



## UNIVERSITÉ D'ARTOIS

École doctorale **Sciences de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement**  
**Unité de Catalyse et Chimie du Solide**

Thèse présentée par **Gauthier LEFÈVRE**  
Soutenue le **28 novembre 2018**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université d'Artois

Discipline **Molécules et Matière Condensée**

Titre de la thèse

# Propriétés physico-chimiques de nouveaux matériaux en couches minces pour le stockage d'hydrogène

Thèse dirigée par Adlane SAYEDE directeur  
Rachel DESFEUX co-directeur

### Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Laetitia LAVERSENNE	chargée de recherche à l'Institut Néel de Grenoble
	Gilles FRAPPER	MCF à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
<i>Examineurs</i>	Houria KABBOUR	chargée de recherche à l'UCCS
	Holger KOHLMANN	professeur au Group Functional Materials de l'université de Leipzig
	Raphaël JANOT	chargé de recherche au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens
<i>Invité</i>	Sébastien SAITZEK	professeur à l'UCCS
<i>Directeurs de thèse</i>	Adlane SAYEDE	professeur à l'UCCS
	Rachel DESFEUX	professeur à l'UCCS





## UNIVERSITÉ D'ARTOIS

École doctorale **Sciences de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement**  
**Unité de Catalyse et Chimie du Solide**

Thèse présentée par **Gauthier LEFÈVRE**  
Soutenue le **28 novembre 2018**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université d'Artois

**Discipline Molécules et Matière Condensée**

Titre de la thèse

# **Propriétés physico-chimiques de nouveaux matériaux en couches minces pour le stockage d'hydrogène**

Thèse dirigée par Adlane SAYEDE directeur  
Rachel DESFEUX co-directeur

### **Composition du jury**

<i>Rapporteurs</i>	Laetitia LAVERSENNE	chargée de recherche à l'Institut Néel de Grenoble
	Gilles FRAPPER	MCF à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
<i>Examineurs</i>	Houria KABBOUR	chargée de recherche à l'UCCS
	Holger KOHLMANN	professeur au Group Functional Materials de l'université de Leipzig
	Raphaël JANOT	chargé de recherche au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens
<i>Invité</i>	Sébastien SAITZEK	professeur à l'UCCS
<i>Directeurs de thèse</i>	Adlane SAYEDE	professeur à l'UCCS
	Rachel DESFEUX	professeur à l'UCCS





## UNIVERSITÉ D'ARTOIS

Doctoral School **Sciences de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement**  
University Department **Unité de Catalyse et Chimie du Solide**

Thesis defended by **Gauthier LEFÈVRE**

Defended on **28<sup>th</sup> November, 2018**

In order to become Doctor from Université d'Artois

Academic Field **Molecules and Condensed Matter**

Thesis Title

# Physico-chemical properties of new thin-film materials for hydrogen storage

**Thesis supervised by** Adlane SAYEDE Supervisor  
Rachel DESFEUX Co-Supervisor

### Committee members

<i>Referees</i>	Laetitia LAVERSENNE	Junior Researcher at Institut Néel de Grenoble
	Gilles FRAPPER	Associate Professor at Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
<i>Examiners</i>	Houria KABBOUR	Junior Researcher at UCCS
	Holger KOHLMANN	Professor at Group Functional Materials de l'université de Leipzig
	Raphaël JANOT	Junior Researcher at Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens
<i>Guest</i>	Sébastien SAITZEK	Professor at UCCS
<i>Supervisors</i>	Adlane SAYEDE	Professor at UCCS
	Rachel DESFEUX	Professor at UCCS



**Mots clés :** modélisation *ab initio*, dft, recherche structurale, couches minces, ablation laser pulsé, alliages riche en magnésium, stockage d'hydrogène

**Keywords:** *ab initio* study, dft, structural prediction, thin films, pulsed laser deposition, magnesium-rich alloys, hydrogen storage



Cette thèse a été préparée au

**Unité de Catalyse et Chimie du Solide**

UMR CNRS 8181

Faculté Jean Perrin

SP18

62307 Lens Cedex

France

☎ (33)(0)3 21 79 17 05

✉ [celine.lefebvre@univ-artois.fr](mailto:celine.lefebvre@univ-artois.fr)

Site <http://www.uccs.univ-artois.fr/>





*À ma tendre épouse*

*À mes filles bien-aimées*

*Je dédie également ce travail  
à tous ceux qui ont contribué à mon épanouissement*



**PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE NOUVEAUX MATÉRIAUX EN COUCHES MINCES POUR LE STOCKAGE D'HYDROGÈNE****Résumé**

Le stockage d'hydrogène est sans doute "le" dernier verrou au développement à grande échelle des piles à combustible. Utiliser l'hydrogène (gaz non nocif, non polluant et potentiellement issu de l'eau) comme vecteur énergétique représente la prochaine révolution technologique, écologique et qui signera peut-être la fin des problèmes environnementaux en terme d'énergie.

L'hydrogène est fortement explosif et le stockage à l'état solide, sous forme d'hydrures métalliques, représente une solution à ce problème mais au détriment de la quantité d'hydrogène stockée et entraîne des conditions de libération du gaz dures. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène avec des propriétés physico-chimiques nouvelles est souhaitable. Cette thèse s'inscrit donc dans cette démarche d'investigation. Le but de ce travail exploratoire est double : d'une part mettre en œuvre et utiliser des techniques de recherche structurale théorique pour explorer toutes les possibilités qu'offrent les alliages métalliques ; ensuite réaliser la synthèse de couches minces de métaux et d'alliages à base de magnésium au moyen de l'ablation laser pulsé.

L'étude théorique menée au cours de cette thèse a permis de montrer l'impact des contraintes de pression sur la formation et la stabilité d'alliages dans de nombreux systèmes métalliques binaires. De nouvelles structures intéressantes, notamment dans les systèmes binaires magnésium-nickel, magnésium-cuivre ont été découvertes et des pistes sur l'hydrogénation possible de nouvelles structures ont également été présentées. D'autre part, l'ablation laser pulsé pour la synthèse de couches minces métalliques a permis de parvenir à des morphologies singulières sur des films de magnésium et de mélange magnésium-nickel avec un caractère amorphe/polycristallin, ouvrant ainsi à des perspectives dans la conception de ces nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène. De plus, des films de nickel épitaxiés avec des surfaces nanostructurées totalement inédites ont également été réalisés et étendent les perspectives dans des domaines actuels de la nanotechnologie.

**Mots clés :** modélisation *ab initio*, dft, recherche structurale, couches minces, ablation laser pulsé, alliages riche en magnésium, stockage d'hydrogène

---

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW THIN-FILM MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE****Abstract**

Hydrogen storage is probably the last lock facing the large expand of fuel cells system. Hydrogen is a non-harmful, non-polluting and (potentially) water-based gas that can be used as an energy vector. It could trigger the next technological and green revolution, marking the end of environmental concerns related to energy.

The double-edged characteristics of hydrogen makes it extremely attractive and very unsafe at the same time. Solid state storage can be seen as a solution in spite of a moderate hydrogen uptake and a poor desorption process. In this context, research of new materials for hydrogen storage with enhanced physico-chemical properties is desirable and represent the aim of this work. This thesis is an investigation study. On the one hand, with the help of efficient theoretical structural prediction methods, an exploration of the infinite possibilities offered by metal alloys has been performed. On the other hand, pulsed laser deposition of metal thin films has been implemented.

The present theoretical study has highlighted the influence of external strains on stability and emergence of alloys in numerous binary magnesium-based systems. Novel and interesting structures, in Mg–Ni and Mg–Cu particularly, have been discovered. In addition, a search for potential hydrides was carried out. Informations obtained are encouraging the use of similar prediction schemes in order to identify new systems for hydrogen storage applications. From metallic thin films made by pulsed laser ablation, singular morphologies for magnesium and magnesium-nickel films with amorphous/polycrystalline characteristics and have been achieved, opening new insights for designing novel materials. In addition, relaxed epitaxial growth of nickel thin films has been successfully performed and extend outlooks to the attractive field of nanotechnology.

**Keywords:** *ab initio* study, dft, structural prediction, thin films, pulsed laser deposition, magnesium-rich alloys, hydrogen storage

---

# Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'antenne lensoise de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) (UMR CNRS 8181). À cet égard, je remercie vivement messieurs Franck Dumeignil (directeur), Adlane Sayede (directeur associé à l'Artois) et Pascal Roussel (responsable de l'axe Chimie du Solide) pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie également le Conseil Régional Nord-Pas-De-Calais et l'université d'Artois pour m'avoir octroyé une allocation de thèse.

Je tiens à saluer courtoisement les docteurs Laetitia Laversenne ainsi que Gilles Frapper pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je suis infiniment reconnaissant envers le professeur Adlane Sayede, directeur de cette thèse, pour m'avoir instruit les concepts fondamentaux en chimie théorique et guidé lors de cette étude (et même avant) avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie afin de m'appropriier ces "[paillasses\\_2.0](#)" que sont les codes de simulation de chimie numérique.

Je remercie le professeur Rachel Desfeux, codirecteur de la thèse et directeur de l'équipe couches minces et nanomatériaux, pour son expertise dans le domaine de la chimie du solide et ses conseils toujours très avisés.

Je remercie de même le professeur Sébastien Saitzek pour son aide précieuse et son savoir-faire dans le domaine des films minces. Ce dernier a en effet su me former aux techniques de synthèses et de caractérisation avec une excellente pédagogie. J'en profite pour remercier également Monsieur Florent Blanchart, ingénieur d'études, pour ses compétences expérimentales et son expertise en matière d'analyses par rayons X (ainsi que pour nos bonheurs et lamentations de jeunes papas).

J'exprime toute ma gratitude envers nos collaborateurs à l'étranger, et plus particulièrement aux professeurs Michaël Springborg (Université de la Sarre), Holger Kohlmann (Université de Leipzig) et au docteur Nathalie Kunkel (Université technique de Munich).

En espérant n'omettre personne, je tiens à remercier l'ensemble des personnels ayant contribué à ce travail : je remercie Marielle Huvé, Nora Djelal et Antonio Da Costa pour les mesures par microscopie électronique, Dominique Prévost pour les conseils de sécurité et l'aide technique, Luc Maës pour ses compétences informatiques, Nicolas Kania pour les essais en TPR et DSC, Jean-François Blach pour la formation à l'ellipsométrie et à la spectroscopie Raman, Anthony Ferri pour la formation et l'expertise en microscopie à force atomique.

Je tiens aussi à remercier le personnel du laboratoire, de la faculté Jean Perrin, ainsi que les étudiants dont j'ai croisé la route au cours de cette thèse, qui ont participé au déroulement de ces travaux dans une atmosphère joyeuse et dynamique et avec qui j'ai passé de très bons moments de convivialité : Marie-Hélène, Delphine, Anne, Jolanta, Rudina, Cécile, Céline, Amélie, Laëtitia, Christelle, Pascale, Nathalie, Bernadette, Belkacem, Cyril, Sébastien T., Sébastien N., Sébastien R., Jeremy, Jean-François, Frédéric W., Frédéric H., Eric, Stéphane M., Stéphane L., Christian, Hervé, Michel, Bastien, Manon, Nisrine, Magalie, Pauline, Dolorès, Mégane, Théodore, Ajay, Ming, Abdel Ali, Florian, Jérôme, Cédric, Sébastien L., Guillaume, Kevin, Walid.

Je remercie avec amour et tendresse mes deux filles, Inès et Ambre, pour tout le bonheur et l'équilibre qu'elles m'apportent.

Enfin, j'exprime mon infini reconnaissance à ma femme, Angélique (nom propre et adjectif, les deux en l'occurrence), qui ne m'a pas seulement épaulé dans cette extraordinaire aventure mais qui l'a amorcée et soutenue avec enthousiasme. Par bien des aspects, elle est la cause et la conséquence de la belle personne, épanouie et heureuse, que je suis.





# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>xiii</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xv</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Transition énergétique : le mix sur le grill... . . . . .	1
Évolution de la demande en énergie . . . . .	2
Les sources d'énergies renouvelables . . . . .	3
La consommation de masse de l'électricité . . . . .	5
Réchauffement et changement climatique . . . . .	6
Législation et actions dans l'hexagone . . . . .	9
L'économie de l'hydrogène : la technologie de la pile à combustible et le stockage de l'énergie . . . . .	11
<b>I État de l'art</b>	<b>15</b>
<b>Introduction</b>	<b>17</b>
Stockage d'hydrogène : technologies actuelles et à venir . . . . .	17
Stockage sous forme de gaz . . . . .	21
Stockage sous forme liquide . . . . .	22
Stockage à l'état solide . . . . .	23
Les propriétés de stockage du magnésium . . . . .	29
Vue d'ensemble . . . . .	29
Optimisation du stockage par le magnésium . . . . .	31
<b>1 Modélisation en chimie quantique</b>	<b>37</b>
1.1 Principe et méthode de calcul . . . . .	37
1.1.1 La chimie quantique, ou comment mathématiser un système phy- sique . . . . .	39
1.1.2 Méthodes de résolution . . . . .	43
1.1.3 Code de calcul quantique . . . . .	48

1.2	Recherche globale de structures (étude théorique structurale) . . . .	50
1.2.1	Méthode d'optimisation globale . . . . .	51
1.2.2	L'algorithme évolutionniste . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Couches minces</b>	<b>59</b>
2.1	Contrôle de la microstructure . . . . .	60
2.2	Formation de nouvelles phases . . . . .	61
2.3	Effets de contraintes . . . . .	62
2.4	Multicouches . . . . .	63
2.5	Techniques de dépôts de couches minces . . . . .	63
2.5.1	Ablation laser pulsé . . . . .	64
2.5.2	Description de l'appareillage . . . . .	65
2.6	But et objectifs de recherches . . . . .	73
2.6.1	Perspectives de la thèse . . . . .	74
<b>II</b>	<b>Techniques numériques et expérimentales</b>	<b>75</b>
<b>3</b>	<b>Algorithme évolutionniste et méthodes d'exploitation</b>	<b>77</b>
3.1	Le code Universal Structure Predictor Evolutionary Xtallography (USPEX)	77
3.1.1	Présentation . . . . .	77
3.1.2	Paramètres des calculs quantiques . . . . .	81
3.1.3	Opérateurs de variation de l'algorithme . . . . .	82
3.1.4	Paramètres des calculs de prédiction . . . . .	84
3.2	Analyse des propriétés physico-chimiques de structures . . . . .	87
3.2.1	Stabilité des structures . . . . .	87
3.2.2	Densité d'états électroniques . . . . .	89
3.2.3	Représentation des interactions entre atomes . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>93</b>
4.1	L'ablation laser pulsé . . . . .	93
4.2	Techniques d'analyse par rayons X . . . . .	95
4.2.1	Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X .	96
4.2.2	Anisotropie des orientations cristallographiques . . . . .	97
4.2.3	Détermination des domaines cristallins . . . . .	97
4.2.4	Réflectométrie aux rayons X . . . . .	100
4.2.5	Dispositif et conditions expérimentales . . . . .	102
4.3	Analyses de couches minces par des techniques de microscopie . . .	103
4.3.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	104
4.3.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	104
4.3.3	Microscopie à force atomique . . . . .	106
4.4	Expériences d'hydrogénation et de déshydrogénation . . . . .	108
4.4.1	Procédé d'hydrogénation . . . . .	108
4.4.2	Procédé de déshydrogénation . . . . .	109

<b>III</b>	<b>Présentation et exploitation des résultats</b>	<b>111</b>
<b>5</b>	<b>Résultats théoriques et interprétation</b>	<b>113</b>
5.1	Recherches théoriques d'alliages binaires à base de magnésium . . . . .	114
5.1.1	Résultats des prédictions d'alliages . . . . .	115
5.2	Étude des alliages binaires à base de magnésium trouvés . . . . .	120
5.2.1	Nouvelles phases du système magnésium-cobalt et magnésium-fer . . . . .	121
5.2.2	Nouvelles phases du système magnésium-cuivre . . . . .	123
5.2.3	Nouvelles phases du système Magnésium-Nickel . . . . .	126
5.3	À la recherche d'hydrures . . . . .	132
5.3.1	Hydrures de MgCu . . . . .	132
5.3.2	Hydrures de MgNi <sub>3</sub> . . . . .	141
5.4	Conclusion . . . . .	146
<b>6</b>	<b>Élaboration et caractérisation des couches minces</b>	<b>149</b>
6.1	Dépôts de magnésium seul . . . . .	149
6.1.1	Pression et gaz dans l'enceinte d'ablation . . . . .	150
6.1.2	Distance cible-substrat et énergie du laser impulsif . . . . .	160
6.1.3	Contrainte de température . . . . .	162
6.1.4	Influence du substrat . . . . .	163
6.1.5	Influence de la température sur les propriétés microstructurales des films de magnésium . . . . .	165
6.2	Dépôts de nickel seul . . . . .	168
6.3	Dépôts de magnésium et nickel . . . . .	177
6.3.1	Phase particulière MgNi <sub>3</sub> . . . . .	178
6.3.2	Effet catalytique du nickel . . . . .	182
6.4	Conclusion . . . . .	188
	<b>Discussion et conclusion générale</b>	<b>189</b>
	. . . . .	192
	<b>Bibliographie</b>	<b>193</b>
	<b>Production scientifique</b>	<b>203</b>
	Publications . . . . .	203
	Communications orales . . . . .	203
	<b>A</b>	<b>205</b>
	<b>Sommaire</b>	<b>221</b>



# Introduction générale

Dans notre société actuelle, l'un des défis majeurs du développement économique mondial est de satisfaire la demande en énergie tout en réduisant nos émissions de polluants et gaz à effet de serre. Le monde se tourne vers une société durable, d'une part grâce à une partie croissante de la population qui présente des considérations sur l'environnement, les dégâts de la pollution... mais surtout d'autre part par les marchés mondiaux qui y sont poussés inéluctablement par l'épuisement progressif des ressources fossiles, qui de plus sont importées de régions politiquement instables.

## **Transition énergétique : le mix sur le grill...**

De nombreuses solutions pour assouvir nos besoins croissants en énergie sont en place ou à l'étude. Qu'elles soient nouvelles comme l'emploi de la biomasse ou de la géothermie, ou connues depuis toujours telle l'utilisation de la force du vent ou de l'eau, ces solutions sont toutes d'actualité. Cependant, la mise en place d'une telle transition énergétique dans notre société est ambitieuse et délicate.

Des études montrent que les principales émissions de gaz à effet de serre sont dégagées lors de la combustion des carburants fossiles<sup>[1]</sup> (pour la production d'électricité, les transports, les processus pétrochimiques et industriels, le chauffage, etc.) et que d'importantes réductions sont potentiellement possibles en ayant recours à des sources d'énergies renouvelables et performantes sur le plan énergétique, avec un impact rapide si elles sont suivies à tous les niveaux, c'est-à-dire autant par les grandes entreprises que par les millions de personnes qui ont un mode de vie énergivore. Si pour des applications stationnaires, on trouve, parmi les énergies renouvelables énoncées ci-dessus, de nombreuses solutions efficaces, concrètes, optimisées et disponibles ; ce n'est pas vraiment le cas pour des applications embarquées. Malheureusement, le secteur du transport, de marchandises (camions, cargos...) mais également et surtout de personnes (voitures, avions...), est un consommateur ma-

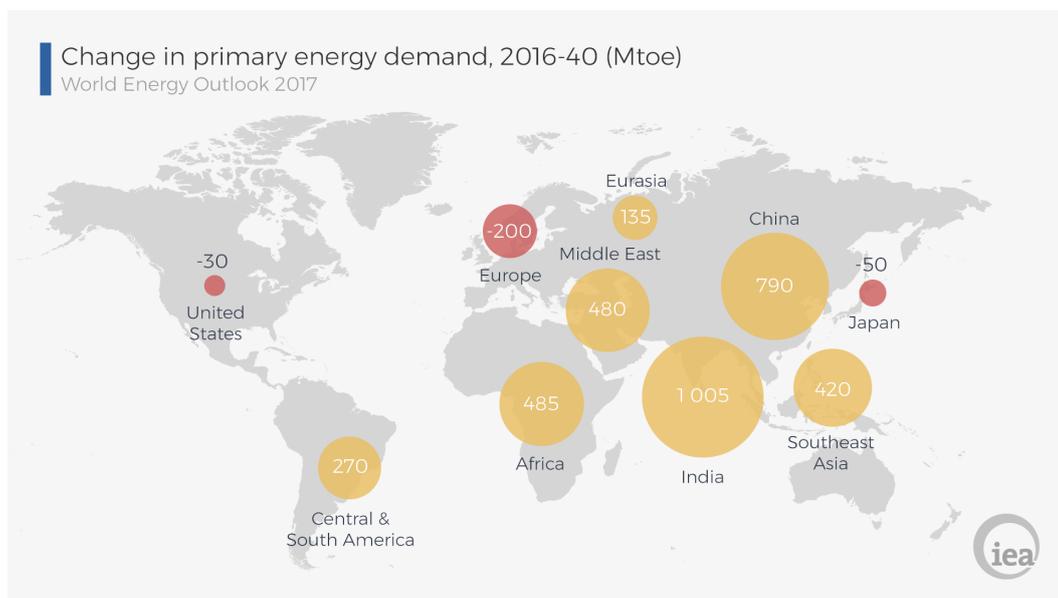


FIGURE 1 – Perspective de changement en demande d'énergie primaire, en mégaTonne d'Équivalent Pétrole, en anglais « Tonne of Oil Equivalent, toe » (TEP), entre 2016 et 2040.<sup>[2]</sup>

jeur d'énergies fossiles. Très peu d'alternatives convaincantes à l'utilisation de ces combustibles sont disponibles, la faute à un élément clé : le stockage de l'énergie renouvelable. Le stockage d'énergie via l'hydrogène est ainsi attendu à jouer un rôle prédominant dans les technologies du futur. Cette partie présente le contexte et les problématiques actuelles et propose un tour d'horizon des enjeux et perspectives. Notons que, par commodité, dans ce manuscrit, nous utiliserons le terme hydrogène plutôt que dihydrogène pour parler de la forme moléculaire de l'hydrogène composée de deux atomes d'hydrogène. Dans les cas plus particuliers où l'hydrogène en tant qu'atome sera considéré, le terme atome sera explicitement écrit.

## Évolution de la demande en énergie

L'International Energy Agency soit l'« Agence International à l'Énergie » (IEA) estime la consommation mondiale en énergie autour de  $6 \times 10^{20}$  Joules par an.<sup>[2]</sup> Mais les besoins mondiaux en énergie changent actuellement de manière importante (cf. figure 1) : leur augmentation est beaucoup plus lente que par le passé. Le déploiement rapide des énergies propres, l'accès croissant à l'électricité et un mix énergétique (c'est-à-dire une répartition des différentes sources d'énergies primaires) plus vertueux, notamment en Chine, en sont les raisons dominantes.

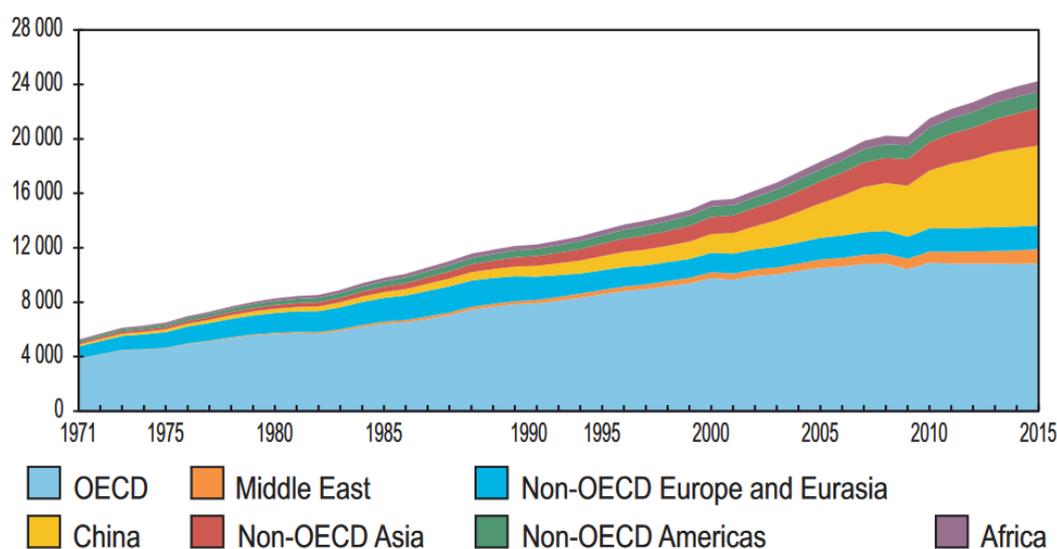


FIGURE 2 – Production d'électricité mondiale en térawattheure (TWh) entre 1971 et 2015, par zone économique dont l'OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économiques, en anglais « Organisation for Economic Co-operation and Development » (OECD)<sup>[2]</sup>

Ces soixante dernières années, l'électricité est la forme d'énergie dont la consommation mondiale s'est développée le plus rapidement. Son essor est principalement dû à sa flexibilité d'utilisation, la diversité de ses applications et ses importants réseaux de distribution.

