and energy-loss spectrum $L(\omega)$.

shows a peak at 5.85 eV, which corresponds to the transition H-s (−0.57) to Ir-d (5.25). The transition between H-s (−0.57) and Ir-d (5.99) translates the peak 6.55 eV.

The absorption started respectively at 4.12, 4.34 and 3.63 eV for NaBaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaCaIrH₆. These values merely indicate the optical band edge of the materials. The minimum value of the static dielectric constant corresponds to the maximum of absorption. The peaks in the absorption spectrum are due to the transitions from valence to conduction bands. The maximum of reflectivity occurs respectively at 7.1, 7.8 and 15.8 eV in NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆. The electron energy loss function $L(\omega)$ describes the energy loss of a fast electron traversing in a certain material. The peaks in the $L(\omega)$ spectra represent the characteristics associated with the plasma resonance and the corresponding frequency is so-called plasma frequency above which the material is dielectric $\epsilon_1(\omega) > 0$ and below which the material behaves like a metallic compound $\epsilon_1(\omega) < 0$. The peak in the $L(\omega)$ spectrum is the trailing edges in the reflectivity spectrum. For instance, the peaks in $L(\omega)$ at 16, 15.2 and 13.38 eV correspond to the abrupt reduction of reflectivity in NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆ respectively.

The refractive index and the optical conductivity are shown in Fig. 7. The calculated static refractive index is 1.85, 1.81, and 1.81 for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆ respectively. It reaches a maximum value of 3.05, 2.83 and 2.84 at 5.57, 5.46 and 5.1 eV

respectively. The refractive index is often required to interpret various types of spectroscopic data. The knowledge of the refractive index is essential for devices such as photonic crystals, waveguides, solar cells and detectors.

Optical conductivity is the increase in the number of free carriers generated when photons are absorbed. These alloys have broad photocurrent response from 0 to 20 eV. The maximum of optical conductivity of 7.36×10^{15} , 6.95×10^{15} and $6.94 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ at 9.48, 7.18 and 6.6 eV respectively. There is no available experimental or theoretical data for the optical properties, then our results are prediction.

3.5. Thermodynamic properties

Thermodynamic properties play an important role in understanding the thermal response of solids. The Helmholtz free energy ΔF , the enthalpy ΔH and the constant-volume specific heat C_V at temperature T are calculated using the below formulae [20] within the harmonic approximation:

$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (5)$$

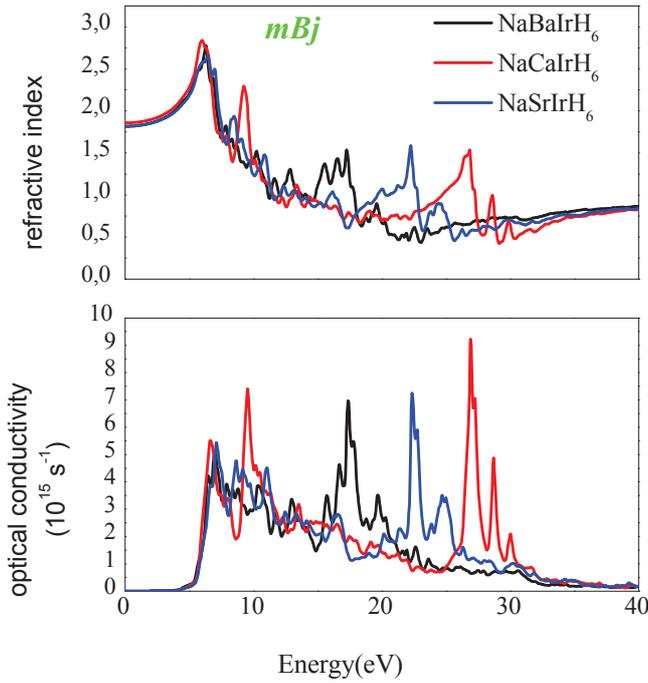


Fig. 7. The refractive index and optical conductivity.

$$\Delta H = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (6)$$

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \cosh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad (7)$$