L'augmentation générale du niveau de vie dans les pays développés, avec l'essor de l'électricité suite à la seconde révolution industrielle notamment, ainsi que l'émergence de l'électroménager ont engendré, des années 70 jusqu'au début du 21<sup>e</sup> siècle, un accroissement mondiale de la consommation d'électricité. Mais ces dernières années, ce sont principalement les pays d'Asie qui continuent à avoir une croissance régulière; il s'agit notamment des pays connaissant une croissance économique rapide telle que la Chine et l'Inde (cf. figure 2).

## Les sources d'énergies renouvelables

L'augmentation de la consommation de l'énergie électrique est un aubaine car la production d'électricité via des sources d'énergies renouvelables (figure 3 page suivante) dispose déjà d'un niveau de technologie avancé.<sup>[3,4]</sup> La production d'électricité via l'énergie hydraulique est la plus ancienne des méthodes, c'est également la plus aboutie et la plus pérenne de toutes. Malheureusement, elle souffre d'un

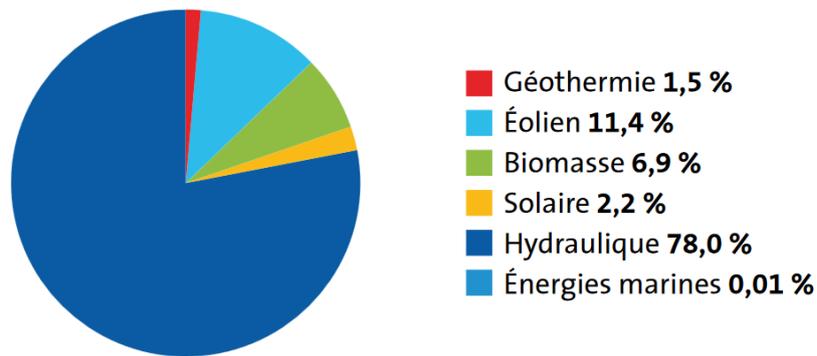


FIGURE 3 – Répartition des sources de production d'électricité d'origine renouvelable en 2012 dans le monde.<sup>[5]</sup>

inconvenient majeur : c'est une source qui n'est pas disponible partout et distribuée très inégalement sur la Terre... L'éolien et le solaire sont les sources de production d'électricité en plein essor actuellement, elles sont disponibles partout dans le monde mais sont très coûteuses et leur durabilité reste incertaine. Mais on estime que l'énergie totale fournie par l'irradiation du soleil à la Terre est autour de  $5 \times 10^{24}$  Joules, soit 10 000 fois plus que la consommation mondiale, alors comment ne pas souhaiter recueillir et exploiter toute cette énergie. À ces sources s'ajoute également la production indirecte (via des alternateurs) d'électricité à partir de la biomasse ou de la géothermie. Mais toutes ces sources d'énergies renouvelables sont délicates à utiliser, elles sont disponibles de manière universelle mais pas de façon constante, elles peuvent difficilement fournir une grande quantité d'énergie à la demande car elles sont en majorité volatiles et non-stockables. Enfin, aucune ne convient réellement pour des applications mobiles. D'où l'intérêt d'avoir recours à l'hydrogène. L'hydrogène est en effet un gaz non toxique et très énergétique : plus de deux fois plus (par unité de masse) que l'essence et le gaz naturel et trois fois plus que le gasoil. Il est capable de produire de la chaleur et de faire fonctionner des moteurs par combustion directe : moteurs thermiques à pistons et turbines à gaz avec dans tous les cas comme rejet, de l'eau pure. Mais surtout, il peut produire directement de l'électricité dans les piles à combustible avec, là encore, comme seul résidu, de l'eau. L'hydrogène ne se trouve dans la nature qu'à l'état combiné, essentiellement dans l'eau et les hydrocarbures. Il est donc nécessaire de le produire et en cela, comme l'électricité, il n'est pas à proprement parler une énergie mais seulement un vecteur d'énergie.

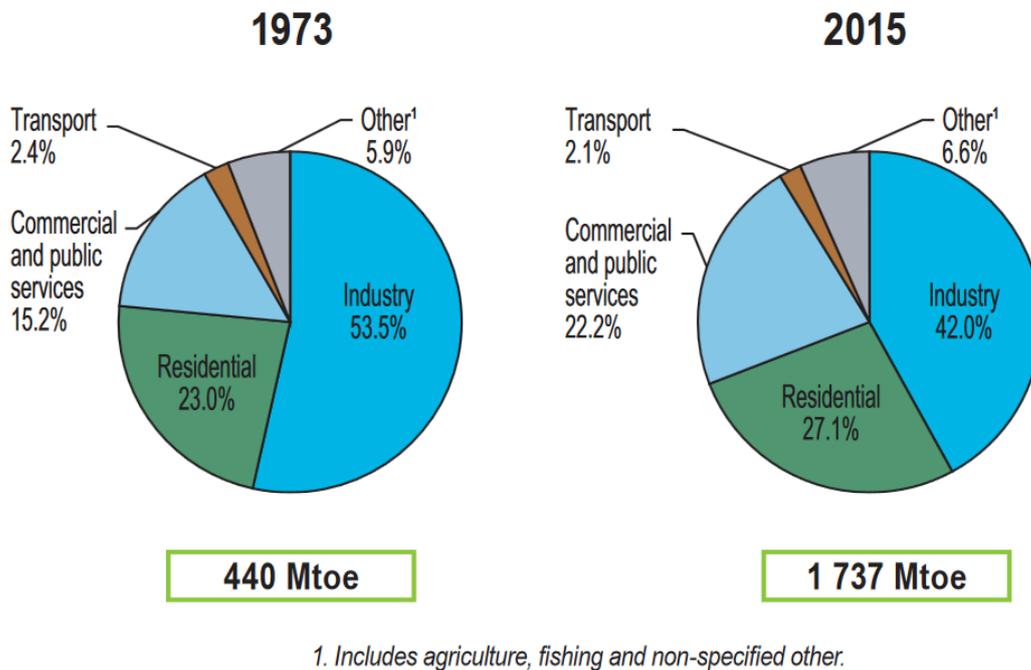


FIGURE 4 – Répartition de la consommation mondiale d'électricité en mégatep en 1973 et 2015.<sup>[2]</sup>

## La consommation de masse de l'électricité

Pour son réseau de plus en plus vaste et ses commodités d'utilisation déjà citées, la part de l'énergie électrique continue de progresser. D'ici 2040, l'électricité devrait représenter 40 % de l'augmentation de la consommation finale en énergie. Les deux plus grands secteurs d'utilisation de l'énergie électrique sont le résidentiel-tertiaire et l'industrie, à l'échelle du monde (figure 4) comme de notre pays (figure 5 page suivante). Dans les deux cas, si on compare la consommation et la répartition de l'électricité entre les années 70 et actuellement : il est intéressant de noter que la consommation a été multipliée d'un facteur d'environ quatre en quarante ans alors que, dans le même temps, la part du transport n'a pas évolué.

On aperçoit ici l'immense marge de manoeuvre dont nous disposons dans l'immédiat : la quasi-totalité de la consommation électrique mondiale est à un usage stationnaire. Cela signifie qu'il existe d'ores et déjà des solutions pour substituer cette production d'électricité d'origine fossile par une production de sources renouvelables. Il s'agit donc davantage d'un souci de lenteur de conversion d'énergie (avec un lobbying sous-jacent d'un grand nombre d'industries produisant ou nécessitant, de près ou de loin, des ressources fossiles) que d'une question de limitations technologiques.

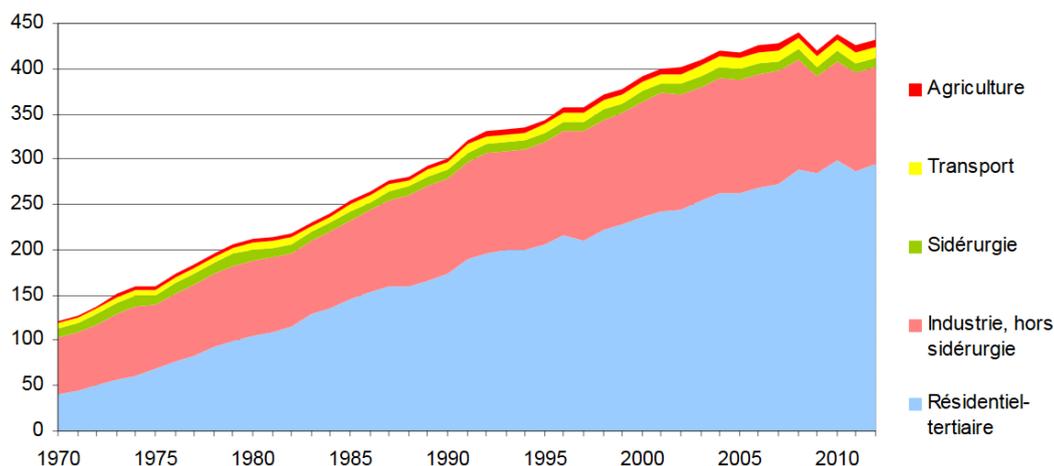


FIGURE 5 – Évolution de la consommation finale d'électricité (en térawattheure) en France, par secteur.<sup>[6]</sup>

Le constat en France est identique à celui au niveau du monde (voir figure 6 page suivante), hormis le fait que notre politique nucléaire débutée tôt dans les années cinquante ainsi que l'avantage de nos reliefs naturels (pour la production d'énergie hydraulique) nous ont permis de limiter nos émissions de gaz à effet de serre liées à la production d'électricité.

## Réchauffement et changement climatique

La température moyenne de la planète est majoritairement influencée par les émissions de gaz à effet de serre. Le XXI<sup>e</sup> siècle compte quinze des seize années les plus chaudes jamais enregistrées depuis 1900.<sup>[6]</sup> Une tendance similaire est perceptible en France métropolitaine, avec une augmentation de la température moyenne d'environ 1 °C par rapport à son niveau de l'ère pré-industrielle, d'après l'Organisation météorologique mondiale. Si cette valeur de 1 °C peut paraître ridicule, l'Observatoire National sur les Effets du Réchauffement Climatique (ONERC) montre qu'elle est responsable des tempêtes exceptionnelles, des épisodes d'inondations et surtout de canicules que la France vit depuis plus d'une dizaine d'années. Sans oublier, à une plus longue échelle, que ces changements climatiques modifient et altèrent la biodiversité, l'agriculture et donc toute notre société : c'est ainsi notre culture, notre art de vivre et finalement notre "identité française" que nous sommes en train de faire partir en fumée aux côtés des gaz à effet de serre. Parmi les activités humaines produisant des gaz à effet de serre, la production et l'utilisation d'énergie

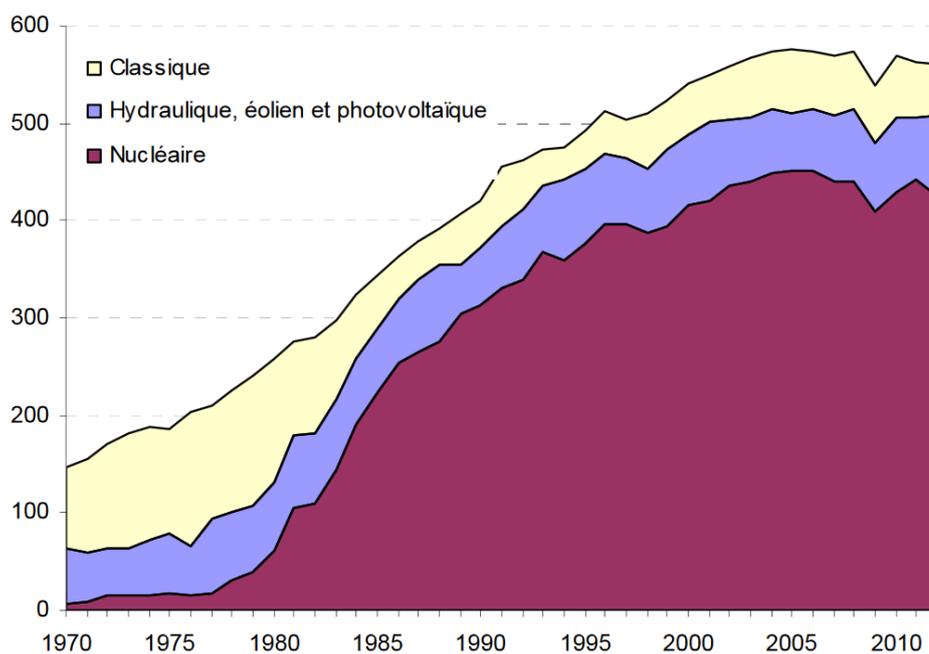


FIGURE 6 – Évolution de la production d’électricité en France (en térawattheure), en fonction de son origine.<sup>[6]</sup>

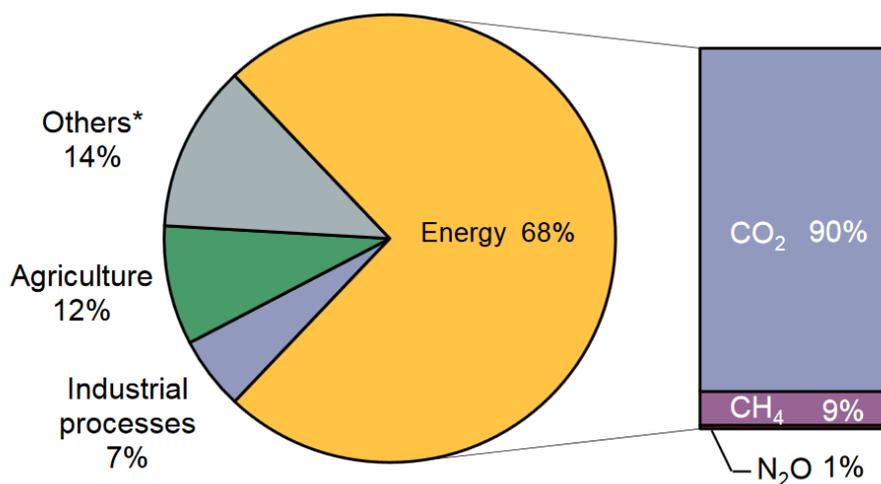
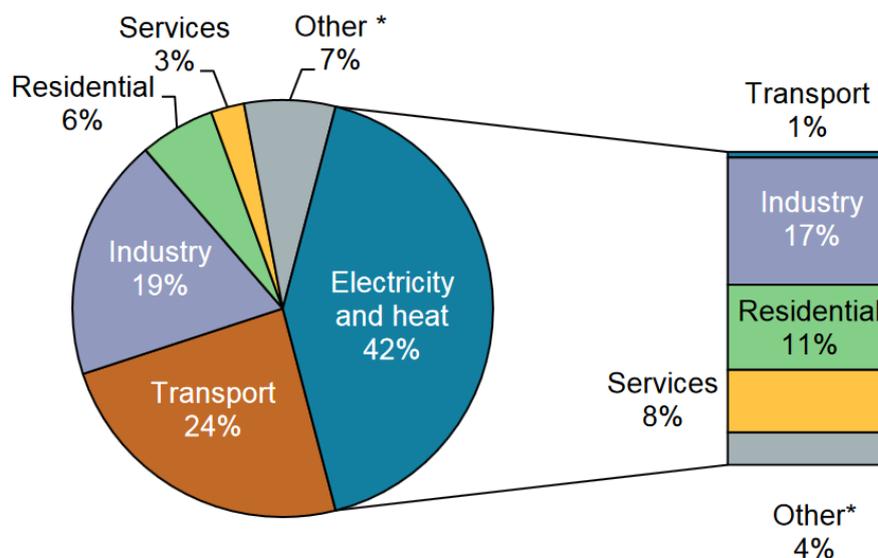


FIGURE 7 – Estimation de la répartition mondiale des gaz à effet de serre selon les secteurs d’activité.<sup>[7]</sup>



The graph also shows allocation of electricity and heat to end-use sectors.

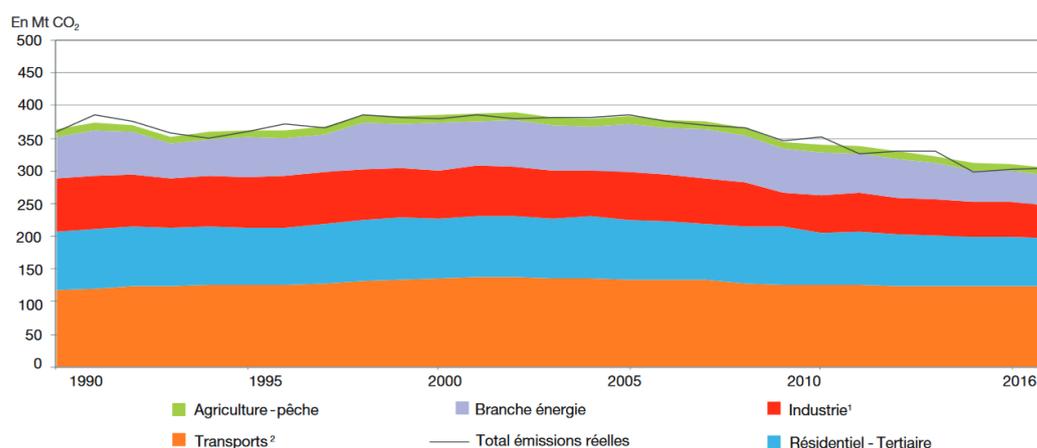
\* Other includes agriculture/forestry, fishing, energy industries other than electricity and heat generation, and other emissions not specified elsewhere.

FIGURE 8 – Émissions mondiales de CO<sub>2</sub> dues à la combustion de combustibles par secteur, 2015.<sup>[7]</sup>

représentent la source majoritaire d'émissions (cf. figure 7 page précédente). Et, dans ce secteur, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> résultant de l'oxydation des atomes de carbone lors d'une combustion, domine nettement (90 %) l'émission totale de gaz à effet de serre.

Les émissions de dioxyde de carbone provenant de la consommation des énergies fossiles sont à mettre en corrélation avec la section précédente. On observe qu'au niveau mondial (figure 8) la production de chauffage et d'électricité représente plus de 40 % des rejets de CO<sub>2</sub>. Or, pour ces secteurs, des solutions alternatives ne rejetant pas de gaz à effet de serre sont déjà disponibles. Cela indique, à nouveau, qu'avec de simples efforts et évolutions accessibles, il est possible de réduire considérablement nos émissions. Ensuite vient le secteur des transports avec quasiment un quart des émissions de dioxyde de carbone mondial. Au niveau de la France (figure 9 page ci-contre), ce constat est encore plus visible : avec 41 % des émissions de CO<sub>2</sub> dues à la combustion d'énergie en 2016, le transport est le premier secteur émetteur.

Ainsi, pour les pays développés, on conçoit aisément l'importance de trouver des solutions non polluantes, pérennes et efficaces pour remplacer les moteurs à



<sup>1</sup> Y compris hauts-fourneaux.

<sup>2</sup> Hors transports internationaux maritimes et aériens.

FIGURE 9 – Émissions de CO<sub>2</sub> dues à la combustion d'énergie par secteur, en France, entre 1990 et 2016.<sup>[8]</sup>

combustion actuels très émetteurs en CO<sub>2</sub>. La pile à hydrogène est l'alternative principale et la plus prometteuse pour les transports, elle permettrait donc une réduction massive des émissions de CO<sub>2</sub>, à l'échelle du pays comme du monde.

## Législation et actions dans l'hexagone

Le sujet du réchauffement climatique et de la pollution n'est pas récent et fait partie des programmes et des considérations des gouvernements depuis déjà plusieurs décennies. Il y a néanmoins une pression croissante de la part d'acteurs internationaux (Organismes Non Gouvernementaux (ONG), leaders d'opinion...) et de l'opinion publique pour développer ce thème. Les prémices de ce sujet ont débuté en 1992 lors du Sommet de la Terre à Rio de Janeiro, et se sont précisées, de manière internationale, lors du protocole de Kyoto en 1997. Les objectifs sont de stabiliser la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et d'établir des engagements de réduction contraignants pour les pays industrialisés et en transition. Même si tous les pays n'ont pas retenu l'importance de ce problème environnemental (notamment les Etats-Unis qui n'ont pas voulu ratifier ce protocole) d'autres ont, à l'inverse, établi des objectifs encore plus drastiques. C'est le cas, par exemple, de l'Allemagne qui a projeté de réduire ces émissions de 95 % d'ici 2050. Dans la continuité de cette mouvance, la France a publié une « Stratégie nationale d'adaptation au changement climatique » en juillet 2007 et envisageait une gouvernance adaptée lors d'un en-

semble de rencontres politiques baptisé "Grenelle Environnement". Elle a défini un certain nombre de propositions, de mesures et d'annonces pour la lutte contre le réchauffement climatique, la protection de la biodiversité et la réduction des pollutions. Il est notamment abordé l'idée d'une taxe sur les émissions de carbone (la "taxe carbone" actuelle) appliquées sur les énergies fossiles ainsi qu'une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> de 20 % dans le secteur du transport.

Contrairement à d'autres pays, la France n'a pas de programmes gouvernementaux nationaux «hydrogène» de longue durée. Néanmoins, en août 2015, la loi de transition énergétique pour la croissance verte a été promulguée. Elle vise à préparer l'après pétrole et à instaurer un modèle énergétique robuste et durable face aux enjeux d'approvisionnement en énergie. Ses principaux objectifs sont la réduction des émissions de gaz à effet de serre et l'accroissement de la production des énergies renouvelables. L'article 121 de cette loi est consacré à l'hydrogène : il est prévu un plan de développement du stockage des énergies renouvelables par hydrogène décarboné. En écho à cette loi, le Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer a initié, en avril 2016, un appel à projet "Territoires Hydrogène" pour accompagner, via des financeurs publics, une trentaine de projets d'envergures mettant en œuvre le vecteur énergétique hydrogène. Par la suite, de nombreuses autres études ont émergé, autant dans le domaine de la recherche de l'hydrogène-énergie (avec le Comité à l'Énergie Atomique (CEA) ou l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) notamment) que dans le développement de la mobilité à l'aide de l'hydrogène : il s'agit de nombreux projets régionaux allant du développement de bicyclettes à pile à combustible dans la Manche au déploiement d'une flotte d'un millier de véhicules hydrogène en Auvergne Rhône Alpes, en passant par le développement de projets "Power-to-Gas" (Conversion d'énergie renouvelable en hydrogène, injection d'hydrogène dans le réseau de distribution de gaz naturel...). Un aspect annexe très intéressant de ces nombreux projets est le développement de Petites et Moyennes Entreprises et Industries (PME-PMI) spécialisées dans le secteur de l'hydrogène, aux côtés de l'implication de grands groupes du secteur industriel.

La France est également présente et active dans de nombreuses organisations internationales impliquées dans l'hydrogène (IEA, International Partnership on Hydrogen and Fuel Cells in the Economy (IPHE)...) qui lui permettent de participer ou de mettre en place des projets internationaux. Avec l'Union Européenne, la France participe aussi à un programme, initié en 2008 et baptisé Fuel Cell and Hydrogen - Joint Undertaking (FCH-JU) qui consiste principalement en la mise en condition de la

technologie hydrogène pour entrer à la fois sur le marché des transports et sur celui de l'énergie.

## **L'économie de l'hydrogène : la technologie de la pile à combustible et le stockage de l'énergie**

Les précédents chapitres démontrent l'importance du développement d'une économie sans carbone, qui solutionnerait le problème du marché compliqué et limité des énergies fossiles, tout en réduisant à long terme les effets du changement climatique. En outre, le développement d'un système d'énergie basé sur des sources renouvelables et disponibles universellement permettrait une sécurité en énergie pour de nombreux pays et éliminerait la précarité énergétique pour d'autres. Malgré toutes leurs qualités, il y a néanmoins encore des challenges auxquels les sources d'énergies renouvelables doivent faire face. Si l'on écarte le côté financier (qui sera toujours un "nerf de la guerre"), les deux principaux problèmes de ces méthodes de production d'électricité sont la nature intermittente de la production et sa localisation (notamment la présence du soleil et du vent). Ainsi, la capacité à répondre aux diverses demandes énergétiques de la population nécessite une forme de stockage d'énergie. Mais les exigences, selon l'utilisation finale de l'énergie, sont extrêmement disparates : évolutivité, mobilité, fiabilité, efficacité, prix et flux d'énergie pour n'en nommer que quelques-uns.

De nombreux systèmes de stockage d'énergie existent et leurs densités d'énergie varient sur une large gamme (figure 10 page suivante). Mis à part le nucléaire, les combustibles fossiles ont les plus importantes densités d'énergie aussi bien en terme de capacité volumétrique que gravimétrique. Les densités d'énergie des systèmes de stockage d'énergie alternative actuels ne sont pas capables d'atteindre ces valeurs. De plus, les combustibles fossiles ont les avantages d'être facilement transportables, adaptables et disposent d'infrastructures et de technologies développées. Afin de les concurrencer sérieusement, il est donc important que l'introduction d'un vecteur d'énergie alternative soit faite avec un appui et une cohérence technologique et économique.

L'hydrogène constitue sans doute un élément de solution : son pouvoir calorifique inférieur est de  $119\,930\text{ kJ kg}^{-1}$ , soit plus de deux fois supérieur au gaz naturel  $50\,020\text{ kJ kg}^{-1}$  qui est pourtant le combustible fossile le plus dense en énergie. L'hydrogène est donc un pilier très attractif pour atteindre une économie basée sur les

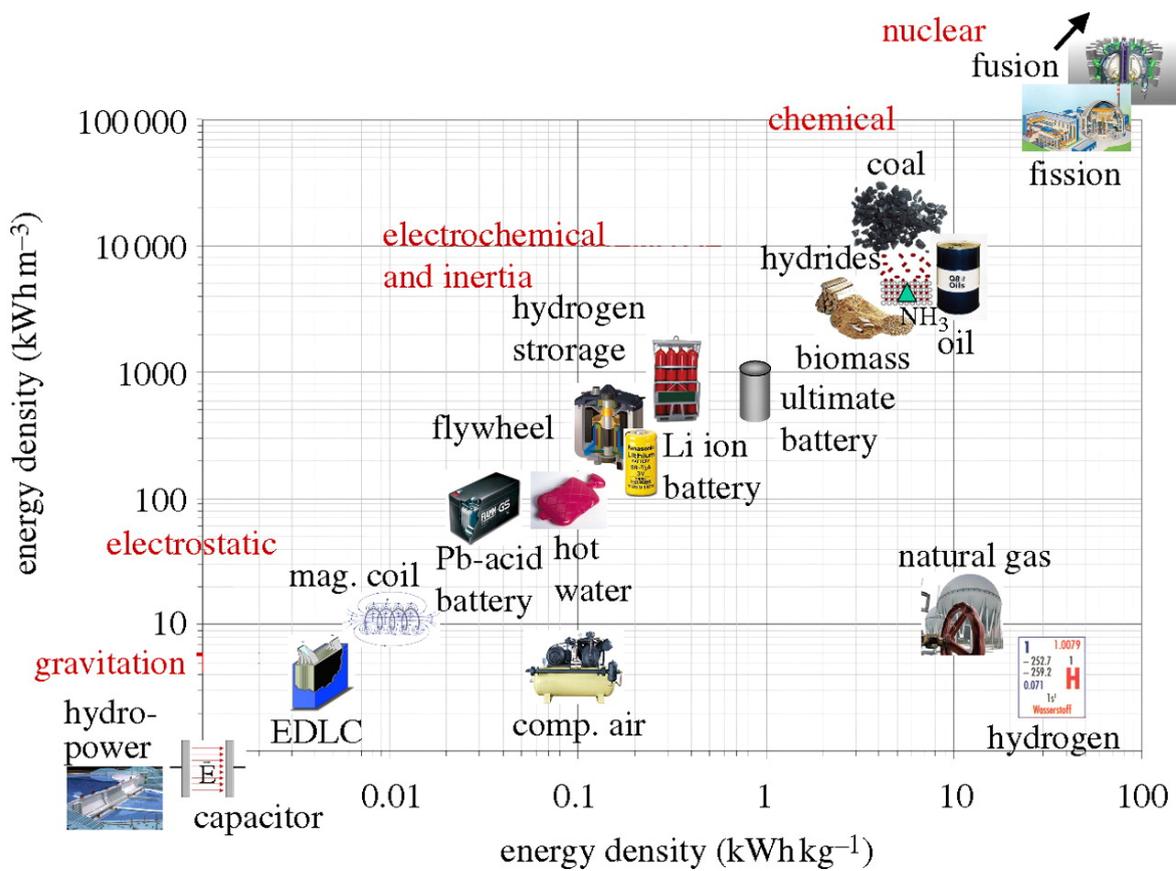


FIGURE 10 – Densité de stockage d'énergie volumétrique (verticale) et gravimétrique (horizontale) de différentes technologies.<sup>[9]</sup>

énergies renouvelables ; de plus, l'hydrogène est décarboné si tant est que l'énergie utilisée pour sa production est de sources renouvelables. C'est un point important à souligner : la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau avec de l'électricité fournie par les énergies renouvelables (éoliennes, capteurs photovoltaïques, barrages hydrauliques), «l'hydrogène vert», permet, sans polluer, à la fois de stocker, de transporter et de réutiliser ces énergies. En d'autres termes de compenser les deux principaux inconvénients de ces énergies qui sont d'être intermittentes et non stockables. De plus, les moteurs électriques, pour la production puis l'exploitation de l'hydrogène, ont des rendements pouvant atteindre 98 % quand les meilleurs moteurs thermiques ne dépassent pas 45 %. Cela signifie qu'ils nécessitent deux fois moins d'énergie que les systèmes thermiques pour avoir le même résultat. Mais cette énergie nécessaire, malgré sa moindre quantité, est difficile à stocker. La densité gazeuse de l'hydrogène ( $0,0899 \text{ kg m}^{-3}$  à  $0^\circ\text{C}$ ) est environ sept fois plus faible que celle du gaz naturel ( $0,6512 \text{ kg m}^{-3}$  à  $0^\circ\text{C}$ ) et constitue le principal frein à son utilisation à grande échelle. Le stockage de l'hydrogène pour son utilisation dans des environnements et à des échelles variés est donc la barrière technologique pour le développement d'une économie de l'hydrogène. C'est le dernier rempart qui nous entrave de l'exploitation tous azimuts de l'hydrogène : le verrou du stockage reste à débloquer.



# **Première partie**

## **État de l'art**



# Introduction

Cette partie est consacrée aux technologies de stockage de l'hydrogène. Elle présente, dans une première section, une vue d'ensemble générale des méthodes connues pour le stockage d'hydrogène et discute des avantages et inconvénients de chacune, avec une attention particulière sur les hydrures métalliques. La deuxième section passe en revue de manière détaillée les propriétés de l'hydrure de magnésium. Elle est suivie par un compte-rendu exhaustif de l'état de l'art concernant le stockage d'hydrogène par les hydrures métalliques. La quatrième section décrit les propriétés typiques des couches minces, particulièrement celles synthétisables par des systèmes de déposition par ablation laser. L'accent est notamment placé sur les mécanismes de croissance en lien avec les résultats observés. Enfin, la dernière section porte sur l'outil informatique et particulièrement la modélisation basée sur la mécanique quantique pour la recherche de nouveaux matériaux, toujours bien sûr dans l'optique du stockage d'hydrogène. Cette partie est particulièrement orientée vers l'utilisation des matériaux pour une application de stockage d'hydrogène dans des systèmes embarqués (type véhicules), même si des applications alternatives pour le stockage stationnaire ou encore des détecteurs sont aussi présentées quand jugées pertinentes.

## **Stockage d'hydrogène : technologies actuelles et à venir**

Le stockage d'hydrogène est un verrou technique et scientifique pour le développement de la technologie de l'hydrogène. Mais des progrès récents offrent des solutions attractives, même si des travaux sont encore nécessaires dans les applications mobiles pour trouver une bonne adéquation entre les spécifications demandées (tant techniques qu'économiques) et les systèmes de stockage certifiés.

La figure 11 page suivante présente une gamme non exhaustive de divers matériaux pour stocker l'hydrogène. Cette liste donne une idée des quantités d'hydrogène que l'on peut s'attendre à emmagasiner pour les matériaux de stockage les plus

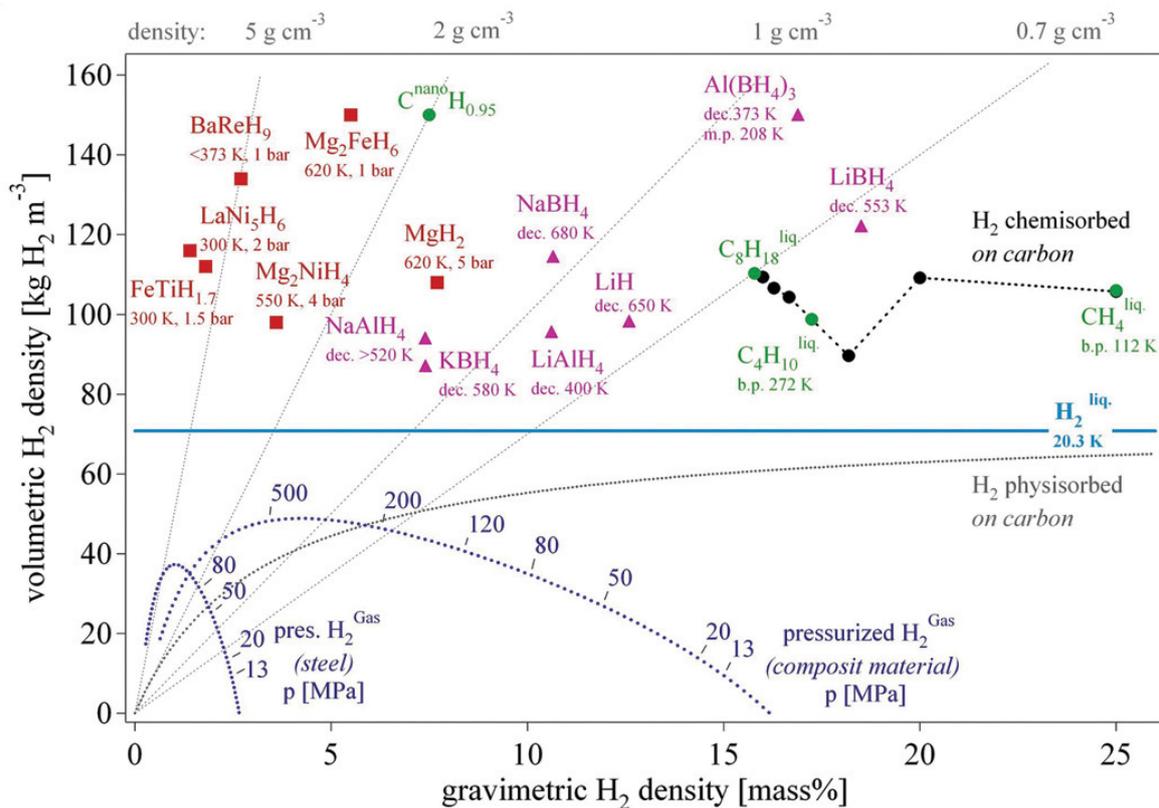


FIGURE 11 – Densité d'énergie volumique et gravimétrique d'une gamme de matériaux de stockage d'hydrogène. Rouge : hydrures métalliques. Violet : hydrures complexes. Vert : hydrures à base de carbone. Les lignes pointillées représentent les densités théoriques pour un gaz comprimé dans un récipient en acier léger ou composite.[10]

connus et envisagés. Au premier regard, on observe que le stockage à l'état gazeux peut atteindre une capacité gravimétrique raisonnable, à l'insu de sa capacité volumique. Les réservoirs composites, grâce aux progrès réalisés, sont maintenant capables de résister jusqu'à 700 bar,<sup>[10,12,13]</sup> rendant ainsi la compression comme un mode de stockage envisagé pour les quelques kilogrammes d'hydrogène nécessaires à certaines applications mobiles. Pour les stockages très importants, la liquéfaction, malgré les contraintes de sa mise en œuvre et son coût élevé, reste la plus adaptée comme le montre son utilisation en aérospatial. Enfin, pour les stockages intermédiaires, une dernière solution est possible : retenir l'hydrogène dans la matière solide soit par piégeage physique soit par combinaison chimique. Comme on peut le voir sur le graphique, le type d'hydrure (regroupés par couleurs) dicte généralement sa capacité d'absorption. Les hydrures métalliques (en rouge) sont les premiers découverts et les plus étudiés, ils disposent d'une très bonne capacité volumique mais la présence d'éléments lourds dans leur composition est au détriment de leur capacité gravimétrique. Le groupe de matériaux violet sont les hydrures complexes, ils peuvent présenter d'excellentes capacités de stockage en volume comme en masse. Néanmoins, leur réversibilité est mauvaise voire nulle et ne sont donc pas exploitables actuellement pour des applications mobiles. Enfin, les composés colorés en vert sont des matériaux carbonés, ils sont présents à titre indicatif puisque leur combustion produit du dioxyde de carbone, ce que l'on souhaite éviter. Ce schéma n'est malgré tout qu'un aperçu (la partie visible de l'iceberg) des exigences nécessaires pour qu'un matériau réponde à tous les facteurs indispensables pour atteindre cette transition vers une économie de l'hydrogène. Il faut, par exemple, également prendre en compte les conditions de réaction nécessaires pour la réversibilité, le coût de production, d'utilisation, la durée de vie, la toxicité, etc. Le Department Of Energy des États Unis d'Amérique (DOE) propose, depuis déjà quelques années, une liste de critères techniques à remplir pour imaginer une exploitation à l'échelle industrielle d'un système de réservoir d'hydrogène pour véhicules. Au regard de toutes ces cibles à atteindre, on comprend bien pourquoi les constructeurs automobiles se tournent actuellement vers le stockage de l'hydrogène à l'état gazeux : ce dernier est encore celui qui satisfait une majeure partie de ces facteurs. Cependant, l'étude des hydrures métalliques et matériaux similaires montre qu'il y a clairement un potentiel pour ces composés. Ils pourraient, à l'avenir, représenter une meilleure solution que les réservoirs d'hydrogène sous pression.

Technical System Targets: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles <sup>a</sup> (updated May 2017)				
Storage Parameter	Units	2020	2025	Ultimate
<b>System Gravimetric Capacity:</b> Usable, specific-energy from H <sub>2</sub> (net useful energy/max system mass) <sup>b</sup>	kWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg system)	1.5 (0.045)	1.8 (0.055)	2.2 (0.065)
<b>System Volumetric Capacity:</b> Usable energy density from H <sub>2</sub> (net useful energy/max system volume) <sup>b</sup>	kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L system)	1.0 (0.030)	1.3 (0.040)	1.7 (0.050)
<b>Storage System Cost :</b>  • Fuel cost <sup>c</sup>	\$/kWh net (\$/kg H <sub>2</sub> ) \$/gge at pump	10 333 4	9 300 4	8 266 4
<b>Durability/Operability:</b> • Operating ambient temperature <sup>d</sup> • Min/max delivery temperature • Operational cycle life (1/4 tank to full) • Min delivery pressure from storage system • Max delivery pressure from storage system • Onboard Efficiency <sup>e</sup> • "Well" to Powerplant Efficiency <sup>f</sup>	°C °C Cycles bar (abs) bar (abs) % %	-40/60 (sun) -40/85 1500 5 12 90 60	-40/60 (sun) -40/85 1500 5 12 90 60	-40/60 (sun) -40/85 1500 5 12 90 60
<b>Charging / Discharging Rates:</b> • System fill time <sup>g</sup> • Minimum full flow rate (e.g., 1.6 g/s target for 80kW rated fuel cell power) • Average flow rate • Start time to full flow (20°C) • Start time to full flow (-20°C) • Transient response at operating temperature 10%–90% and 90%–0% (based on full flow rate)	min (g/s)/kW (g/s)/kW s s s	3-5 0.02 0.004 5 15 0.75	3-5 0.02 0.004 5 15 0.75	3-5 0.02 0.004 5 15 0.75
Fuel Quality (H <sub>2</sub> from storage) <sup>h</sup> :	% H <sub>2</sub>	Meet or exceed SAE J2719		
<b>Dormancy:</b> <sup>i</sup> • Dormancy time target (minimum until first release from initial 95% usable capacity) • Boil-off loss target (max reduction from initial 95% usable capacity after 30 days)	Days %	7 10	10 10	14 10
<b>Environmental Health &amp; Safety:</b> • Permeation & leakage <sup>j</sup> • Toxicity • Safety	- - -	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Meet or exceed SAE J2579 for system safety</li> <li>• Meet or exceed applicable standards</li> <li>• Conduct and evaluate failure analysis</li> </ul>		

Useful constants: 0.2778 kWh/MJ; Lower heating value for H<sub>2</sub> is 33.3 kWh/kg H<sub>2</sub>; 1 kg H<sub>2</sub> ≈ 1 gal gasoline equivalent (gge) on energy basis.

FIGURE 12 – Les cibles du DOE pour intégrer un système de stockage d'hydrogène dans un véhicule léger à pile à combustible.<sup>[11]</sup>

## Stockage sous forme de gaz

Le stockage sous forme comprimé des gaz usuels dans l'industrie (azote, argon, helium...) est une pratique répandue depuis de nombreuses années. L'utilisation du méthane sous forme de gaz comprimé pour des véhicules automobiles a surtout concerné des utilitaires ou poids lourds ; il existe de nombreux fabricants de réservoirs "Haute Pression" qui travaillent selon des normes nationales et internationales bien établies. Le stockage de l'hydrogène est techniquement plus difficile et plus coûteux du fait de sa très faible masse molaire (c'est l'élément le plus léger de la classification périodique) et de sa très basse température de liquéfaction ( $-252\text{ °C}$ ), tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile. Si l'état liquide s'impose indiscutablement quand le besoin se chiffre en tonnes, voire en dizaines de tonnes, le stockage à l'état gazeux sous pression présente de nombreux avantages quand les quantités mises en jeu ne dépassent pas quelques kilogrammes. C'est le cas, en particulier, des véhicules équipés d'une pile à combustible qui viseraient une autonomie de l'ordre de quelques centaines de kilomètres, pour des usages essentiellement urbains par exemple.

Le stockage et la distribution d'hydrogène sous pression sont cependant une pratique courante,<sup>[12,13]</sup> depuis de très nombreuses années, avec des bouteilles cylindriques, en acier, gonflées à 20 ou 25 MPa. L'inconvénient de ce mode de stockage est le poids qui résulte de l'utilisation d'aciers à bas niveaux de contraintes pour éviter les problèmes de fragilisation par l'hydrogène. Auquel s'ajoute l'encombrement de ces bouteilles puisque la masse atomique de l'hydrogène est extrêmement faible : on stocke seulement  $14\text{ kg m}^{-3}$  à 20 MPa et à  $21\text{ °C}$  contre  $100\text{ kg m}^{-3}$  pour le méthane ! Un gaz parfait satisfait la loi de Mariotte :

$$pV = nRT \quad (1)$$

où  $p$  correspond à la pression en Pascal,  $V$  est le volume en mètre cube,  $n$  le nombre de moles,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température. Dans la réalité, les gaz sont plus compressibles que ne l'indique la Loi de Mariotte (1), à l'inverse malheureusement de l'hydrogène : pour réduire le volume d'un facteur 16, il faut augmenter la pression de 1 à 16,2 atmosphères (au lieu de 15,8 par exemple pour l'air). Pour un volume donné, l'écart avec la loi de Mariotte croît avec la pression : cela explique qu'il y a un optimum (technologie – coût) de pression au-delà duquel il n'est pas intéressant de comprimer le gaz. Cet optimum se situe autour de 700 bar

pour l'hydrogène, ce qui explique le choix qui a été retenu pour les récents réservoirs destinés aux véhicules. Est ensuite présent le problème du poids des réservoirs, et c'est ici que se concentre la majorité des travaux de recherche et développement. Mais la situation a déjà radicalement changé avec l'apparition, il y a quelques années, de la technologie des réservoirs composites. Leur principe de base est de séparer les deux fonctions essentielles que sont l'étanchéité et la tenue mécanique pour les gérer l'une indépendamment de l'autre. Dans ce type de réservoir, on associe une vessie en résine (thermodurcissable ou thermoplastique) à une structure de renforcement constituée de fibres (verre, aramide, carbone) permettant de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse et en évitant les risques de rupture explosive en cas d'agressions externes sévères. C'est ainsi que la pression de 70 MPa (ou 700 bar) est pratiquement devenue le standard actuel. Pour terminer, le dernier obstacle à la pleine utilisation de l'hydrogène comprimé concerne les normes de sécurité de ces dispositifs. La sûreté des dispositifs de stockage a fait l'objet de nombreux développements dans divers pays mais aucun "standard" n'a encore été établi. Les normes qui seront finalement imposées pèseront fortement sur les coûts de développement, de fabrication et d'usage des réservoirs. Elles peuvent aussi avoir un impact sur l'avenir de la filière "Haute Pression" par rapport à la filière hydrogène liquide. Disposer d'un Standard International qui précise les règles à respecter pour la conception, la fabrication, les essais et l'utilisation des réservoirs d'hydrogène à haute pression ne pourra que favoriser le développement de la filière hydrogène en précisant les règles du jeu pour tout le monde. Actuellement, un projet de l'ISO TC 197 «technologies de l'hydrogène» qui est chargé de la normalisation des systèmes à base d'hydrogène, travaille à ce projet.

## **Stockage sous forme liquide**

La seule réelle application actuelle de l'hydrogène liquide pour des systèmes embarqués concerne les programmes spatiaux.<sup>[14]</sup> L'hydrogène y a été choisi comme carburant de choix depuis les années 1960, et sa consommation dans ce domaine représente près de 20 % de la production mondiale d'hydrogène liquide. En effet, dans ce secteur où le coût n'est pas un frein et où des quantités importantes sont nécessaires, l'hydrogène liquide est un carburant intéressant. Car l'hydrogène à l'état liquide est alors près de 800 fois plus dense que le gaz, d'où, à priori, l'intérêt évident que présente cette forme pour le stocker et le transporter, mais un certain niveau de

technologie cryogénique est à mettre en œuvre que ce soit pour le liquéfier ou pour le conserver à l'état liquide.

L'hydrogène, maintenu à la pression atmosphérique, devient liquide à 20,3 K soit  $-252,8\text{ °C}$ . L'énergie nécessaire pour atteindre cet état est deux à dix fois plus importante que pour le gaz comprimé (qui est déjà de  $22\text{ MJ kg}^{-1}$  pour de l'hydrogène comprimé à 70 MPa), selon qu'elle est effectuée en grande ou en petite quantité. La conséquence est, dans les deux cas, un surcoût significatif à la production. Les cryostats nécessaires à la conservation de l'hydrogène liquide demandent également une certaine technologie : à la température de l'hydrogène liquide (en dessous de  $-240\text{ °C}$ ), nombre de matériaux ont atteint leur température de transition ductile-fragile, et la conception de ces cryostats est donc délicate. L'isolation thermique de ces récipients, aussi bonne soit-elle, n'est pas totale avec pour conséquence une légère ébullition de l'hydrogène due aux faibles mais inévitables apports de chaleur. Un cryostat n'est donc pas étanche afin de permettre un dégagement permanent d'hydrogène gazeux et d'éviter ainsi un accroissement excessif de la pression. Cette évaporation permanente, qui correspond à une perte en poids de 0,5 à 1 % par jour selon les technologies mises en œuvre, est l'un des inconvénients majeurs du stockage de l'hydrogène sous sa forme liquide. Sans compter les risques de sécurité que cela engendre dans le cas de l'application à l'automobile.

Liquide ou à haute pression, les deux modes de stockage exigent donc un certain degré de technologie et il est difficile d'établir une hiérarchie de leur sécurité car l'un et l'autre présentent des risques et exigent des protocoles de sécurité rigoureux.