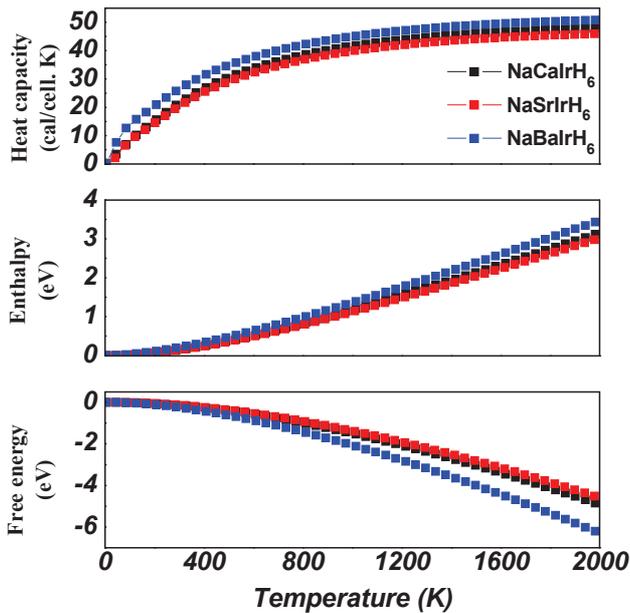


Fig. 8. The free energy, the enthalpy and the constant-volume specific heat.

where k_B is the Boltzman constant, n is the number of atoms per unit cell, N is the number of unit cells, ω_{\max} is the largest phonon frequency, ω is the phonon frequency, and $g(\omega)$ is the normalized phonon density of states with $\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 1$.

We display in Fig. 8 the calculated ΔF , ΔH and C_V of NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆. As temperature increases, the calculated ΔF decreases gradually; the calculated ΔH increases continually, and the calculated constant-volume specific heat C_V tends to the asymptotic limit of 45.8, 47.7 and 50.7 cal/cell. K for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆. At low temperature, the heat capacity increases with T^3 , which following the harmonic approximations of the Debye model. The calculated ΔF_0 (ΔH_0) are respectively -1.1×10^{-5} (2.2×10^{-5}) eV, 0 (0) eV and -0.7×10^{-5} (1.2×10^{-5}) eV for NaCaIrH₆, NaSrIrH₆ and NaBaIrH₆. The calculated free energy at zero temperature ΔF_0 represents the zero point motion. The contribution to the free energy is due to electronic excitations and ionic vibrations. Our calculated results can be seen as a prediction for future investigations. The temperature has tendency to decrease slightly Debye temperature and bulk modulus.

4. Conclusion

The obtained lattice constant and H atom positional parameter at equilibrium are in agreement with the available experiment and theoretical data. The calculated elastic constants reveal that the studied alloys are mechanically stable and NaCaIrH₆ and NaSrIrH₆ are brittle, while NaBaIrH₆ is ductile in nature. The computed electronic band structure reveals that these materials are indirect band gap insulators. The complex dielectric function of the quaternary iridium based hydrides NaAeIrH₆ (Ae = Ca, Ba and Sr) have been calculated and the observed prominent peaks are analysed through the electronic structures. The free energy, the enthalpy and the constant-volume specific heat are calculated within the harmonic approximation.

Acknowledgements

The author (R. K.) acknowledges support from the National Plan for Science, Technology and Innovation under research project No. 11-NAN1465-02.

References

- [1] X. Wang, C. Ma, K. Chen, H. Li, P. Wang, Phys. Lett. A 374 (2009) 87.
- [2] M. Gupta, Phys. Lett. A 88 (1982) 469.
- [3] L. Chaplach, A. Züttel, Nature 414 (2001) 353.
- [4] K. Kadir, D. Moser, M. Münzel, D. Noréus, Inorg. Chem. 20 (2011) 11890.
- [5] Denis F.R. Gilson, Ralf O. Moyer, Inorg. Chem. 51 (2012) 1231.
- [6] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Z. für Kristallogr. 220 (2005) 567.
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [8] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Phys. Rev. B 54 (1996) 1703.
- [9] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [10] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [12] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1994) 244.
- [13] T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.
- [14] S. Bouras, B. Ghebouli, M. Benkerri, M.A. Ghebouli, A. Bouhemadou, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 940.
- [15] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 6989.
- [16] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79 (2009) 125122.
- [17] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [18] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [19] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, Phys. Rev. 115 (1959) 786.
- [20] C. Lee, X. Gonze, Phys. Rev. B 51 (1995) 8610.