## **Stockage à l'état solide**

### **Physisorption**

Également appelée adsorption, il s'agit de l'augmentation de la densité d'un gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires (les forces de Van der Waals). Cette adsorption augmente, bien entendu, avec la pression du gaz et, comme il s'agit d'interaction de faible énergie entre les molécules de gaz et la surface, elle est d'autant plus importante que la température est basse et que la surface d'interaction avec le solide est grande. Étant purement physique, la physisorption est parfaitement réversible : elle diminue lorsqu'on abaisse la pression ou que la température augmente. Un solide développant une grande surface d'interaction est donc indispensable, et les candidats actuels (charbons actifs, structures de zéolithes et Metal

Organic Framework (ou en français, réseau métallo-organique) (MOF)) disposent de surfaces spécifiques dépassant  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ils atteignent alors des capacités d'adsorption très respectables de l'ordre de 6 à 8 %... à condition de travailler à basse température (généralement autour de la température de l'azote liquide,  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Il est donc à nouveau question d'y adjoindre une technologie cryogénique et on retrouve une problématique similaire à celle de l'hydrogène liquide. Autrement, la capacité est de l'ordre de 0,6 % massique à température ambiante,<sup>[10]</sup> et c'est une quantité trop faible pour une application pratique. Ce domaine de recherche se prête aux simulations numériques et à la modélisation.<sup>[15,16]</sup> Comme nous le verrons par la suite, l'outil informatique couplé aux principes physiques et chimiques permet de modéliser de nouveaux matériaux (notamment les composés poreux énoncés précédemment). Il est ainsi possible d'estimer les capacités d'adsorption suivant les conditions de température et de pression, voire même les propriétés thermodynamiques de solides poreux avant même d'en avoir effectué leur synthèse. C'est également un outil permettant de comprendre les phénomènes et interactions qui entrent en jeu. La dynamique moléculaire notamment, indique également à quel moment, à quel endroit, se situent les points forts et les points faibles de ces nouvelles structures. Avec les modèles utilisés en chimie quantique, couplés aux avancés en matière de performances informatiques, la modélisation peut jouer aujourd'hui le rôle d'un microscope. Elle permet d'observer et d'analyser des phénomènes qui se produisent à l'échelle subatomique, quasiment inaccessibles physiquement. Mieux encore, elle peut décrire des situations se déroulant dans des laps de temps impossibles à étudier expérimentalement. Dans la physisorption comme dans le chapitre suivant sur l'absorption chimique, ce sont ces phénomènes et ces propriétés qui sont prédominants et que la recherche tente d'appréhender et d'exalter. La simulation numérique est donc un formidable outil pour imaginer et concevoir les matériaux du futur.

### Stockage par absorption

**Les hydrures complexes** Les hydrures complexes sont un type d'hydrures métalliques faisant intervenir des complexes métalliques à partir des éléments du groupe I, II et III. Ces groupes sont particulièrement intéressants par leur faible masse atomique autant que par leur importante capacité à stocker l'hydrogène.<sup>[17-19]</sup> Durant le processus d'absorption, il y a formation de composés covalents (et non ioniques comme nous verrons dans le chapitre suivant). Lors de la désorption, l'hydrogène

s'échappe par le biais d'une série de décomposition. Il y a donc souvent une grande différence entre la capacité de stockage attendue et effective. Ce sont les complexes du groupes III, principalement les alanates et les borohydrures qui sont actuellement sur le devant de la scène car ils sont capables de former quatre liaisons avec l'hydrogène. Ainsi, pour le borohydrure de lithium par exemple, on atteint un très intéressant taux d'hydrogène de 18 % en masse. Seulement ces hydrures complexes sont très stables et ont donc des températures de décomposition élevées. Des avancées importantes concernant ce point ont ainsi permis via la coordination de différents hydrures et l'utilisation de catalyseurs, de diminuer considérablement cette température.

Mais le principal inconvénient est la réversibilité : en effet, lors de leur décomposition, les hydrures complexes forment des éléments hautement stables (le bore, l'aluminium...). La ré-hydrogénation nécessite donc des conditions très sévères (autour de 400 °C et 800 bar d'hydrogène en général) qui ne sont pas envisageables dans le cas d'applications embarquées. Une multitude de combinaisons et de modifications des hydrures complexes connues est possible : la substitution du contre-ion par un mélange de différents cations, l'association de différents complexes, la présence d'anions pour éviter la formation des éléments stables ou encore l'utilisation des décompositions intermédiaires. Ce type de réaction offre donc une foule de possibilités afin d'adapter les propriétés de stockage de l'hydrogène. Les hydrures complexes sont une classe de matériaux excitante par les évolutions possibles et font l'oeuvre d'intensive recherches actuellement. Le chemin à parcourir pour une application industrielle semble encore bien long, mais il n'y a aucun doute que s'il est atteint, les hydrures complexes fourniront une solution optimale au stockage embarqué d'hydrogène.

**Les hydrures métalliques (avantages et limitations)** Les hydrures métalliques "conventionnels", contrairement à ceux du paragraphe précédent, forment un solide à caractère ionique avec l'atome d'hydrogène. Ce dernier est alors chargé négativement et c'est d'ailleurs de ce type de composé que vient le terme hydrure. Il s'agit d'une classe de matériaux connue depuis longtemps pour le stockage d'hydrogène. De nombreux métaux peuvent absorber l'hydrogène en plaçant ce petit atome dans les sites interstitiels de leur maille cristalline.

D'un point de vue réactionnel, l'absorption de l'hydrogène dans un métal se fait en plusieurs étapes,<sup>[20]</sup> qui sont généralement décrites par le schéma 13 page suivante.

Dans un premier temps, il y a une accroche de la molécule d'hydrogène à la

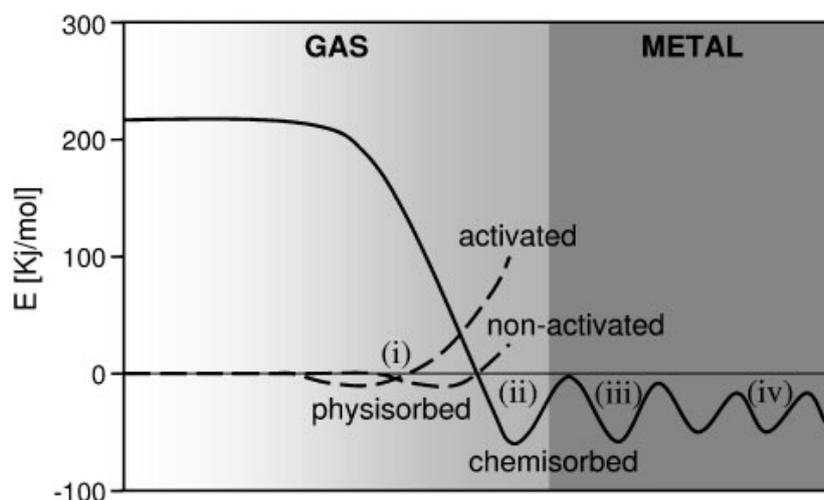


FIGURE 13 – Courbe d'énergie potentielle d'un potentiel de type Lennard-Jones pour la liaison de l'hydrogène à un métal indiquant : (i) la physisorption pour les processus activés et non activés ; (ii) la dissociation et la chimisorption à la surface ; (iii) la pénétration en surface et la diffusion dans les sites subsurfaciques et (iv) la diffusion dans le métal.<sup>[20]</sup>

surface du métal sans formation de liaison chimique (l'adsorption ou physisorption vue précédemment). Cette adsorption se caractérise par un processus réversible qui dépend fortement de la température et de la pression d'hydrogène. Et si ces conditions de température et de pression sont suffisantes, alors l'hydrogène va se dissocier à la surface du métal puis être chimisorbé dans celui-ci. Les chimisorptions sont généralement réversibles néanmoins cette réaction chimique est en faveur de la formation de l'hydrure métallique. Par ailleurs, des changements significatifs ont lieu quant à l'arrangement des atomes métalliques, la distance entre les atomes, la densité électronique... La compréhension de ces interactions est primordiale pour appréhender le processus d'absorption. Malheureusement, l'étude de l'interaction entre l'hydrogène et le métal dans l'hydrure n'est pas aisée et le chemin réactionnel de l'absorption de l'hydrogène à la surface jusqu'à son insertion atomique dans le métal n'est pas encore bien compris.

Après la dissociation des molécules d'hydrogène à la surface, les atomes d'hydrogène diffusent à travers les sites subsurfaciques. Ces sites ont des réactivités qui peuvent être fort différentes des sites du composé massique ("bulk" en anglais) en termes de concentration en hydrogène et d'énergie d'association. C'est le cas bien connu du palladium : dans sa région sous la surface, la concentration d'hydrogène augmente localement et elle est caractérisée par une énergie d'association bien

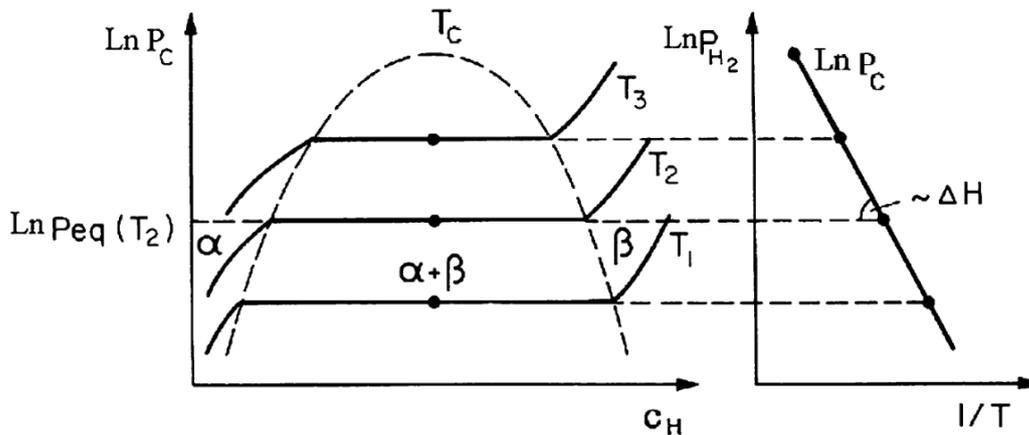


FIGURE 14 – diagramme d’isotherme de composition sous pression (PCI), cas idéal d’un hydrure métallique arbitraire (à gauche) et graphique de van’t Hoff correspondant (à droite) permettant d’extraire la chaleur de formation de l’hydrure.<sup>[22]</sup>

plus faible que dans le matériau. C’est ainsi que le palladium est reconnu pour son exceptionnel effet catalytique envers l’hydrogène.<sup>[21]</sup>

Après cette diffusion sous la surface, l’hydrogène doit s’insérer plus profondément dans le métal. Généralement, à faible concentration, les atomes d’hydrogène diffusent et s’installent dans les sites interstitiels conduisant à une solution solide dans laquelle le paramètre de maille subit une expansion proportionnelle à la concentration d’hydrogène. Quand la concentration est plus importante, l’expansion de la maille induit un stress suffisant dans le matériau pour causer la nucléation d’une nouvelle phase cristalline. Cette nouvelle phase est habituellement caractérisée par une large augmentation de volume (autour de 30 %) ainsi qu’un changement drastique des propriétés électroniques et physiques du matériau.

D’un point de vue thermodynamique, le processus d’hydrogénation est usuellement étudié via un diagramme représentant le logarithme de la pression en fonction de la concentration en hydrogène, à température constante (appelé diagramme Pressure Composition Isotherm (PCI), figure 14). L’hydrogénation respectant la loi de Van’t Hoff (2), le diagramme se présente donc en trois parties distinctes : une première région correspondant à la solution solide, une seconde formant un palier de pression et indiquant le changement de phase métal-hydrure métallique, et enfin la région de saturation.

C’est plus exactement cette deuxième région qui satisfait l’équation de Van’t

Hoff<sup>[23]</sup> :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\Delta H$  est l'enthalpie de formation de l'hydrure et  $\Delta S$  est la différence d'entropie entre l'hydrogène à l'état gazeux et l'hydrogène inséré dans l'hydrure métallique. Ainsi, en étudiant le processus d'hydrogénation à plusieurs températures, il est possible de tracer la droite de Van't Hoff (soit le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température) et donc d'obtenir les valeurs thermodynamiques enthalpie et entropie. De cette équation de Van't Hoff (2), on peut donc calculer les données thermodynamiques de l'hydrure métallique idéal pour le stockage d'hydrogène. Ainsi, en considérant, comme suggéré précédemment (voir figure 12 page 20), un système idéal qui opérerait à une température de 20 °C et une pression de 1 bar, cela correspondrait à un hydrure métallique avec une enthalpie de formation de  $-38,3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$  (le terme d'entropie est considérée similaire pour tous métaux,<sup>[10]</sup> étant donné que sa composante significative provient de la transition du dihydrogène moléculaire à l'hydrogène atomique et il est approximé, pour la plupart des systèmes métal-hydrure, à l'entropie standard de l'hydrogène :  $-130,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{H}_2$ ). De façon plus réaliste, on peut imaginer que les limites d'utilisation d'un moyen de stockage atteignent 200 °C et 5 bar ; conduisant dans ce cas à une enthalpie de formation de  $-55 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ . Voici donc un excellent critère de sélection dans la recherche fondamentale de nouveaux hydrures métalliques : nous disposons d'un intervalle bien défini pour une grandeur physique accessible par les calculs théoriques. Cela peut, en conséquence, représenter l'objectif de la première étape dans la modélisation théorique de nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène. Si ce critère est validé, ce seront ensuite les autres propriétés (cinétique, capacité massique...) qui seront à considérer. La variation de l'enthalpie selon la proportion d'hydrogène introduit dans l'hydrure métallique peut être quantifié<sup>[24]</sup> via des relations thermodynamiques. Ainsi l'expansion du volume causée par l'addition des atomes d'hydrogène peut être directement reliée au changement d'enthalpie. D'un point de vue expérimental, cette fois-ci, cette propriété peut être mise à profit dans le cas de films minces. En effet, pour des composés à l'état de poudres, il n'y aucune restriction de dilatation. Par contre, avec des films minces, l'expansion peut être contrainte (à minima dans le plan du substrat) et cela influe donc positivement sur la variation de l'enthalpie. Cette relation justifie également l'utilisation d'alliage dans la recherche de nouveaux matériaux : les composés intermétalliques permettent de

jouer sur la taille des sites disponibles pour l'insertion d'hydrogène et ainsi de limiter l'expansion en volume, c'est-à-dire de limiter le changement de l'enthalpie. Même si une relation empirique a pu être établie dans le cas d'alliage de type  $AB_2$  et  $AB_5$  (avec A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition),<sup>[25]</sup> cette approche n'est pas aussi évidente avec le magnésium. En effet, ce dernier présente, avec l'hydrogène, des liaisons partiellement covalentes et les alliages n'entraînent pas, en général, des changements aussi directs dans l'enthalpie de formation (ce que nous verrons dans les chapitres suivants).

Pour conclure ce chapitre, notons un aspect pratique qu'il convient de considérer lors de l'élaboration de système de stockage solide de l'hydrogène : la chaleur d'absorption. En effet, si la désorption de l'hydrogène nécessite un apport d'énergie, le remplissage du réservoir (l'absorption de l'hydrogène gazeux) s'accompagne d'un dégagement de chaleur non négligeable. Or cela engendre des contraintes additionnelles dans la construction du système et affecte les performances finales en terme de masse et de volume. Cette thèse porte sur la recherche fondamentale de matériaux pour le stockage d'hydrogène et non sur la conception du réservoir final. Néanmoins, on aperçoit ici une autre motivation à la recherche de composés avec une enthalpie de formation minimisée puisqu'ils peuvent, en plus, éviter des contraintes d'élaboration qui influent lourdement sur l'efficacité du système.

## Les propriétés de stockage du magnésium

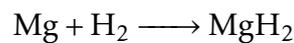
### Vue d'ensemble

Le magnésium (de numéro atomique 12, de symbole Mg) appartient au groupe 2 de la classification périodique (bloc s), c'est un métal alcalino-terreux qui a la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Il se trouve dans la nature avec un état d'oxydation +II de manière très abondante, autant sur Terre qu'ailleurs (il serait le neuvième élément le plus abondant de l'univers<sup>[26]</sup>). Usuellement, il cristallise dans un empilement hexagonal compact<sup>[27]</sup> (groupe d'espace :  $P6_3/mmc$ , numéro 194) avec les paramètres de maille  $a = 3,209 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,211 \text{ \AA}$ . Contraint sous une pression très importante de 58 GPa, cette structure subit une transition de phase vers un système cubique à face centrée (groupe d'espace :  $Im\bar{3}m$ , numéro 229) avec le paramètre de maille  $a = 2,953 \text{ \AA}$ .<sup>[28]</sup>

Le magnésium est, depuis longtemps, considéré comme un candidat prometteur

pour le stockage d'hydrogène.<sup>[17-19]</sup> Il dispose d'une capacité d'absorption de 7,6 % en masse d'hydrogène et d'une excellente capacité en volume d'environ 110 kg d'hydrogène par mètre cube. Le magnésium est un élément abondant sur Terre et d'un faible coût. Les principaux inconvénients sont la température élevée nécessaire à la déshydrogénation, la cinétique lente et la réactivité importante avec l'oxygène. C'est principalement la réduction de la température d'utilisation, trop importante pour les applications souhaitées, qui a fait l'objet de recherches intensives.

La formation de l'hydrure de magnésium est une réaction réversible d'une seule étape :



L'absorption d'hydrogène entraîne une modification structurale et l'hydrure de magnésium  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> cristallise avec une structure type rutile (c'est-à-dire quadratique), contrairement aux hydrures d'alcalino-terreux qui ont une structure de type cotunnite. D'un point de vue structural, l'hydrure  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> est très proche d'une phase méta-stable  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> orthorhombique (ces deux phases ont d'ailleurs tous deux six atomes d'hydrogène en proches voisins du magnésium). Suivant les conditions de synthèse, l'hydrure de magnésium peut donc facilement changer d'un polymorphe à l'autre et ces deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  co-existent jusqu'à des pressions approchant les 10 GPa sans qu'une conversion complète n'ait lieu.<sup>[29]</sup> L'insertion d'hydrogène s'accompagne également d'une forte augmentation du volume de la maille (environ 25 %), effet défavorable sur lequel nous reviendrons par la suite. Notons qu'il existe aussi d'autres phases obtenables à haute pression<sup>[30,31]</sup> : une première structure type ZrO<sub>2</sub> (orthorhombique) qui apparaît à partir de 9 GPa puis se transforme en une seconde phase orthorhombique (de type cotunnite) au dessus de 17 GPa. Il a également été rencontré une structure méta-stable fluorite  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> (cubique à faces centrées) à haute température et haute pression.

À cause des interactions attractives à courte portée (identifiées entre les atomes interstitiels d'hydrogène dans le nickel<sup>[32]</sup>), la concentration en hydrogène est plus importante dans les régions contraintes en espace. D'ailleurs, en écartant les déformations liées à la pression, la transition entre les structures  $\alpha$  et  $\beta$  correspond aux déplacements de l'hydrogène des sites triangulaires plans vers les positions interstitielles octaédriques où ils sont un peu plus éloignés du magnésium. Cette transition ne relève donc pas d'un important changement structural et pourtant la phase  $\beta$  est méta-stable, même à haute pression. Cela montre bien que la distance hydrogène-

TABLEAU 1 – Paramètres structuraux des différentes phases de l'hydrure de magnésium.<sup>[29,30]</sup>

Phase	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Nombre d'unité Z par maille
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
$\alpha$ – MgH <sub>2</sub>	Quadratique	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> (136)	4,5147	4,5147	3,0193	2
$\gamma$ – MgH <sub>2</sub>	Orthorombique	<i>Pbcn</i> (60)	4,5139	5,4391	4,9406	4
HP1 – MgH <sub>2</sub>	Orthorombique	<i>Pbc2<sub>1</sub></i> (29)	4,3966	4,6965	4,4118	4
HP2 – MgH <sub>2</sub>	Orthorombique	<i>Pnma</i> (62)	4,9536	2,9453	5,6677	4
$\beta$ – MgH <sub>2</sub>	Cubique	<i>Pa<math>\bar{3}</math></i> (205)	4,6655	4,6655	4,6655	4

métal est cruciale pour les propriétés des hydrures. On considère que l'enthalpie de formation de l'hydrure est d'approximativement  $-75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ . Cela signifie qu'en théorie, le magnésium absorbe l'hydrogène spontanément à température ambiante ; et qu'il le relargue autour de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  à une pression d'équilibre de dihydrogène de 1 bar. Cependant, comme expliqué précédemment, la molécule d'hydrogène doit se dissocier (ou se recombiner) à la surface du matériau. Or le magnésium n'a pas du tout une bonne aptitude à cette absorption (ou désorption) du fait d'orbitales *d* très hautes en énergie.<sup>[33]</sup> En ajoutant à cela le fait que l'hydrogénation se fait via un mécanisme de diffusion à l'état solide, on obtient donc une cinétique de réaction extrêmement lente. Voilà pourquoi, dans la pratique, les températures et pressions mises en jeu sont beaucoup plus importantes qu'en théorie.

## Optimisation du stockage par le magnésium

### Taille et structure des particules

Il s'agit de paramètres capitaux pour l'exploitation du magnésium. Ce dernier est un excellent matériau pour stocker l'hydrogène, seulement sa cinétique d'absorption/désorption est très lente. Il n'est pas souhaitable, pour une utilisation mobile et sûre, d'augmenter la température et la pression pour améliorer cette cinétique. Par contre, jouer sur la microstructure du magnésium lors de son élaboration est un bon moyen pour accélérer l'absorption d'hydrogène mais également pour modifier l'énergie d'activation de formation de l'hydrure. Ainsi, la présence de particules de tailles

crystallites, de mélanges de phases amorphe/cristalline, d'orientations préférentielles, de défauts de surface ou de contraintes sont autant de caractères ou d'attributs qui permettent d'accroître les propriétés d'absorption. A l'état massif, le magnésium nécessite une température de 623 K (soit 350 °C) et une pression d'hydrogène de 10 bar pour atteindre sa capacité de stockage maximum de 7,6 % en masse dans un temps qui avoisine la vingtaine d'heures.<sup>[34]</sup>

À titre de comparaison, des particules de magnésium préparées par broyage mécanique avec une taille submicrométrique absorbent leur taux maximum d'hydrogène en seulement quelques minutes (à 300 °C et 8 bar d'hydrogène) et le relarguent également en quelques dizaines de minutes.<sup>[35]</sup> Une explication partielle vient évidemment de l'augmentation de la surface qui conduit donc à un accroissement de l'énergie de surface.<sup>[36]</sup> Ce facteur additionnel de surface induit notamment une nouvelle écriture de l'équation de Van't Hoff dans le cas de la désorption ; une partie de l'énergie de formation sera transférée en excès d'énergie de surface, ce qui diminuera l'enthalpie. Il y a également à prendre en compte la microstructure du matériau : la présence plus importante de joints de grains et de défauts permet une diffusion plus rapide de l'hydrogène qu'à travers un réseau cristallin impeccable.

Mais concernant la réduction de la taille des particules à l'échelle nanométrique, le débat est toujours en cours<sup>[37]</sup> : il semblerait qu'il y ait une taille minimale à ne pas dépasser au risque de voir se dégrader les propriétés thermodynamiques. Zhao-Karger et al.<sup>[38]</sup> ont mesuré expérimentalement une réduction de l'énergie d'hydrogénation avec la diminution de la taille des cristallites, mais moins importante que leurs attentes par rapport aux prédictions théoriques. A contrario, Buckley et al.<sup>[39]</sup> ont montré par des calculs *ab initio* que pour des clusters de 64 entités  $\text{MgH}_2$  ou moins, la température de désorption était alors plus importante que pour l'hydrure de magnésium massif. Enfin, l'utilisation d'additifs ou de catalyseurs peut aussi influencer la taille des grains et particules. Suivant la méthode de préparation, leur dispersion dans une matrice à base de magnésium peut agir sur la nucléation et donc sur la taille et la microstructure du matériau. Mais il est alors difficile de distinguer le phénomène catalytique de l'additif des effets de taille.

Malgré ces améliorations liées à la taille et la structure lors de l'élaboration des matériaux à base de magnésium, le problème de la large variation en volume ne permet pas de pérenniser ces avantages. En effet, l'absorption d'hydrogène et la formation de l'hydrure de magnésium s'accompagnent d'une expansion en volume de plus de 30 % ; et inversement lors de la déshydrogénation. Il se produit donc de

sévères déformations au niveau de la taille et de la microstructure de départ. Ainsi, après quelques cycles d'absorption/désorption, les matériaux perdent les qualités liées à leur conception. Une solution possible à ce problème serait de modifier la structure de départ et/ou de l'hydrure afin de ne pas avoir une telle variation de volume. Cela est réalisable via l'utilisation d'alliages à base de magnésium par exemple, seulement des changements thermodynamiques seront également engendrés, ce que nous verrons dans le chapitre concerné.

### **Catalyse**

De très nombreuses tentatives pour améliorer la cinétique de surface ont été entreprises.<sup>[36,37,40]</sup> Ainsi il est reporté un très grand nombre d'additifs qui permettent d'abaisser la température d'absorption et/ou de désorption ainsi que d'accélérer ces processus. Leur rôle consiste principalement à faciliter la dissociation de l'hydrogène à la surface et à protéger le magnésium d'une éventuelle oxydation. Dans ce domaine, le palladium est reconnu pour être le catalyseur de référence, mais son prix est particulièrement excessif (voire rédhibitoire). Dans le cas de matériaux de taille importante, ces additifs peuvent également permettre de véhiculer l'hydrogène à travers la matrice de magnésium. L'efficacité de ces catalyseurs est surprenante : une étude avec le germanium,<sup>[36]</sup> par exemple, a permis d'abaisser la température de désorption à seulement 50 °C. De manière générale, les mécanismes de base liés à la cinétique d'absorption sont bien appréhendés et les moyens d'accentuer cette cinétique ont été identifiés. Ainsi, d'un point de vue vitesse de réaction, les critères nécessaires à une application concrète sont remplis. On peut néanmoins citer les deux principaux inconvénients de ces additifs : leur coût, généralement très élevé par rapport à celui du magnésium, et leur masse qui impacte fortement la valeur de la capacité de stockage massique finale du matériau.

### **Déstabilisation thermodynamique (alliages avec ou sans formation de phases secondaires)**

Alors que les contraintes cinétiques du magnésium ont été surmontées, les limitations thermodynamiques persistent. La valeur élevée de l'enthalpie de formation de l'hydrure de magnésium induit toujours une température de désorption élevée. Afin de diminuer ces contraintes thermodynamiques, différentes stratégies dans le développement d'alliages à base de magnésium ont été considérées. L'objectif étant

d'avoir l'écart minimum entre l'énergie du matériau avec et sans hydrogène, et donc l'enthalpie de formation de l'hydrure la plus faible (bien sûr tout en conservant le caractère direct de l'hydrogénation). Il peut alors s'agir d'alliages plus stables que le magnésium seul, d'hydrures moins stables que l'hydrure de magnésium ou d'un mélange des deux.

Parmi les alliages à base de magnésium, deux cas sont possibles : lors de l'hydrogénation, soit ils forment un hydrure ternaire (et conservent leur composition), soit ils forment  $\text{MgH}_2$  et l'élément allié au magnésium précipite dans sa forme élémentaire. Dans ce dernier cas, le problème de la réversibilité est à considérer.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  est l'exemple le plus connu du premier cas,<sup>[41]</sup> il s'hydrogène en  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  et son enthalpie de réaction est de  $-67 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}_2$ , soit une réduction de  $11 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}_2$  par rapport au système  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ . C'est l'exemple idéal de ce que l'on recherche, cependant la capacité massique de  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  n'est que de 3,4 % et la diminution de l'enthalpie de réaction n'est pas suffisante pour obtenir une température de désorption admissible. Malheureusement, il y a peu de systèmes connus similaires à  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  et aucun n'est intéressant.

Concernant les hydrures à base de magnésium, beaucoup d'études ont été menées et nombre de nouveaux hydrures ternaires voire quaternaires ont été découverts.<sup>[35]</sup> On peut citer à titre d'exemples  $\text{Mg}_7\text{TiH}_{12,7}$  ou encore  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , ce dernier ayant d'ailleurs la densité volumique en hydrogène la plus grande connue ( $150 \text{ kg m}^{-3}$ ). Cependant, la demixtion des éléments de l'hydrure lors de la déshydrogénation rend compliqué la cyclabilité. En effet, ces hydrures particuliers étant peu stables, l'hydrogénation des éléments le constituant doit se faire dans des conditions particulières au risque de retomber sur  $\text{MgH}_2$  et d'autres hydrures binaires. Néanmoins, il est à souligner que ces mélanges d'hydrures peuvent avoir des effets synergiques entre eux. C'est une voie de recherche prometteuse et actuelle : les matériaux composites réactifs à bases d'hydrures. Il a été montré que l'hydrure de magnésium  $\text{MgH}_2$  combiné à d'autres hydrures permettait de diminuer les enthalpies de réaction.<sup>[35]</sup> Lors de la désorption de l'hydrogène, il se produit une transformation exothermique entre le magnésium et les composants des autres hydrures qui favorise ainsi la déshydrogénation. C'est particulièrement le cas pour des hydrures composites à base de bore (les borohydrures) comme  $\text{MgH}_2 + \text{NaBH}_4$  qui peuvent s'hydrogéner de manière réversible.

Lors de ces recherches pour modifier les enthalpies de sorption, de nouveaux alliages ainsi que de nouveaux hydrures ont été élaborés par des procédés de synthèse

récents et particuliers.<sup>[42-45]</sup> Notamment l'application de fortes contraintes a permis la formation de phases instables ou métastables dans un système sans contrainte. Ces tensions importantes sont induites par l'utilisation de synthèses sous hautes pressions (de l'ordre du gigaPascal GPa) ou de dépôt en couches minces qui peuvent générer des contraintes biaxiales de l'ordre également du GPa. Même si elles ne sont pas forcément transférables directement vers des matériaux massifs ou des applications à grande échelle, ces nouvelles techniques se sont démontrées comme des outils très utiles pour l'étude et la découverte de nouveaux alliages à base de magnésium.



# Modélisation en chimie quantique

## 1.1 Principe et méthode de calcul

Apparue dans les années 1950 avec le développement de l'informatique, la chimie théorique (aussi appelée chimie numérique) tente de décrire les propriétés chimiques de systèmes (molécules, solides. . .) par un schéma numérique. Elle est à l'époque une science purement théorique qui tente de rationaliser des propriétés chimiques (comme la position et la source des pics spectroscopiques) grâce aux lois de la chimie quantique. Cela implique la résolution de calculs compliqués et il est fait rapidement appel à l'outil informatique. Mais les moyens de calculs sont faibles et la chimie numérique reste longtemps au second plan, du fait de son incapacité à pouvoir résoudre des problèmes, même simples. Grâce aux incroyables progrès technologiques, la chimie numérique a gagné, ces dernières décennies, en popularité et en succès pour se retrouver aujourd'hui sur le devant de la scène. Dorénavant, elle a dépassé le stade de l'interprétation des résultats expérimentaux et les anticipe. Elle peut, par exemple, prédire la possibilité d'existence de systèmes inconnus par des méthodes d'optimisation, ou encore explorer des mécanismes réactionnels à l'aide de dynamique moléculaire. Ce n'est plus une chimie théorique mais un outil "pratique" qui permet de faire des conjectures, d'imaginer des mécanismes et de les valider avant même d'avoir fait l'expérience! Les méthodes dites *ab initio* sont le point de départ de la chimie quantique. Elles permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Ainsi, en décrivant n'importe quel système (molécules, cristal, nanoparticules. . .) avec les équations de la mécanique quantique, la résolution de ces dernières permet de simuler ces systèmes fidèlement. Mais selon

la taille des systèmes que l'on souhaite étudier, divers niveaux d'approximation sont envisageables. De nombreux modèles ont ainsi été conçus, qui permettent de représenter la cohésion entre les atomes. On peut distinguer deux types d'approches :

- soit on considère les interactions en se basant le plus exactement possible sur les principes de la mécanique quantique. Ce sont les méthodes les plus exactes mais sont coûteuses en temps de calcul, appelées méthodes *ab initio* ou premiers principes.
- soit on simplifie certains calculs de mécanique quantique en remplaçant, par exemple, certaines interactions par des potentiels interatomiques établis sur des résultats expérimentaux voire des calculs *ab initio* plus rigoureux. C'est une approche beaucoup moins gourmande en temps de calcul mais qui perd en fiabilité, qu'on appelle les méthodes semi-empiriques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, en anglais « Density Functional Theory » (DFT) est une méthode de calcul quantique appropriée à la modélisation des solides. Apparue au milieu des années 1960, notamment grâce aux contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham,<sup>[46]</sup> son concept a révolutionné l'étude de la matière condensée car elle simplifie de manière extrême les équations de la mécanique quantique et autorise ainsi son application à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Méthode de résolution des équations de Schrödinger en principe de manière exacte, cette théorie fait appel à certaines approximations (notamment les fonctionnelles d'échange et de corrélation) qui lui font perdre son côté purement *ab initio* (ce que nous verrons par la suite). Dans cette thèse, la DFT sera utilisée pour explorer les propriétés à l'état fondamental de nouveaux matériaux.

Cette partie présente, dans un premier temps, les bases et concepts de la chimie quantique qui permettent de modéliser l'énergie d'un système physique par le biais d'équations mathématiques. Ensuite, les méthodes de résolution usuelles de ces équations, notamment la DFT, seront décrites. Enfin, une brève présentation du code de calcul utilisé sera faite afin de bien appréhender les approximations effectuées et les paramètres ajustables "expérimentalement".

### 1.1.1 La chimie quantique, ou comment mathématiser un système physique

Pour pouvoir traiter un système physique réel par le calcul, il est d'abord indispensable de le transcrire sous forme d'équations le représentant le plus fidèlement possible. Dans cette thèse, les systèmes à étudier sont des structures cristallines, c'est-à-dire des empilements particuliers et ordonnés d'atomes, ce qui se résume, grâce aux symétries et à la répétitivité d'un même motif, à l'analyse d'une petite quantité d'atomes (généralement moins d'une centaine). Il est donc ainsi possible de se placer à une échelle de modélisation quantique, c'est-à-dire à un niveau subatomique considérant les électrons et rendant compte des interactions fondamentales. À cette échelle, on parle de modélisation *ab initio*, cela signifie que le système peut être représenté par des calculs reposant uniquement sur des lois physiques établies sans postulat. On part donc des lois de la mécanique quantique, les "premiers principes" qui rendent compte du système avec exactitude.

#### L'équation de Schrödinger

Le coeur de la mécanique quantique est la fameuse équation de Schrödinger, permettant d'obtenir les informations caractérisant un système quantique : la fonction d'onde, le comportement magnétique et surtout l'énergie de l'état fondamental. Notre but ultime est donc de résoudre cette équation de la manière la plus précise possible. Or, hormis pour quelques cas bien précis, cette équation ne peut être résolue de façon exacte. L'écriture la plus générale de l'équation de Schrödinger est du type :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_0 = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.1)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde d'un système et  $\hbar$  la constante de Planck. Dans la plupart des cas généralement étudiés, l'hamiltonien ne contient pas de dépendance explicite du temps. D'autre part,  $\Psi$  dépend à la fois du temps et des autres coordonnées  $\vec{x}$  (de position et de spin). Il est donc judicieux de faire l'hypothèse que  $\Psi$  est le produit d'un facteur dépendant uniquement de  $\vec{x}$  et d'un autre dépendant seulement du temps :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_0(\vec{x}, t) = \hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{x})A(t) \quad (1.2)$$

En insérant cela dans l'équation (1.1),

$$\hat{\mathcal{H}}[\Psi(\vec{x})A(t)] = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x})A(t)}{\partial t} \quad (1.3)$$

et en considérant l'hamiltonien un opérateur linéaire indépendant du temps, on peut développer et obtenir :

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{x})}{\Psi(\vec{x})} = i\hbar \frac{\frac{\partial A(t)}{\partial t}}{A(t)} \quad (1.4)$$

Dans cette équation, le terme de gauche est indépendant du temps, alors que la partie droite ne contient aucune dépendance avec  $\vec{x}$ . Néanmoins, ces deux termes sont égaux quelque soit  $\vec{x}$  et  $t$ , ce qui est possible uniquement si ces termes sont égaux à une même constante que l'on notera  $E$ . On obtient ainsi deux équations, d'une part :

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = E \cdot A(t) \quad (1.5)$$

soit une écriture pour  $A$  du type :

$$A(t) = e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \quad (1.6)$$

et d'autre part :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (1.7)$$

On aboutit ainsi à l'équation de Schrödinger dans son écriture indépendante du temps. C'est donc cette résolution qui nous intéresse, étant donné que l'on étudie des situations stationnaires.

### Principe variationnel

Le principe variationnel est la base même de toutes les méthodes approximatives permettant de résoudre de l'équation de Schrödinger (1.7). Sa résolution exacte n'étant possible, il est nécessaire d'approximer les solutions :

$$\Phi \approx \Psi \quad (1.8)$$

Or, si une solution approchée  $\Phi$  de l'état fondamental d'un système dépend d'un ou plusieurs paramètres ajustables  $\alpha_i$ , alors l'énergie moyenne correspondante  $\langle E \rangle = E(\alpha_i)$  est d'autant plus proche de la valeur exacte  $E$  de l'état fondamental qu'elle sera

faible.

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (1.9)$$

On cherche donc les paramètres  $\alpha_i$  qui minimise l'énergie moyenne :

$$\frac{\partial E(\alpha_i)}{\partial \alpha_i} = 0 \quad (1.10)$$

La valeur minimale de  $E(\alpha_i)$  ainsi obtenue représente la meilleure estimation, par excès, de l'énergie de l'état fondamental telle qu'obtenue avec la fonction d'essai  $\Phi$ , et le succès de cette méthode repose beaucoup sur le choix de cette fonction. L'avantage du principe variationnel est qu'il accepte des fonctions d'essai qui peuvent être très différentes des vraies fonctions d'ondes, à partir du moment où elles reproduisent correctement le comportement attendu. Cette méthode s'adapte facilement aux calculs sur des machines car on peut choisir des fonctions mathématiques qui peuvent aisément être codées dans des algorithmes de calcul, d'où sa popularité actuelle.

### Approximation de Born-Oppenheimer

Dans le cas d'un système d'atomes contenant  $N$  électrons et  $M$  noyaux, l'équation de Schrödinger se note :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.11)$$

où  $\vec{r}_i, \vec{R}_i$  sont les coordonnées de spin et de position des particules (noyaux ou électrons),  $\hat{\mathcal{H}}$  l'hamiltonien non-relativiste qui contient toutes les informations concernant toutes les interactions agissant sur les électrons.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (1.12)$$

où  $\hat{T}$  représente l'opérateur d'énergie cinétique :

$$\hat{T}_i = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \quad (1.13)$$

et  $\hat{V}$  est l'opérateur d'énergie potentielle qui rend compte des interactions électrostatiques entre les charges (nucléons et électrons) :

$$\hat{V}_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.14)$$

Dans l'écriture de l'hamiltonien, à cause du terme d'interaction nucléon-électron  $\hat{V}_{Ne}$ , les mouvements électroniques et nucléaires ne sont pas séparables, c'est-à-dire que, rigoureusement, on ne peut pas écrire la fonction d'onde totale sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde séparées, l'une pour les noyaux, l'autre pour les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer propose cependant une telle forme de produit pour la fonction d'onde totale. Dans cette approximation, on écrit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.15)$$

L'idée physique derrière cette équation est que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, du fait de leur masse extrêmement plus petite. Ainsi pour un ensemble donné de positions des noyaux, les électrons ajustent leurs positions "immédiatement" à cet ensemble pour atteindre l'état fondamental avant même que les noyaux ne puissent se déplacer. L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet donc de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux et d'écrire la fonction d'onde globale (1.15) comme le produit d'une fonction d'onde ionique et d'une fonction d'onde électronique. L'équation de Schrödinger peut ainsi se diviser en deux parties, l'une décrivant les propriétés des noyaux :

$$(\hat{T}_N + V_{NN})\Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \epsilon\Phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (1.16)$$

Et la seconde les propriétés électroniques du système :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.17)$$

En basculant du système international vers le système quantique (en unité atomique), on peut enfin développer et écrire l'hamiltonien électronique :

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_{k,i}^{M,N} \frac{-z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.18)$$

### 1.1.2 Méthodes de résolution

Les méthodes de fonctions d'ondes, telles que les méthodes Hartree-Fock (HF) et les méthodes d'interaction de configurations (CI) tentent de déterminer les fonctions propres  $N$ -électrons de l'équation de Schrödinger (1.17), sous la contrainte de l'antisymétrie et en tenant compte de l'indiscernabilité des électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT prend une approche fondamentalement différente. En DFT, la variable fondamentale n'est plus la fonction d'onde, mais la densité électronique correspondante,  $n(r)$  :

$$n(r) = \sum_{\sigma} d\sigma \int dx_2 \dots \int dx_N |\psi_i(r_{\sigma}, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (1.19)$$

où les intégrales sur  $x_i$  correspondent aux sommes sur les coordonnées de spin  $\sigma_i$  et aux intégrales sur les coordonnées d'espaces  $r_i$ . Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un système est une unique fonctionnelle de la densité électronique. Il a ensuite été prouvé que la densité de l'état fondamental minimise cette fonctionnelle (principe variationnel vu précédemment). Il est donc possible d'obtenir l'énergie totale de l'état fondamental d'un système en minimisant l'énergie totale  $E[n(r)]$ , par rapport à la densité électronique. Ainsi, ces théorèmes signifient que le problème originel à  $3N$  dimensions impliquant de trouver des fonctions d'ondes à  $N$  électrons, peut en principe être réduit à un problème à 3 dimensions : déterminer la densité.

Kohn et Sham ont alors écrit la fonctionnelle d'énergie ainsi :

$$E[n(r)] = \hat{T}_e[n(r)] + \sum_{k,i}^{M,N} \int \frac{z_k}{r_{ik}} n(r) dr + \int \int \sum_{i<j}^N \frac{n(r) \cdot n(r')}{r_{ij}} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (1.20)$$

où  $\hat{T}_e[n(r)]$  représente l'énergie cinétique exacte de  $N$  électrons sans interaction de densité  $n$ .  $E_{xc}$  correspond à l'énergie d'échange et de corrélation, c'est le seul terme qui n'est pas connu exactement dans cette équation. Cette fonctionnelle de l'énergie provient de la résolution des équations de Kohn-Sham (1.17), avec comme contrainte :

$$\sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 = n(r) \quad (1.21)$$

L'énergie cinétique d'un gaz sans interaction,  $\hat{T}_0[n(r)]$  est obtenue par :

$$\hat{T}_0[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(r) | \Delta | \psi_i(r) \rangle + \int V(r) \cdot n(r) dr \quad (1.22)$$

Le potentiel effectif à un électron et l'état fondamental est donné par :

$$V(r) = \phi(r) + v_{xc}(r) \quad (1.23)$$

Où  $\phi(r)$  est le potentiel électrostatique :

$$\phi(r) = \frac{z_k}{R_{ik}} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.24)$$

et le potentiel d'échange et de corrélation est défini comme :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (1.25)$$

En résolvant les équations de Kohn-Sham (1.161.17) de manière auto-cohérente, l'énergie de l'état fondamental  $E_0$  peut être obtenue. Le problème a donc été réduit à la résolution d'un système de  $N$  électrons sans interaction. En principe, cette procédure est exacte, seulement des approximations interviennent car l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[n(r)]$  n'est pas connue explicitement. Or ce terme renferme toutes les complications liées aux systèmes à plusieurs corps.

La recherche d'approximation précise pour l'énergie d'échange et de corrélation est toujours d'actualité et nous ne présenterons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées : l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation (LDA)) et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation (GGA)).

La LDA remplace le potentiel d'échange et de corrélation par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent, ce gaz d'électrons ayant la même densité électronique que celle au point calculé. Il est donc fait l'hypothèse que le potentiel fluctue assez lentement, la LDA a donc tendance à commettre des erreurs sur les états localisés. Mais elle n'en est pas moins une approximation très efficace. Son principal inconvénient est la sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion et des paramètres de maille. Cette dernière erreur est généralement faible (de l'ordre de 2 %), sauf lorsque des liaisons de type Van der Waals entrent en jeu. Afin d'optimiser

la LDA, il convient donc de permettre des variations plus importantes du potentiel. C'est ce que corrige la GGA en introduisant une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient de la densité. Elle rend ainsi mieux compte de l'inhomogénéité de la densité électronique et permet d'améliorer la détermination des énergies de cohésion et des paramètres de maille. Il est à noter, cependant, que cette amélioration par rapport à la LDA n'est pas systématique car la GGA engendre parfois des surcorrections.

Le précédent chapitre a rappelé qu'il est possible de ramener la recherche de l'état fondamental à un problème de  $N$  électrons indépendants soumis à un potentiel externe effectif. Ainsi, cela correspond à la résolution de l'équation de Kohn-Sham pour chaque fonction d'onde  $\psi_i$  :

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}|\psi(i)\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle \quad (1.26)$$

Afin de résoudre cette équation, il est nécessaire de choisir une base de fonctions  $\phi_p$  sur laquelle développer les fonctions d'ondes  $\psi_i$  :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{p=1}^P c_p^i |\phi_p\rangle \quad (1.27)$$

En théorie, cette base devrait être infinie ( $P \rightarrow \infty$ ). Cependant il nous est inévitable de tronquer cette dernière afin de pouvoir la résoudre numériquement. Le choix de cette base est donc crucial et requiert un soin particulier.

Dans cette étude, le développement des fonctions d'ondes est réalisé sur une base d'ondes planes  $e^{(k+G)r}$ . Le choix de la base d'ondes planes consiste ensuite à considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, qu'on appelle l'énergie de coupure :

$$k^2 + G^2 \leq E_{cutoff} \quad (1.28)$$

Il suffit alors d'augmenter cette énergie de coupure  $E_{cutoff}$  pour obtenir une base plus complète. C'est ici l'un des avantages majeurs des bases d'ondes planes car cela permet de ramener l'étude de la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre. Notons également que les vecteurs d'ondes  $k$ , appartenant à la première zone de Brillouin, peuvent être répartis de plusieurs façons : on parle de maillage. Dans cette thèse, pour la description de la zone de Brillouin, nous avons utilisé

un maillage automatique, généré avec le point Gamma  $\Gamma$  comme origine, qui tient compte des symétries pour réduire le nombre de points à calculer. Il nous suffit donc d'indiquer la résolution de cette grille en précisant le fractionnement de chaque vecteur de la maille réciproque. Une erreur peut se produire dans la corrélation entre la base d'ondes planes et ce maillage de l'espace : la contrainte de Pulay (du nom du scientifique théoricien hongrois Peter Pulay). En effet, on limite la base d'ondes planes à son énergie de coupure, ce qui va correspondre à considérer cette base dans un volume défini dans le maillage de l'espace. Or ce quadrillage de l'espace peut être amené à changer lors de la relaxation du système, ce qui va déformer le volume de la base et engendrer une erreur dans le calcul du tenseur des contraintes et donc de l'énergie du système. C'est pourquoi il est important d'avoir une base la plus complète possible ( $E_{cutoff}$  élevé) afin de limiter et de pouvoir ignorer cette erreur. À l'inverse, on peut modifier le volume de la maille du système pour obtenir volontairement cette contrainte de Pulay (exprimé dans une unité de pression, généralement le Pascal), car dans ce cas elle représente une contrainte appliquée sur le système et peut être considérée comme la pression hydrostatique du fluide dans lequel se trouve le système. En d'autres termes plus concrets, il s'agit de la pression de l'enceinte dans laquelle on réalise la synthèse.

Par ailleurs, la constatation que les modèles d'électrons presque libres (modèles de Drude) rendent assez bien compte des propriétés métalliques a fait germer le concept des pseudopotentiels. En effet, et l'on peut généraliser à l'ensemble des atomes : il y a d'une part les électrons situés dans les couches internes de l'atome, qui sont très peu affectés par l'environnement chimique extérieur et qui écrantent fortement le potentiel créé par le noyau. D'autre part, les électrons périphériques sont déterminants dans la formation des liaisons chimiques et dans les interactions avec l'environnement de l'atome. Ce sont donc eux qu'il faut particulièrement étudier et parfaitement modéliser. C'est le concept d'électrons de coeur, d'électrons de valence et de pseudopotentiel. L'interaction entre les électrons de valence et l'ensemble constitué du noyau et des électrons de coeur peut être décrit par un potentiel effectif : le pseudopotentiel. Ce dernier est donc beaucoup moins attractif que le potentiel du noyau. Il permet d'éviter le traitement individuel et coûteux des électrons de coeur et supprime donc la partie de la fonction d'onde difficile à calculer car présentant de nombreux noeuds, comme on peut le voir sur la figure 1.1 page ci-contre. Cette opération est appelée approximation du coeur gelé.

Les électrons de valence sont donc traités comme des éléments soumis à des

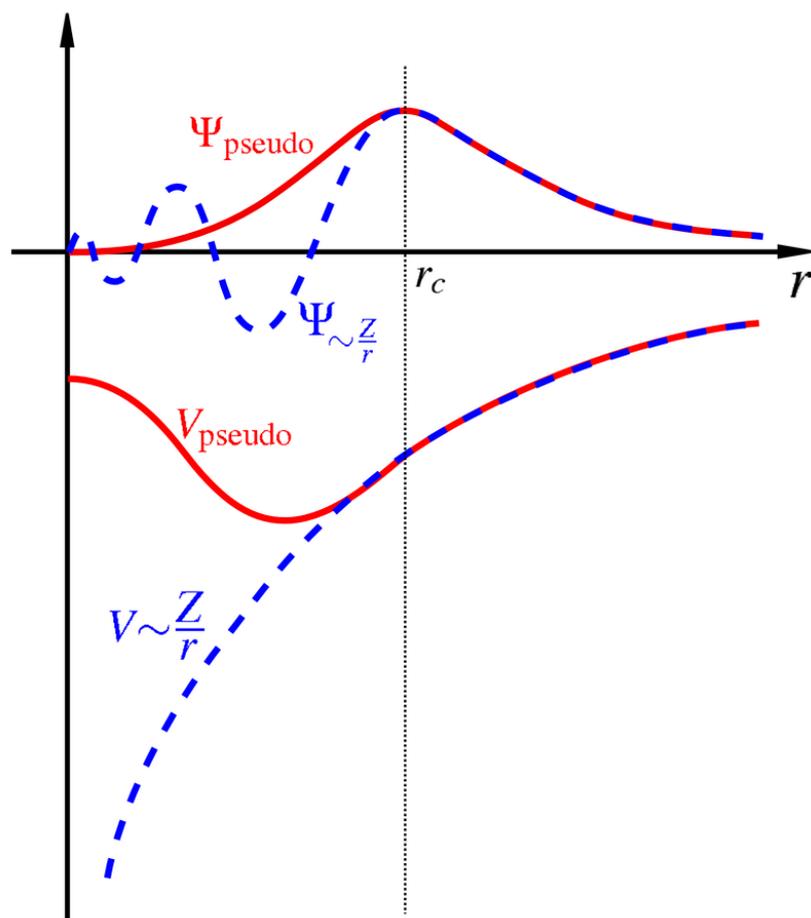


FIGURE 1.1 – Représentation schématisée de la relation entre les potentiels et les fonctions d'onde "tous électrons" et "pseudo".<sup>[47]</sup>

interactions plus faibles et se rapprochent ainsi du comportement des électrons libres. Si on ajoute à cela le fait que les solides sont modélisés par des arrangements périodiques, on justifie alors d'autant plus l'utilisation de la base d'ondes planes pour les calculs numériques. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'onde du solide.

Ainsi la première observable que l'équation de Schrödinger permet d'obtenir est l'énergie totale du système. C'est donc l'énergie (ou plutôt sa détermination) qui va gouverner toute notre étude et nous permettre notamment de trancher sur les différentes possibilités de structures lors des prédictions structurales. Mais nous verrons ensuite qu'en affinant cette résolution, il est possible d'obtenir très précisément la structure électronique du système, et donc d'en déduire de nombreuses propriétés physiques. Dans la section suivante, nous allons décrire brièvement le formalisme basé sur les pseudopotentiels décrits ci-dessus, ainsi que le code informatique avec lequel nous l'avons appliqué.

### 1.1.3 Code de calcul quantique

Le programme de calcul Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) utilisé dans cette thèse propose plusieurs procédures de calcul pour l'obtention des propriétés de l'état fondamental d'un système quantique, et notamment l'utilisation de pseudopotentiels. Ce code permet, plus particulièrement, d'employer la méthode appelée Projector Augmented Wave (PAW). Il s'agit d'une généralisation des méthodes pseudopotentiels sur la base des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves (LAPW)), introduite par Blöchl en 1994.<sup>[48]</sup> La méthode PAW divise l'espace en deux parties (figure 1.2 page suivante) : une zone interstitielle ( $r > r_c$  où  $r_c$  est le rayon de coupure) qui correspond à l'espace éloigné des noyaux, et une zone dite "augmentée" ( $r < r_c$ ) à proximité des noyaux (dans les "coeurs gelés" précédemment définis). Dans ce formalisme, la fonction d'onde exacte  $|\psi_{nk}^{AE}\rangle = \sum_i C_i |\phi_i^{AE}\rangle$  est remplacée par une pseudo fonction d'onde ( $|\psi_{nk}^{PS}\rangle = \sum_i C_i^{PS} |\phi_i^{PS}\rangle$ ) beaucoup plus aisée à traiter numériquement. Cette pseudo fonction d'onde est équivalente à la fonction d'onde "tous électrons" dans la zone interstitielle, car elle peut être modélisée commodément par des pseudo fonctions d'ondes partielles sans noeud. Les contributions des pseudo atomes dans les zones augmentées sont remplacées par les calculs "exacts" effectués pour des atomes isolés, déjà connus et tabulés. L'utilisation

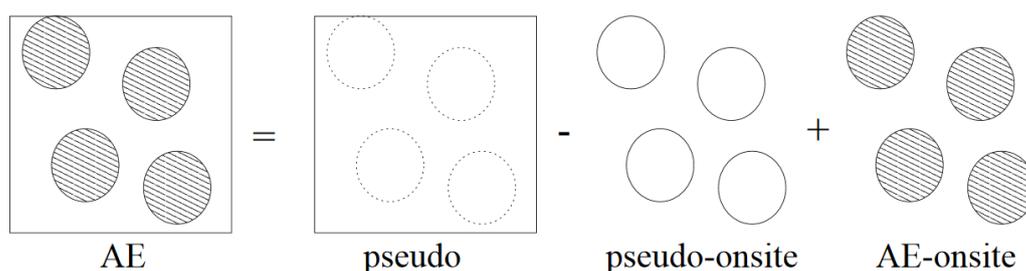


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la procédure de calcul d'une fonction d'onde "tous électrons" à l'aide de la méthode PAW.<sup>[49]</sup>

de ces pseudopotentiels et pseudo fonctions d'onde, utilisés dans l'approximation du coeur gelé, permet donc de calculer la fonction d'onde d'un système avec une grande efficacité. Ces pseudopotentiels sont, pour chaque élément, déjà fournis dans le programme `VASP`. En pratique, il sera seulement nécessaire de décider d'une énergie de coupure  $E_{cutoff}$  suffisante pour obtenir une base d'ondes planes qui reproduit fidèlement l'état fondamental du système.

Le second paramètre majeur dans l'utilisation de `VASP` concerne la relaxation structurale d'un système. Pour cela, un protocole de résolution itératif des équations Kohn-Sham implémenté dans le code `VASP` permet le calcul des forces s'exerçant sur les atomes (appelées les forces de Hellmann-Feynman). Il convient donc de définir les paramètres de convergence de ce processus itératif. Cela consiste à indiquer au code `VASP` les variations limites sur les forces de Hellmann-Feynman et sur l'énergie du système à partir desquelles le calcul est considéré comme convergent.

Dans la pratique, pour réaliser un calcul à partir du code `VASP`, seuls quatre fichiers sont nécessaires :

- `POSCAR` : il s'agit du fichier contenant toutes les données cristallographiques du système étudié, c'est-à-dire les paramètres de maille, les types d'atome et leur position.
- `POTCAR` : ce fichier doit contenir les pseudopotentiels des types d'atomes présents dans le `POSCAR`.
- `KPOINTS` : ce fichier précise la méthode choisie et la résolution du maillage de la zone de Brillouin du système.
- `INCAR` : dans ce dernier fichier doivent figurer tous les paramètres nécessaires au calcul (paramètre de convergence de la relaxation, énergie de coupure, considération du couplage spin-orbite, application d'une pression externe en imposant une contrainte de Pulay...).

## 1.2 Recherche globale de structures (étude théorique structurale)

Jusqu'à récemment, il était largement admis que les structures cristallines étaient fondamentalement imprévisibles.<sup>[50,51]</sup> Cependant, la situation a commencé à changer au début du 21<sup>e</sup> siècle avec l'incroyable accroissement des capacités de calculs informatiques et la possibilité dès lors d'utiliser de nouveaux algorithmes de recherche.

Dans tous les cas, le point de départ reste la chimie quantique, où tout repose sur la détermination de l'énergie du système, en utilisant des modèles énergétiques, plus ou moins simples, plus ou moins rigoureux. Ainsi, en fournissant n'importe quel système (molécules, cristal, nanoparticules. . .) au modèle énergétique, celui-ci est capable d'en déterminer son énergie. Dans le cas de la prédiction de structures cristallines, il faut donc, ensuite, une méthode permettant de construire, pour un système donné, toutes les structures probables, ce qu'on appelle les méthodes d'optimisation globale. L'énergie de chacune de ces structures conçues devant ensuite être calculée par le modèle énergétique qui permettra ainsi de les classer suivant leur stabilité.

D'une manière générale, les modèles énergétiques permettent de représenter la cohésion entre les atomes. On distingue généralement les méthodes dites *ab initio* ou premiers principes des méthodes empiriques ou semi-empiriques. Le premier type de méthode représente les interactions sur les principes de la mécanique quantique, en résolvant le plus exactement l'équation de Schrödinger sans faire appel à des données ajustées sur des résultats expérimentaux ou des formules mathématiques sans signification scientifique directe. Le second utilise des approximations (comme des potentiels interatomiques) qui permettent d'éviter le calcul de l'équation fondamentale de la mécanique quantique tout en fournissant des résultats pertinents.

Comme décrit précédemment, nous utiliserons dans cette thèse la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui se situe à cheval entre ces deux types d'approche. Il s'agit donc d'un modèle énergétique basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais, de par le fondement de cette théorie, elle fait forcément appel à des approximations (la forme analytique des fonctionnelles étant inconnue).

Dans ce chapitre, les différentes méthodes de recherche globale de structures seront donc détaillées et une attention plus particulière sera apportée aux algorithmes évolutionnistes.

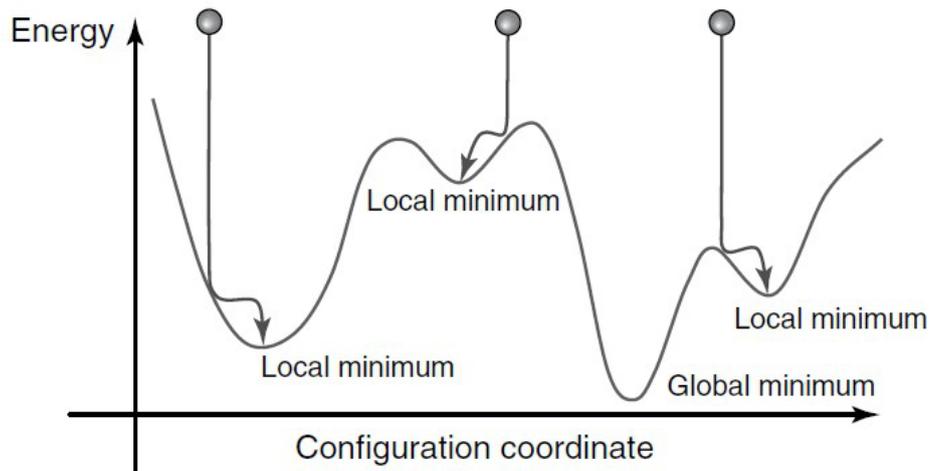


FIGURE 1.3 – Exemple de surface d'énergie potentielle dans une seule dimension.<sup>[52]</sup>

### 1.2.1 Méthode d'optimisation globale

Cette partie concerne la recherche de la structure correspondant à l'état fondamental, c'est-à-dire la structure qui minimise l'énergie totale. En admettant que l'énergie totale soit calculée de manière précise à partir du modèle énergétique, il n'en reste pas moins que la structure (donc l'énergie) est fonction de la position dans l'espace de chacun des atomes du système... et qu'il n'y a aucune loi ou principe qui guide l'agencement exact des atomes entre eux. De manière schématisée, si l'on ne considère qu'une seule variable, ce qui correspondrait au déplacement d'un atome dans une direction, on peut tracer l'énergie totale du système en fonction de la position de cet atome (fig.2), ce qu'on appelle la surface d'énergie potentielle (Potential Energy Surface (PES)) ou parfois le paysage d'énergie ("energy landscape"). Celui-ci présente des puits, des bassins, des vallées auxquels correspondent autant de minimum d'énergie... le but étant de déterminer le minimum global, c'est-à-dire le minimum le plus bas. Mais rappelons-nous que cette représentation de la PES ne correspond qu'à la position d'un seul atome dans une seule direction de l'espace! Il faut donc ensuite reconsidérer ce paysage pour les deux autres directions de l'espace de cet atome, et refaire de même ensuite pour chaque atome... Ainsi on comprend bien qu'avoir connaissance de toute la PES suivant tous les degrés de liberté est inimaginable. Le fait que le nombre de minima sur la PES croît très vite avec la taille du système augmente encore ce problème. En fait, il a été montré que le nombre total de minima d'énergie croît plus rapidement que n'importe quel polynôme du nombre

d'atomes dans le système. On dit alors que la détermination du minimum global d'énergie est un *NP-hard* problem (problème difficile de polynôme de degré  $N$ ).<sup>[52]</sup> La recherche du minimum global doit donc se faire "à la main" par tentatives, par essais, fructueux ou non, de très nombreuses structures. Pour aider cette recherche de la structure correspondant à l'état fondamental, différents algorithmes, appelés méthodes d'optimisation globale, ont été imaginés. L'une des premières méthodes d'optimisation globale, appelée le recuit simulé (simulated annealing), repose sur des idées thermodynamiques : à haute température, proche de la fusion, la PES est plus simple, ainsi, par simulation, on essaie de suivre le minimum d'énergie lorsque la température descend. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle reste cloîtrée sur un minimum obtenu à haute énergie, or parfois le minimum change à basse température. Il existe d'autres méthodes d'optimisation globale plus efficaces, basées sur des calculs de probabilités, comme les "sauts de bassins" (basin hopping) ou inspirés des règles biologiques de l'évolution, comme les algorithmes évolutionnistes (Evolutionary Algorithm (EA)). Dans tous les cas, rien ne permet de dire que le minimum d'énergie obtenu lorsqu'on arrête la simulation est le minimum global... et on ne peut qu'arbitrairement arrêter la simulation lorsque l'on juge avoir trouvé des configurations satisfaisantes. Notons que si rien ne permet de prédire la structure d'équilibre du système, nous disposons tout de même de garde-fous : les principes physiques, qui nous guident et nous évitent des essais de structures improbables. Ces limites concernent, par exemple, la distance entre un atome et son(s) voisin(s). En effet, deux atomes ne peuvent être trop proches (répulsion trop importante) ni trop éloignés (liaison impossible). Nous allons ici décrire la méthode d'optimisation globale la plus utilisée et la plus efficace : les algorithmes évolutionnistes EA. Ces méthodes ont en plus l'avantage de pouvoir être adaptées pour les études structurales en variation de compositions. Dans ce type d'études concernant les alliages, on ajoute une dimension à la recherche en faisant varier les proportions d'atomes.

### 1.2.2 L'algorithme évolutionniste

C'est une stratégie d'optimisation inspirée par le processus d'évolution Darwinien.

#### Principe

Ce type d'algorithme ne repose sur aucun postulat, c'est-à-dire qu'il n'est fait aucune hypothèse sur la structure probable du système à l'étude (que ce soit par rap-

port aux types d'atomes présents, aux nombres d'atomes par maille...). L'algorithme démarre d'une population de structures aléatoires. Une fois ces structures générées, elles sont "relaxées" à leur minimum d'énergie le plus proche, en utilisant une optimisation locale (paragraphe suivant). Ces candidats relaxés représentent ainsi les "parents" de la première génération, leur structure pouvant être comparée à leur Acide DésoxyriboNucléique (ADN), leurs gènes. Ensuite on "couple" ces parents pour obtenir un groupe de nouvelles structures : les "enfants" ayant un mélange des gènes de leurs parents. Les structures des enfants sont à leur tour relaxées. Il y a ensuite une compétition entre les parents et les enfants pour former une nouvelle génération de candidats : les nouveaux parents. Ce processus est ainsi répété sur plusieurs générations jusqu'à converger vers la structure la plus stable, que l'on espère être le minimum global. Par ailleurs, pour éviter d'avoir une population avec des membres trop similaires (dégénérescence) et augmenter la diversité, un petit pourcentage de la population peut voir sa structure (ses gènes) "muter" à chaque génération. Ces modifications de structures (couplages et mutations) sont appelés opérateurs de variation. Il existe ainsi de nombreuses variétés d'algorithmes génétiques suivant la technique de couplage, le type de compétition entre candidats pour la génération suivante, les types de mutations de la population, les critères de convergences...

### **Relaxation ou optimisation locale**

Notre modèle énergétique permet de déterminer l'énergie d'un système donné, mais pas seulement. En effet, de nombreux modèles permettent de déterminer les forces qui s'appliquent sur chaque atome. Ainsi le code `VASP`, utilisant la dynamique Newtonienne, permet de réaliser une relaxation : il déplace les atomes dans la direction des forces qu'il perçoit jusqu'à ce que ces forces s'annulent. De cette manière, le système se retrouve dans une structure correspondant à un minimum d'énergie, il "chute" dans un état d'équilibre... mais pas nécessairement le minimum global. On peut donc schématiser la relaxation comme une luge qui va faire "glisser" le système qui est sur une pente (de la PES) jusqu'au bas de celle-ci : le puits ou bassin, un minimum local correspondant à un état méta-stable.

### **La population de départ**

La population de départ est constituée de candidats ayant des structures aléatoires : certaines ont une symétrie tirée au hasard parmi les 230 groupes d'espaces

possibles, d'autres n'ont aucune symétrie et sont composées par une répartition aléatoire des atomes dans une maille elle aussi établie de façon aléatoire. Bien sûr le volume de cette dernière est tout de même estimé en fonction des atomes et de leur nombre, pour éviter des incohérences physiques (atomes en "colision") ou des calculs inutiles (atomes trop éloignés pour interagir).. Il est évident qu'avoir une population importante permet de brasser de nombreuses possibilités de structures et d'augmenter les chances d'obtenir le minimum global, mais dans le même temps, une population importante implique un effort de calculs plus élevé... il faut donc trouver un compromis. Lorsque la population de départ est faible, le manque de diversité peut être compensé grâce aux mutations pouvant se produire à chaque génération. Dans certains cas, lorsque l'algorithme ne converge pas vers des structures satisfaisantes ou pour accélérer la convergence, il est possible d'introduire parmi les candidats de départ une ou plusieurs structures potentiellement stables afin que l'algorithme s'en inspire : c'est la technique des "graines" (seeds). De cette manière, l'algorithme évolutionniste n'est plus une méthode tout à fait impartiale mais cela ne signifie pas non plus que l'on force l'algorithme à converger vers ces structures potentielles : le processus d'évolution peut exclure ces structures des générations suivantes s'il a "naturellement" trouvé des meilleurs candidats.

### **Le couplage**

Il s'agit du principal opérateur de variation et c'est de son fonctionnement que vient la racine "évolution" de la méthode. À la manière d'un enfant dont le code génétique est un couplage des gènes de ses parents, la structure des "enfants" correspond à un assemblage d'une partie des atomes (et surtout de leurs positions) d'un "parent" et d'une partie des atomes d'un autre "parent" (on parle également d'hérédité). En pratique, les structures parents sont coupées suivant un plan aléatoire et une partie de chacune est assemblée pour former l'enfant, comme on peut le voir sur la figure 1.4 page ci-contre. Ces coupes doivent évidemment être de telle sorte que l'enfant ait le même nombre et le même type d'atomes que les parents...

### **La sélection de la nouvelle population**

Établir la nouvelle génération est une étape délicate, elle doit inclure le ou les candidats les plus probables (donc de plus faible énergie totale) mais aussi laisser place à une certaine diversité de structures... Ainsi, pour ne pas garder uniquement les

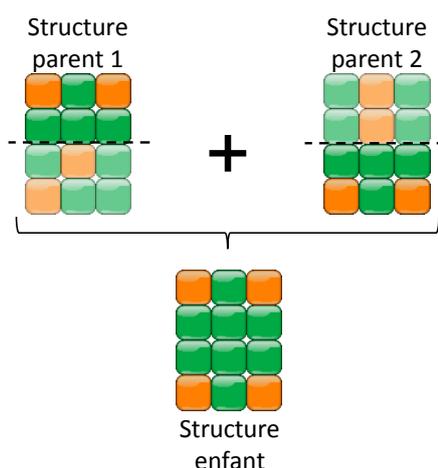


FIGURE 1.4 – Représentation schématique du couplage de structures "parents".

structures les plus faibles en énergies, qui pourraient correspondre à une famille de structures similaires et tomber dans une dégénérescence de la population, la sélection de la génération suivante est un savant mélange de différentes origines : une partie provient évidemment de l'hérédité (avec le système de couplage vu précédemment), une partie provient de mutations (à l'image de mutations génétiques) des candidats précédents, une autre fraction des structures continue d'être générée aléatoirement et une dernière fraction correspond au maintien du(des) meilleur(s) candidat(s), toutes générations confondues. En effet, il peut être judicieux de conserver le(s) meilleur(s) candidat(s) et ainsi d'éviter de perdre un type de structure particulier par une malencontreuse mutation de ce candidat. C'est ce qu'on appelle "élitisme" dans l'algorithme génétique.

### Les mutations

Comme énoncé précédemment, la population n'étant pas importante, des mutations sont nécessaires afin de préserver une diversité de structures dans les candidats. De plus, les mutations peuvent aussi permettre d'accélérer la convergence vers la structure la plus stable et évitent à l'algorithme d'être piégé, en autorisant des recherches sur des classes structurales alternatives. A chaque génération, une partie des candidats "mute". De nombreuses sortes de mutations sont possibles, en voici quelques unes :

- une première consiste à déplacer légèrement les atomes du candidat de telle manière qu'il franchisse la plus faible barrière énergétique afin d'explorer

- localement la surface d'énergie potentielle. La plus faible barrière puisqu'en général, c'est celle ci qui conduit vers des puits d'énergie plus profonds.
- une seconde consiste à déformer la maille élémentaire (étirer, incliner...).
- Cette mutation est très efficace dans les systèmes où la structure stable diffère des nombreuses structures méta-stables essentiellement par une déformation du réseau.
- une troisième mutation ne concerne que les alliages, c'est-à-dire les systèmes constitués d'au moins deux types d'atomes différents. Dans ce cas, la mutation consiste à inverser deux types d'atomes différents.

### La convergence

Idéalement, nous espérons, à l'instar de Darwin, que le processus d'évolution converge finalement vers une population où tous les candidats seraient parfaits, c'est-à-dire vers le minimum global et ses plus proches voisins. La convergence dans l'algorithme évolutionniste n'a rien d'obligatoire, mais il est aisé de comprendre que lorsque les meilleurs candidats sont constamment les mêmes après une grande série de générations, cela signifie que l'on a sans doute atteint le plus bas minimum possible. Malheureusement, ce n'est pas toujours ce qui se produit : parfois la population aléatoire initiale et le jeu des couplages fait que l'algorithme se retrouve piégé dans un type de structure fort présent dans la PES et converge vers un état méta-stable. Dans le cas de recherche des états fondamentaux dans un système à composition variable, le cas le plus fréquent est la non convergence de l'algorithme : dès que plusieurs compositions sont à l'essai, généralement, le nombre de minimums locaux est tellement important (la PES est si vaste) qu'une convergence est presque impossible. Cela ne signifie pas que les minima globaux n'ont pas été trouvés : la majeure partie du temps, si un grand nombre de générations (de l'ordre de quelques milliers de structures générées) a été effectué, l'algorithme a trouvé les états fondamentaux (supposés) mais leurs structures particulières ou une mauvaise mutation ont empêché une convergence du processus. Il est donc fréquent que l'algorithme évolutionniste pour un système donné se stoppe après qu'il ait effectué le nombre de cycles imposés. À l'utilisateur ensuite d'observer les meilleurs candidats obtenus pendant ces cycles et de relancer l'algorithme si aucune structure n'est jugée satisfaisante.

En résumé, l'outil numérique, appliqué à notre problématique, permet d'explorer les structures cristallographiques les plus probables dans un ensemble de système d'alliages. Ainsi il est possible, par la simulation, de prévoir les phases stables d'un

alliage particulier, voire même de prédire les compositions stables et leur phase uniquement à partir des éléments qui constituent l'alliage. Nous sommes également en mesure d'appliquer des conditions thermodynamiques (comme une pression particulière) pendant la recherche. Or ces contraintes de pression sont similaires à celles que l'on peut rencontrer dans des couches minces.<sup>[53,54]</sup> De cette manière, il est alors possible d'établir une sorte de diagramme de phases stables selon les contraintes de synthèse, de découvrir de nouvelles phases et de discuter de leurs propriétés structurales. C'est l'objectif de la partie modélisation de cette thèse.



## Couches minces

Depuis des dizaines d'années, malgré l'apparition de nouveaux systèmes (MOF, borohydrures...) pour tenter d'atteindre le moyen de stockage idéal de l'hydrogène, le magnésium reste au centre des discussions, principalement à cause de son importante capacité de stockage naturelle (7,7 %), de son faible coût et de son abondance. La recherche continue à se focaliser sur l'amélioration de la cinétique d'absorption-désorption et l'abaissement de la température de dissociation du dihydrogène. Des expériences ont été réalisées tous azimuts pour optimiser cet élément : des stratégies d'alliages ou de nanostructurations ont été mises en place. L'introduction de défauts, de contraintes (par broyage mécanique ou déformation plastique) ont aussi montré des bénéfices dans la cinétique, tout comme l'ajout de différents catalyseurs. Même si la finalité est la production d'une grande quantité de matériaux stockant l'hydrogène pour une utilisation à l'échelle industrielle, la synthèse de couches minces est une méthode non conventionnelle qui donne l'opportunité de réaliser des matériaux nanostructurés de compositions et de dimensions spécifiques. Cela permet une approche plus rationnelle sur la compréhension des phénomènes et contribue ainsi à progresser dans les technologies de l'hydrogène.

Dans la littérature, on trouve de nombreuses définitions d'une "couche mince". Cependant, un accord général est que, pour qu'une couche soit considérée "mince", elle doit avoir une dimension infiniment plus petite que les deux autres. Pour la majorité des scientifiques travaillant sur les couches minces pour le stockage d'hydrogène, l'épaisseur d'une telle couche est submicrométrique. D'ailleurs, la norme ISO/TS 27687 sur la terminologie et les définitions en nanotechnologies stipule qu'une couche mince a une dimension comprise entre 1 nm et 100 nm.

Dans la recherche de matériaux nanostructurés, l'élaboration de films minces offre certains avantages comparés aux synthèses chimiques compliquées. Les principaux avantages sont le contrôle de la microstructure, la possibilité de former de nouvelles phases par co-déposition ainsi que des multicouches de compositions variées. Dans le cas de l'étude d'hydrures, les couches minces permettent d'étudier plus particulièrement le phénomène d'hydrogénation et le comportement de l'hydrure à l'échelle nanométrique. En effet, les techniques de production de films minces autorisent le contrôle de l'épaisseur de la couche, de sa composition, de son degré de cristallinité et donc de la taille des particules et de leur morphologie. Autant de paramètres qui peuvent fortement influencer les mécanismes d'hydrogénation/déshydrogénation et qui font des couches minces des systèmes modèles dans la recherche des matériaux de stockage d'hydrogène. Néanmoins, il faut également avoir conscience de ses inconvénients : les comportements thermodynamique et d'absorption peuvent être très différents des matériaux massifs et une montée en échelle avec une composition et une structure identiques n'est pas toujours possible. De plus, la caractérisation de couches minces (en particulier en Diffraction de Rayons X (DRX) car la quantité de matière diffractante est faible et les films peuvent être polycristallins) peut s'avérer très difficile, notamment comparée aux échantillons sous forme de poudre.

Outre leur rôle dans le stockage de l'hydrogène, les films minces de métaux et d'hydrures ont des applications potentielles dans d'autres domaines en relation avec l'énergie. Notons par exemple que l'hydrogène change la structure électronique de bandes du métal hôte, ce qui conduit à des changements optiques et présente des applications pour des capteurs d'hydrogène à fibre optique,<sup>[55,56]</sup> des composés semiconducteurs<sup>[57,58]</sup> ou des vitres intelligentes.<sup>[59,60]</sup> Ces changements d'état électronique sont d'ailleurs exploités pour caractériser les conditions d'absorption/désorption de l'hydrogène : la transition d'un métal opaque et conducteur vers un hydrure semiconducteur (ou isolant) transparent peut donc être étudié par transmission optique ou par mesures de résistivité.

Les sections suivantes décrivent les évolutions qu'apportent les couches minces dans le domaine du stockage d'hydrogène.

## 2.1 Contrôle de la microstructure

Suivant le processus utilisé pour élaborer des couches minces, il est possible d'ajuster et de contrôler les caractéristiques microstructurales du film, en réglant

certaines paramètres comme par exemple la pression dans l'enceinte, la tension appliquée dans le cas de dépôt par pulvérisation cathodique ou encore la vitesse de rotation de la cible et la fréquence de dépôt en ablation laser pulsé. Ainsi, Higuchi *et al.*<sup>[61]</sup> ont démontré qu'en modifiant la pression dans l'enceinte pendant le dépôt ainsi que la tension appliquée à la cible dans le cas de pulvérisation cathodique, le degré d'orientation préférentielle, la taille des grains ainsi que la qualité de la croissance colonnaire étaient affectés. Ces modifications faisant varier la quantité d'hydrogène absorbée par le magnésium de 2,9 à 6,6 %!

Les synthèses de films minces de magnésium, toutes techniques confondues, présentent majoritairement des couches de magnésium fortement orientées selon la direction Mg(200).<sup>[34,62]</sup> C'est davantage la création de joints de grains, de défauts, de désordre ou de contraintes qui amplifie le phénomène de diffusion de l'hydrogène et améliore ainsi les propriétés de stockage. Singh *et al.*<sup>[63]</sup> ont d'ailleurs comparé deux films de magnésium déposés via deux techniques différentes : la pulvérisation cathodique et l'ablation laser pulsé. Cette dernière permet d'obtenir des couches de magnésium très texturées avec une densité de défauts plus importante, ce qui améliore l'absorption d'hydrogène et permet de limiter les contraintes de volume.

Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, l'obtention de magnésium amorphe n'est pas tâche facile. Le magnésium est un métal avec un point de fusion très bas (650 °C) et les synthèses thermiques usuelles ne permettent pas d'élaborer un matériau amorphe car cela nécessiterait un refroidissement de l'ordre de milliers de degrés par seconde. A l'inverse, les techniques de synthèse en couches minces par pulvérisation, de par leur effets dynamiques et extrêmement rapides, autorisent l'obtention de matériaux amorphes ou polycristallins.<sup>[64,65]</sup> Ce qui peut représenter un avantage dans le cas du stockage d'hydrogène.

## 2.2 Formation de nouvelles phases

De nombreuses techniques de synthèse de couches minces ont donc lieu dans des conditions thermodynamiques particulières, bien plus complexes que les régimes quasi stationnaires des synthèses classiques sous forme de poudres. Cela signifie qu'il est alors possible de doper le magnésium avec un fort taux d'un autre élément et, dans certains cas, d'élaborer de nouvelles structures cristallines composées d'éléments d'ordinaire non-miscibles. Ceci a été démontré, par exemple, dans le système magnésium-titane où de nouveaux alliages, avec une structure cubique, ont été pré-

parés et hydrogénés.<sup>[66]</sup> Même si ces alliages n'ont pas amélioré significativement la thermodynamique ni la cinétique d'hydrogénation, ils ouvrent la voie vers de nouveaux matériaux et accroissent la possibilité de trouver le composé de stockage d'hydrogène idéal.

De plus, l'élaboration de couches minces par pulvérisation se prête bien à la synthèse d'alliages. D'une part car les systèmes permettent généralement de changer de cible (et donc d'élément ou d'alliage) pendant la synthèse. Or cette dernière a une croissance qui peut quasiment être contrôlée couche atomique par couche atomique. Il est donc ainsi possible de façonner un alliage par succession de couches différentes. Ce processus est généralement davantage utilisé pour la synthèse de super-réseaux ou de multicouches, ce que nous verrons dans la suite. D'autre part, le dépôt a, très généralement, la même composition que la cible source pulvérisée. En effet, l'identité stœchiométrique entre le film et la source vient du fait que seuls les atomes à la surface de la cible peuvent être pulvérisés, l'éjection plus rapide d'un élément laisse donc la surface enrichie avec les autres, ce qui compense la différence dans les vitesses de pulvérisation des éléments.

### 2.3 Effets de contraintes

Il s'agit de déstabilisations thermodynamiques liées aux interactions aux surfaces de la couche mince. Il peut s'agir de la surface inférieure en contact avec le substrat ou une couche précédemment déposée, ou de la surface supérieure en contact avec la couche suivante. Les propriétés du matériau inférieur (paramètres de maille, magnétisme, élasticité...) peuvent induire des contraintes sur la croissance du film ainsi que des modifications thermodynamiques quant à l'absorption/désorption d'hydrogène. De même, la couche recouvrant le matériau peut le déstabiliser par compression ou expansion lors de l'hydrogénation/déshydrogénation. Baldi *et al.*<sup>[67]</sup> ont montré que le plateau de pression lors de l'absorption d'hydrogène par le magnésium pouvait être altéré lorsque ce dernier était recouvert par certains éléments. Ils ont suggéré des contraintes élastiques comme origine de cet effet, le changement de volume lors des phases d'hydrogénation et déshydrogénation étant restreint par la couche supérieure. Dans le cas d'affinités entre le substrat et le matériau déposé par pulvérisation, il est possible d'atteindre des contraintes biaxiales (dans le plan du substrat) correspondantes à des pressions de l'ordre de plusieurs gigapascals (GPa).<sup>[53,54]</sup> Cette dernière constatation est importante pour la suite de cette thèse, notamment concernant les

paramètres de modélisation.

## 2.4 Multicouches

Un des avantages des synthèses de dépôt en couches minces déjà cité précédemment est la possibilité de mélanger ou de recouvrir les dépôts par d'autres couches. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (en français, union internationale de la chimie pure et appliquée) (IUPAC) définit le terme multicouche comme un système de couches ou monocouches adjacentes. Dans le cas du magnésium, l'utilisation de multicouches est habituelle et présente deux principaux intérêts : cela permet d'une part de protéger la couche de magnésium de l'oxydation par l'air ; et d'autre part de recouvrir ou d'insérer dans le matériau de stockage un élément facilitant l'adsorption, la dissociation et le transport du dihydrogène. Généralement, il s'agit d'une même couche qui joue ces deux rôles. Le plus souvent, ce sont des métaux de transition qui sont utilisés,<sup>[40]</sup> ils augmentent considérablement la cinétique d'absorption, comme cela a déjà été décrit dans la section catalyse. Mais ils n'ont pas d'influence significative sur les propriétés thermodynamiques, sauf lorsqu'une cohérence chimique est réussie à l'interface entre les couches.<sup>[68]</sup> En effet, ce sont les effets liés à l'énergie libre de surface à l'interface qui causent ces changements thermodynamiques. Malheureusement, ces interactions ont souvent lieu lorsqu'il s'agit d'éléments miscibles avec le magnésium, et il en résulte la formation d'un alliage magnésium-"élément catalyseur" après plusieurs cycles d'absorption/désorption qui détériore les avantages thermodynamiques et parfois même également la cinétique.

Dans l'étude présentée ci-après, l'accent n'est pas mis sur l'élaboration de multicouches néanmoins les recherches effectuées et présentées dans ce paragraphe apportent de nombreux éléments de réponses concernant les interactions entre couches.

## 2.5 Techniques de dépôts de couches minces

Il existe différentes techniques de dépôt de couches minces par voie physique. Le principe général reste le même dans tous les cas : il s'agit de placer le matériau à déposer dans un environnement où de très faibles quantités de matière échappent de sa surface pour atteindre le substrat, ce qui permet la formation de la couche mince. Le tout se passe dans une chambre de dépôt sous vide afin de faciliter le mouvement

des particules et d'éviter toute contamination par l'atmosphère environnante. Dans certains cas, à l'inverse, on peut être amené à introduire de faibles quantités de gaz particulier afin que les éléments le constituant entrent dans la composition du film mince. Concernant ces dépôts physiques, deux catégories peuvent être différenciées faisant appel à deux phénomènes différents : les dépôts par évaporation et les dépôts par pulvérisation.

Dans la première catégorie, il s'agit de chauffer la source pour l'évaporer puis obtenir la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat. La source est chauffée soit par une méthode thermique classique (résistance électrique), soit par un faisceau d'électrons. Il est difficile, par évaporation, d'obtenir un dépôt uniforme et structuré (effets d'ombrage...).

Dans la seconde catégorie, on tire avantage d'un phénomène local et intense pour expulser de la matière présente à la surface du matériau à déposer, qu'on appelle pour l'occasion cible. Il s'agit d'apporter une très grande quantité d'énergie sur un temps très court afin d'être hors d'un état d'équilibre et de contraindre la cible à être pulvérisée plutôt que de dissiper cette énergie. Cet apport d'énergie peut se faire par différentes méthodes :

- via l'application d'une forte différence de potentiel entre la cible et les parois formant un plasma. Ce dernier (contenant des électrons, des ions, des photons, des neutrons dans leur état fondamental ou excité) a ses espèces positives qui vont venir frapper la cible-cathode dans la technique de pulvérisation cathodique (ou sputtering).
- bombardements de photons, provenant de "tirs" d'un laser de puissance importante et surtout focalisé sur une minuscule surface dans la technique d'ablation laser pulsé (en anglais Pulsed Laser Deposition (PLD)).

### 2.5.1 Ablation laser pulsé

Dans cette thèse, c'est cette technique qui est utilisée pour la réalisation des films minces. Il est important d'avoir une bonne compréhension de la méthode, du contrôle que l'on a grâce aux différents paramètres et enfin des avantages et limitations du système. Il doit ainsi être possible de maîtriser la croissance du film afin d'obtenir les propriétés désirées. De subtils changements dans les paramètres de déposition peuvent engendrer de larges différences dans les caractéristiques du film, que ce soit en termes d'adhésion, de microstructure, de rugosité de surface ou encore de

contraintes intrinsèques. La suite de cette section décrit précisément la technique d'ablation laser pulsé, puis une partie est consacrée aux connaissances actuelles sur les phénomènes de croissance rencontrés avec les couches minces.

## 2.5.2 Description de l'appareillage

### Principe général

L'ablation laser pulsé fait partie des méthodes de synthèse de couches minces les plus efficaces et polyvalentes. Apparue en 1965 par H.M. Smith et A.F. Turner,<sup>[69]</sup> le dépôt de couches minces par l'utilisation d'un laser a ensuite mis une vingtaine d'années pour évoluer vers des synthèses de films de bonne qualité.<sup>[70]</sup> Elle représente aujourd'hui une technique courante d'élaboration de films minces. Les dimensions réduites des matériaux concevables font que cette méthode n'est exploitée actuellement qu'à l'échelle des laboratoires. C'est donc davantage un système qui permet d'explorer la création et les caractéristiques de nouveaux matériaux. Le champ des possibilités de synthèse de nouvelles couches minces est considérable grâce aux différents paramètres qu'il est possible de moduler avec la PLD. Toutefois, il est à noter que des avancées vers un développement à plus grande échelle ont été entreprises.<sup>[71]</sup>

Le principe de l'ablation laser pulsé repose sur l'irradiation d'un laser de haute énergie à la surface d'une cible solide, ce qui provoque l'expulsion de particules de matière. Ces particules viennent ensuite se déposer sur le substrat positionné en vis-à-vis et permettent la formation d'un film mince. Pour limiter l'interaction entre le laser qui frappe la cible et les particules éjectées, on fait appel à l'utilisation d'un faisceau laser impulsionnel focalisé sur une surface de l'ordre du millimètre carré de la cible. Durant ces impulsions (au maximum à l'échelle de la nanoseconde), l'énergie importante apportée entraîne l'expulsion de particules sous la forme d'un plasma, aussi appelé "plume". Une représentation schématique du dispositif est présentée figure 2.1 page suivante.

On peut décrire le mécanisme de synthèse de couches minces par ablation laser pulsé en trois principales étapes. La première étape correspond à l'interaction entre le faisceau laser et la cible. Il s'agit d'un processus d'irradiation de la cible, l'énergie électromagnétique émise par le faisceau laser est absorbée par la cible sous forme d'énergie thermique, chimique et mécanique. Ce sont ces transferts d'énergie qui sont à l'origine de l'éjection des particules à la surface de la cible. Ces particules expulsées forment une minuscule couche à la surface de la cible, appelée couche

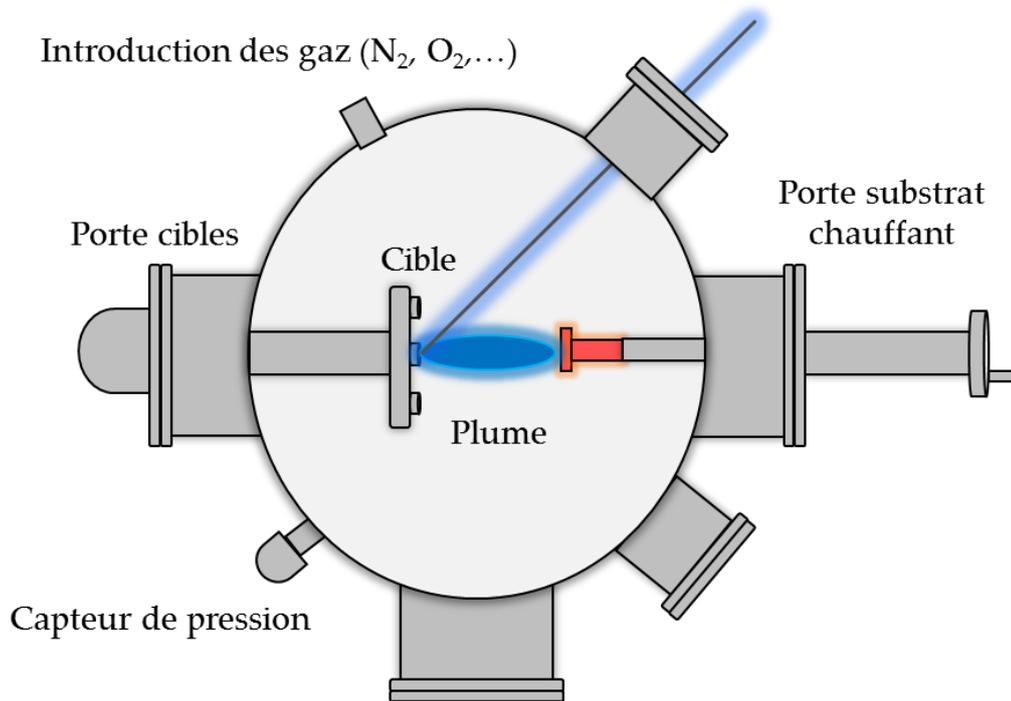


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du dispositif général d'ablation laser pulsé PLD.

de Knusden et composée d'un mélange complexe d'ions, d'électrons, d'atomes, de petites molécules ou encore d'infimes particules de matière en fusion. D'une taille équivalente à celle du spot laser, cette couche dense (autour de  $10^{20}$  particules/cm<sup>3</sup>) constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules.

Il s'en suit la deuxième étape, ces collisions entraînent une élévation importante de la température et conduisent à la formation du plasma. L'expansion de ce plasma se fait ensuite de manière adiabatique et anisotrope, perpendiculairement à la surface de la cible. Le transfert de matière se matérialise par une plume lumineuse qui correspond à la désexcitation des espèces du plasma et à l'interaction de ce dernier avec les molécules de gaz présentes dans l'enceinte.

Dans une troisième et dernière étape, la matière transportée par ce plasma est acheminée jusqu'à la surface du substrat, où elle se dépose et s'arrange pour former le film mince. Les caractéristiques de ce dernier sont donc dépendantes du plasma arrivant à la surface du substrat et évidemment du substrat utilisé. Or l'état de ce plasma avant l'impact sur le substrat peut être modifié par de nombreux paramètres du dispositif : l'énergie du laser, sa fréquence, la pression et le type de gaz résiduel dans l'enceinte, la distance cible-substrat...

La PLD dispose donc des avantages des techniques de pulvérisation, à savoir un transfert rapide et stoechiométrique de matière de la cible vers le film. Elle permet également la réalisation de films homogènes et relativement denses.

### Dispositif expérimental

Le système d'ablation laser pulsé utilisé dans cette thèse est celui présent au sein du laboratoire UCCS Artois de Lens. Il est constitué d'un laser excimer Krypton-Fluor (Compex Pro 102) refroidi à air et fonctionnant à une longueur d'onde de  $\lambda = 248 \text{ nm}$  et d'une enceinte de dépôt (cf figure 2.2 page suivante). Cette enceinte est équipée d'un porte-cibles pouvant contenir quatre cibles positionnées sur des supports rotatifs ; ces quatre cibles étant interchangeables pendant un même dépôt. Le porte-substrat, quant à lui, dispose d'un système de chauffage par lampe halogène permettant d'atteindre des températures jusqu'à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une précision de l'ordre de plus ou moins  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'enceinte est également équipée d'un système de mise sous vide (pompe primaire sèche et pompe turbomoléculaire) permettant d'abaisser la pression jusqu'à  $10^{-7} \text{ mbar}$ . Par ailleurs, l'enceinte permet aussi d'introduire des gaz de manière précise grâce à un débitmètre massique allant de 1 à 500 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute).

### Paramètres ajustables et influence

Le dispositif d'ablation laser pulsé est donc un système de précision où de nombreux paramètres peuvent être modifiés. Les conditions opératoires qu'il est nécessaire d'ajuster sont les suivants :

- la fréquence des impulsions laser : il s'agit du taux de répétition des impulsions laser. Laisser un temps relativement long entre les impulsions peut permettre un meilleur réarrangement des atomes à la surface du substrat. Une fréquence trop élevée peut engendrer des interactions entre la plume formée par l'impulsion laser précédente et l'impulsion laser du "coup" suivant. Avec le dispositif utilisé dans cette recherche, ce phénomène n'a pas lieu car les dépôts s'effectuent à des fréquences "faibles" allant de 1 à 5 Hz.
- l'énergie des impulsions laser : c'est un facteur très important qui va intervenir dans la formation de la plume (taille, forme, flux de particules..). Cela peut donc avoir de nets impacts sur le film mince produit (stoechiométrie, état de surface...) ainsi que sur la vitesse de dépôt. Cette énergie, réglable dans

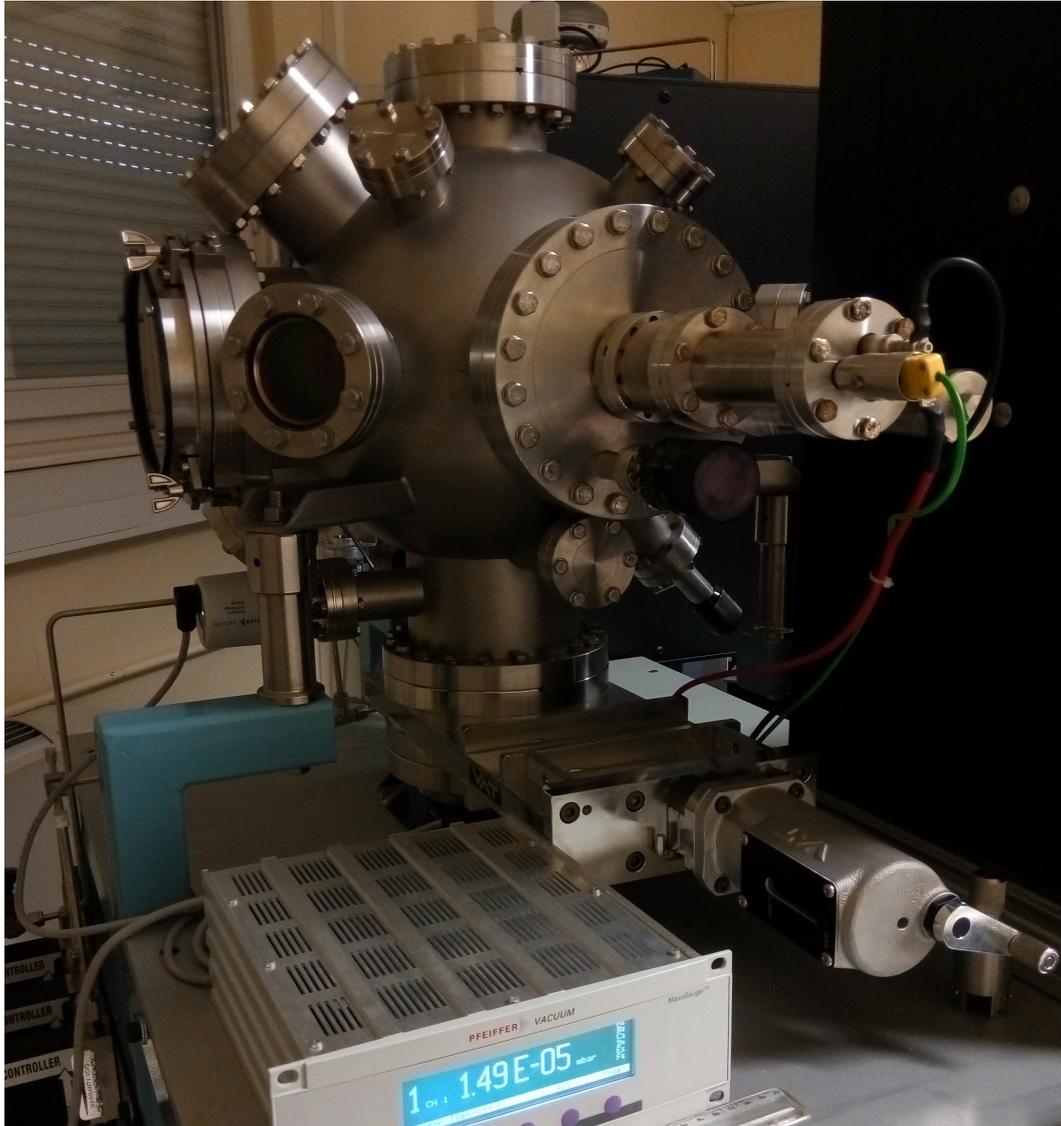


FIGURE 2.2 – Enceinte de dépôt présente à l'UCCS-Artois.

le dispositif utilisé, permet de déduire une grandeur plus commune dans les publications scientifiques car comparable entre différents systèmes : la fluence du laser. La fluence, exprimée en  $\text{J cm}^{-2}$ , n'est autre que le rapport entre l'énergie de l'impulsion laser et la surface qui la reçoit. Dans notre système d'ablation laser pulsé, cette surface, liée à la convergence du faisceau laser et donc la taille du spot obtenu, est réglée de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . Ainsi, dans notre configuration, il suffit de diviser l'énergie réglable du laser en millijoules par un facteur 100 pour obtenir la fluence.

- la température du substrat : il s'agit d'un paramètre déterminant qui va influencer sur la vitesse de déplacement des atomes arrivant à la surface du substrat, via l'énergie cinétique qu'elle va leur transmettre. Cela permet donc aux atomes d'être plus mobiles et de se placer dans une configuration plus favorable (diminution des contraintes mécaniques, mode de croissance plus régulier..). Mais une température trop élevée peut entraîner une perte de l'adhérence du film (souvent lorsque la température est proche de la température de fusion de la cible) ou engendrer et accélérer des transformations chimiques par l'énergie qu'elle apporte. Notamment les phénomènes d'oxydation, d'interdiffusion et de formation d'alliages avec le substrat sont à craindre.
- la distance cible-substrat : ce facteur impacte directement les caractéristiques du plasma arrivant à la surface du substrat, c'est-à-dire sa taille, sa composition, le flux de particules... Cela peut donc modifier fortement la formation du film mince (vitesse de dépôt, mode de croissance, stoechiométrie de la couche, formation de gouttelettes, contraintes intrinsèques...).
- la pression dans l'enceinte de dépôt : il s'agit d'un des avantages de l'ablation laser pulsé, elle permet de travailler sous vide mais également en présence de gaz de nature variée (argon, azote, oxygène, hydrogène...). La présence de gaz peut permettre d'introduire de nouveaux éléments dans le plasma (en particulier l'oxygène pour obtenir la formation d'oxyde) mais cela va aussi provoquer une modification de la forme et des propriétés de la plume. L'hydrogène permet notamment d'avoir un environnement réducteur et d'éliminer ou d'éviter la formation de certains oxydes,<sup>[72]</sup> voire même d'obtenir un dépôt hydrogéné *in situ*.<sup>[73,74]</sup> Cela permet également une amélioration du transfert de l'énergie cinétique du matériau ablaté.<sup>[75]</sup> Malheureusement, notre système ne permet pas l'utilisation d'hydrogène dans l'enceinte.

Concernant la température lors d'un dépôt de matière, l'équation décrivant le

taux de nucléation hétérogène est du type :

$$\dot{N} = N^* A^* \omega (\text{Nuclei/cm.s}) \quad (2.1)$$

ou  $N^*$  est donné par :

$$N^* = n_s \exp \frac{-\Delta G^*}{K_B T} \quad (2.2)$$

et correspond au nombre d'équilibre de noyaux,  $\omega$  est le taux d'impact d'atomes sur les noyaux de la zone critique  $A^*$  et  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $n_s$  est la densité de tous les sites possibles de nucléation.

Une augmentation du taux de nucléation est observée pour une énergie libre plus négative et est inversement proportionnelle à la température. Cela suggère que les films monocristallins ont tendance à croître à haute température. Ainsi, une température élevée conduit à une enthalpie plus importante, et donc des grains plus gros et moins nombreux. A l'inverse, un taux de nucléation élevée va diminuer l'enthalpie et entraîner des grains plus nombreux et plus petits.

La température est un facteur très important pour gouverner la taille des grains. De manière générale, les petits îlots formés vont avoir tendance à coalescer pour former de gros grains lorsque la température est élevée. La température joue donc un rôle sur le taux de nucléation en réduisant ce dernier. Si la taille des grains est gouvernée par la nucléation et la croissance, c'est plus ambigu : un taux de nucléation élevé conduit à de petits grains, alors qu'une croissance élevée augmente la taille des grains... Par ailleurs, on sait que la barrière de nucléation est également définie par l'énergie de surface entre le film et le substrat. D'où l'importance majeure, en plus de la température, du choix du substrat.

### Phénomènes de croissance rencontrés

La nucléation est un phénomène qui a lieu hors équilibre et de nombreuses théories ont été proposées pour expliquer ces processus de nucléation.<sup>[76,77]</sup> Néanmoins ce phénomène reste toujours très difficile à expliquer et appréhender et les recherches se poursuivent. Bauer, en 1958,<sup>[78]</sup> a tout de même établi trois modes classiques de croissance d'un film mince :

- le mode de croissance en îlots (Volmer-Weber) : ce mode intervient lorsque les atomes arrivant à la surface sont beaucoup plus "attachés" entre eux qu'avec les atomes du substrat. C'est souvent le cas de films métalliques déposés sur

Mode de croissance	$T < 1$	$1 < T < 2$	$T > 2$
Franck-van-der-Merwe/2D			
Volmer-Weber/3D			
Stranski-Krastanov/mixte			

FIGURE 2.3 – Représentation schématique des trois modes de croissance.  $T$  est le recouvrement atomique du substrat, en monocouches atomiques.<sup>[79]</sup>

des substrats isolants.

- le mode de croissance couche par couche (Frank-Van der Merwe) : cette croissance est valable quand les atomes déposés établissent de fortes liaisons avec les atomes du substrat. Cela conduit à une croissance épitaxiée, comme c'est le cas pour de nombreux systèmes métal-métal ou semiconducteur-semiconducteur.
- le mode de croissance mixte (Stranski-Krastanov) : pour ce mode, l'énergie de contrainte par unité de surface du film est grande devant l'énergie de surface permettant la nucléation des couches suivant la couche initiale. Ce mode est observé dans les systèmes métal-métal et métal-semiconducteur.

Ces modes de croissances, illustrés figure 2.3, sont de premières approximations, et on ne peut statuer sur un mode précis pour un système particulier. En effet, la majorité de ces paramètres (énergie de surface, énergies de contraintes...) sont dépendants des conditions de dépôt et de l'état de surface du substrat. Ainsi, le mode de croissance d'un film sur un substrat peut varier selon les conditions opératoires (température, distance cible-substrat, pression résiduelle...).

Les différents types de croissance sont également reliés à un autre critère compris assez pauvrement : le phénomène d'adhésion. Ce dernier rejoint les phénomènes d'épitaxie, de nucléation et les modes de croissance. Les forces d'adhésion sont généralement définies comme des forces de Van Der Waals qui attirent deux corps lorsqu'ils sont intimement en contact (distance de l'ordre du rayon atomique). Dans certains cas, il n'y a pas ou peu d'adhésion entre le matériau pulvérisée et le substrat,

les atomes arrivant à la surface n'accrochent alors pas sur le substrat et "tombent" dans l'enceinte. Afin d'améliorer l'adhésion, le dépôt d'une couche intermédiaire peut être envisagé. Cette technique est utilisée généralement dans le cas de métaux déposés sur substrats en verre. L'idée est d'obtenir des forces d'adhésion plus importantes que les contraintes intrinsèques afin que le film "attache" au substrat.

Les contraintes intrinsèques sont les contraintes inhérentes au processus de dépôt. Elles proviennent de nombreux facteurs et varient selon les conditions d'ablation, la température et le type de matériau déposé. L'accumulation de ces contraintes de process se produit durant la croissance du film et deux mécanismes ont été identifiés.<sup>[80]</sup> Le premier est un mécanisme de recristallisation, lorsqu'un phénomène de recuit pendant le processus de dépôt apparaît et engendre des rétrécissements et des déformations autour de ceux-ci. Cet effet est fortement lié à la pression lors du dépôt, qui affecte le taux de nucléation. Le second mécanisme est la coalescence de cristallites, qui a lieu quand les joints de grains s'assemblent et forment des contraintes de traction dans le film. Cela est souvent observé dans les couches présentant de la porosité. Ce mécanisme de coalescence est davantage favorable à haute température. Les conditions d'ablation peuvent également renforcer ces mécanismes : les atomes arrivant à la surface avec une énergie plus importante peuvent se déplacer sur la surface et diffuser à travers les grains. Ainsi, une ablation de faible énergie conduira à un film plus amorphe avec moins d'opportunité de croissance de grains et une plus faible coalescence de cristallites.

Il est peu courant de rencontrer des contraintes compressives parmi ces contraintes intrinsèques au processus, notamment dans le cas des métaux. Dans ces quelques cas, il a été proposé un mécanisme d'insertion atomique amenant une densification des joints de grains et induisant des contraintes résiduelles de compression.<sup>[81]</sup> Il y a enfin un stress interne lié à la température lors du dépôt. Une expansion thermique se produit entre le film et le substrat et entraînera également des contraintes.

La réalisation d'un recuit est la méthode utilisée par défaut qui permet de relâcher une grande partie de ces contraintes. Cependant, comme décrit précédemment, dans le cas de films avec des éléments miscibles, il peut se produire des phénomènes d'interdiffusion non souhaités.

## 2.6 But et objectifs de recherches

Les couches minces peuvent donc représenter un système modèle dans l'investigation de matériaux pour le stockage d'hydrogène. Ils permettent d'étudier une large gamme de compositions, de former de nouvelles phases, d'appliquer des contraintes... Tous ces facteurs sont importants dans l'optique des matériaux pour le stockage d'hydrogène.

Il faut cependant garder à l'esprit que les comportements thermodynamiques de ces films peuvent différer de ceux des matériaux à l'état massif. Différents phénomènes apparaissent à une si petite échelle, en particulier l'influence du substrat ou des couches adjacentes, la microstructure ainsi que les contraintes intrinsèques.

Plutôt que de manquer d'enthousiasme au regard des applications potentielles de cette méthode, il est plus judicieux de l'assimiler à une technique permettant d'optimiser et d'étudier les effets à l'échelle de grandeur des films minces. Il a été montré, par l'étude d'une quantité de différents matériaux, que ces effets de contraintes au niveau nanométrique affectent les propriétés thermodynamiques du matériau et de son hydrure.<sup>[20]</sup>

Cependant, malgré la relativement grande quantité d'études autour de ce sujet dans la littérature, il y a encore beaucoup à comprendre, particulièrement dans certains domaines concernant  $MgH_2$ . Par exemple, il n'y a pas d'étude poussée sur la relation entre la microstructure et son influence sur la diffusion de l'hydrogène dans la couche. De plus, l'influence du mécanisme de croissance du film selon son épaisseur n'a pas non plus été exploitée profondément. Il s'agit pourtant de facteurs pouvant influencer fondamentalement le comportement du magnésium. Ainsi est-il possible d'utiliser le substrat, la microstructure des films et les conditions d'hydrogénation pour tirer profit de cette inévitable augmentation de volume? Peut-on, grâce aux contraintes engendrées par la technique, obtenir de nouveaux alliages avec des propriétés de stockage intéressantes?

Les objectifs des recherches en couches minces sont donc les suivants :

- appréhender les relations entre les conditions de dépôt et la microstructure du film résultante
- examiner le comportement des films préparés par rapport à l'hydrogène et chercher des rapprochements avec leurs propriétés microstructurales
- étudier l'utilisation de la PLD comme un moyen potentiel de synthèse de nouvelles phases d'alliages à base de magnésium, en lien avec les recherches

théoriques

### 2.6.1 Perspectives de la thèse

Par delà la recherche de matériaux pour stocker l'hydrogène, il convient de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans l'interaction de l'hydrogène avec la matière. En effet, la recherche d'un matériau de stockage optimal est un procédé compliqué, où des interactions entre de nombreuses variables doivent être considérées. D'une part, la modélisation permet d'étudier ces interactions de manière plus ciblée (isolée). Elle autorise l'étude, par exemple, des effets de taille sans avoir en supplément l'influence d'un solvant, d'une technique de synthèse ou d'impuretés. La simulation peut aussi décrire la dissociation de l'hydrogène à la surface d'un matériau : quels atomes favorisent la dissociation ? Quels sont les sites où l'hydrogène vient se placer ? Comment l'état de surface (plateaux, marches ...) influe-t-il sur la dissociation ? Il y a également le problème inextricable de la prédiction de nouvelles structures cristallographiques, un challenge qui fait rage depuis des dizaines d'années et pour lequel de nouvelles méthodes prometteuses émergent. D'autre part, cet état de l'art des matériaux pour stocker l'hydrogène a montré l'importance des nouvelles techniques de synthèse dans l'optimisation du stockage par le magnésium. La synthèse de couches minces, en particulier, rend possible l'addition d'effets positifs : alliages, nanostructures, contraintes sur le matériau, présence de défauts...

Ainsi nous observons ici deux branches complémentaires dans la recherche fondamentale de nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène. La modélisation va permettre d'obtenir des pistes sur de nouveaux alliages potentiellement stables et intéressants pour le stockage de l'hydrogène alors que la synthèse en couches minces va permettre d'induire des contraintes pour accéder à ces nouveaux alliages et valider ou non leur existence. Ce sont donc les principaux objectifs de cette recherche dont un descriptif complet sera présenté dans les chapitres suivants.

## **Deuxième partie**

# **Techniques numériques et expérimentales**



# Algorithme évolutionniste et méthodes d'exploitation

Ce chapitre présente, dans un premier temps, la méthode d'optimisation globale qui a été employée pour la prédiction de structures cristallographiques. Tous les paramètres réglables par "l'utilisateur" ainsi que tous les opérateurs et particularités propres à cette méthode y sont détaillés. Ensuite, les différentes analyses et données physico-chimiques que l'on peut obtenir à partir de la structure d'un solide sont présentées afin de montrer la quantité d'informations disponibles uniquement grâce à l'exploitation de la structure.

## 3.1 Le code USPEX

### 3.1.1 Présentation

USPEX<sup>[82-84]</sup> est une méthode de prédiction de structures cristallines basée sur le principe de l'algorithme évolutionniste. Il s'agit d'un code informatique qui a déjà largement montré son efficacité.<sup>[85,86]</sup> Des systèmes jugés très complexes à prédire, comme l'eau à l'état solide, ou la découverte de nouveaux composés, comme une nouvelle forme allotropique du carbone, ont ainsi été déterminés par ce code sans avoir à aiguiller initialement l'algorithme (on parle de recherche impartiale). USPEX utilise, pour les calculs quantiques, des codes externes et réputés tels que les codes Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) ou VASP, mais peut également être implémenté avec des codes de calculs non *ab initio* utilisant, par exemple, des champs de forces comme le General Utility Lattice

Program (GULP)... Son succès repose sur de nombreuses « astuces » qui lui permettent une efficacité et une grande variété d'utilisations qui dépassent tous les autres codes de prédiction. Parmi les plus importantes, on peut citer :

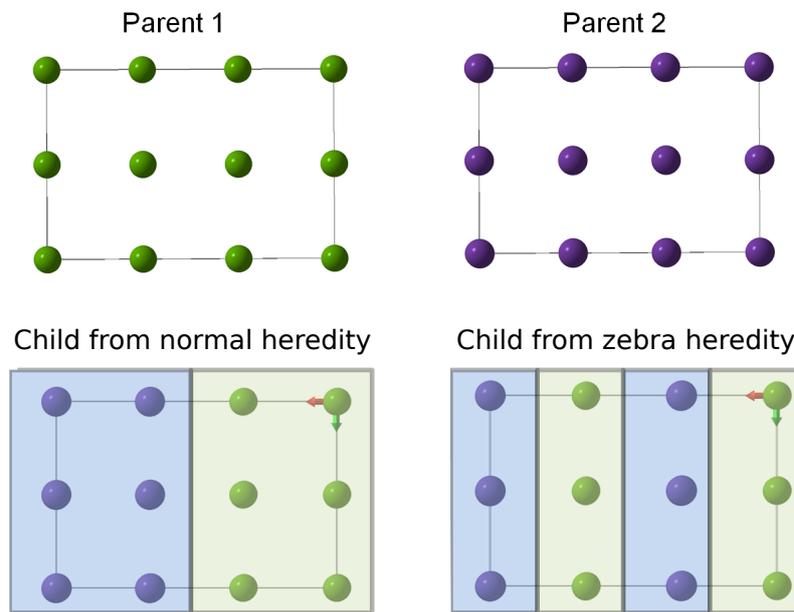
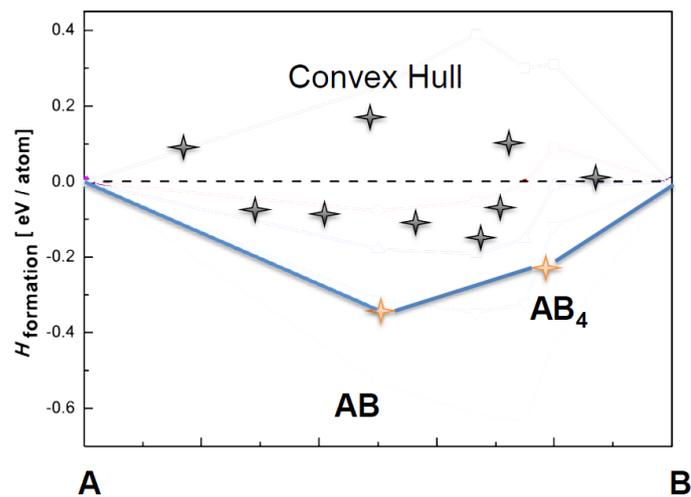
- La stratégie de recherche basée sur la DFT mais utilisant différents niveaux de précisions : toutes les structures générées par USPEX sont relaxées à un niveau "premiers principes", c'est certes plus coûteux en temps de calcul que d'estimer la stabilité des structures, dans un premier temps, par une méthode semi-empirique. Mais cette stratégie s'est montrée beaucoup plus efficace et finalement plus facile à mettre en oeuvre puisque les méthodes semi-empiriques nécessitent de nombreuses paramétrisations, parfois complexes et peuvent diriger l'algorithme vers des zones peu intéressantes de la PES. À l'inverse, USPEX relaxe la structure par paliers. Il utilise, dans un premier temps, une relaxation DFT des atomes de faible qualité (basse résolution dans l'espace réciproque et petite énergie de coupure pour la base d'ondes planes), ce qui permet un calcul assez rapide tout en gardant une précision correcte. La structure est ensuite relaxée progressivement à un niveau de plus en plus rigoureux ; en procédant ainsi, la convergence est accélérée.
- La technique « Antiseeds » qui permet de pénaliser ou de refuser certaines structures métastables rémanentes qui peuvent bloquer l'algorithme dans un minimum local.
- L'utilisation d'opérateurs de mutations performants et adaptés au type de cristal étudié, comme par exemple la permutation de type d'atomes (pour les alliages), le changement des paramètres de maille (inspiré des méthodes de métadynamique) ou encore le glissement d'atomes suivant des directions privilégiées.
- La possibilité de réaliser des prédictions avec une pression externe fixée, en jouant sur la contrainte de Pulay.
- USPEX incorpore aussi une recherche à composition variable qui permet ainsi de trouver les stoechiométries favorables et les structures stables d'un système donné.

Au niveau des limitations de la méthode USPEX, il y a bien sûr la restriction de la recherche à des structures périodiques ordonnées, étant donné que l'on applique des relations de symétrie pour obtenir un solide « infini ». Cela signifie que l'algorithme ne pourra pas travailler sur des structures pseudo-cristallines. Notons par ailleurs que l'étude de nanoparticules est aussi possible avec le code USPEX.

Ensuite, un défaut qui n'est pas réellement une limitation mais plutôt une altération liée à l'utilisation de la méthode DFT dans les calculs quantiques : il est connu que les simulations DFT ne rendent pas correctement compte des liaisons et des structures électroniques de certains isolants ainsi que des liaisons de Van Der Walls.<sup>[87,88]</sup>

Du point de vue des avantages, une amélioration du code USPEX initial permet de réaliser des simulations à composition variable<sup>[89]</sup> (on parle aussi de variation automatisée de la stoechiométrie). Ainsi l'algorithme recherche les structures stables et les stoechiométries favorables d'un système donné. L'algorithme de recherche de structure précédemment expliqué est couplé intelligemment avec une variation de stoechiométrie ainsi qu'avec une utilisation judicieuse des précédentes structures stables trouvées. En effet, l'algorithme décompose, dans un premier temps, l'espace des compositions en quelques recherches discrètes (en général, USPEX recherche d'abord les structures stables sur 4 ou 5 stoechiométries différentes). Ensuite, il utilise les meilleurs résultats trouvés dans ces recherches comme point de départ pour les autres stoechiométries, on obtient ainsi un processus auto-amélioratif qui permet d'éviter des recherches dans des « zones de la PES » déjà sondées. De plus, le couplage entre parents est amélioré (figure 3.1 page suivante) : il correspond à un assemblage «zébré» de parties des deux parents, la structure obtenue est ainsi beaucoup plus probable, surtout dans le cas de compositions variables où les structures parents peuvent être très distinctes.

Sur la figure 3.2 page suivante, on peut voir que les structures générées sont considérées comme intéressantes lorsqu'elles se situent à proximité de, ou idéalement sur, la limite de décomposition (appelée «convexhull» en anglais). Pour être thermodynamiquement stable, un composé  $A_xB_{1-x}$  doit se situer en dessous de la ligne de décomposition (en pointillés sur la figure 3.2 page suivante), ce qui signifie que son énergie de formation à partir de A et B est négative donc stabilisante. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante puisque le composé doit aussi être stable par rapport à sa décomposition en tout autre composé formé à partir de A et B, c'est-à-dire en dessous de toutes les autres possibles lignes de décomposition. La convexhull est donc définie comme le tracé, sur le diagramme représentant l'enthalpie de formation par rapport à la composition, qui rejoint les stoechiométries les plus stables. Ainsi les composés métastables les plus probables sont ceux qui sont situés au plus proche de cette ligne de décomposition.

FIGURE 3.1 – Processus de couplages.<sup>[90]</sup>FIGURE 3.2 – Représentation schématique d'une recherche en composition variable,<sup>[52]</sup> la ligne bleue représente la limite de décomposition.

### 3.1.2 Paramètres des calculs quantiques

Il est nécessaire que les calculs DFT soient "robustes" pour qu'ils ne brouillent pas les choix d'évolution faits par l'algorithme. Cela signifie que le code VASP doit être réglé pour pouvoir effectuer les relaxations des structures générées, même les plus particulières (distances entre atomes très hétérogènes, grands nombres d'atomes, formes de maille inhabituelles...). À l'inverse, il faut évidemment que l'algorithme générant les structures ne fasse pas n'importe quoi.

#### VASP

Ce code de calcul ne traite pas tous les électrons des atomes, certains sont traités implicitement en les figeant dans le cœur. Cela nécessite l'utilisation de pseudo-potentiels (cf. section sous-section 1.1.3) particuliers pour chaque atome étudié et présentés dans le tableau 3.1 page suivante. Les calculs VASP sont effectués dans l'approximation du gradient généralisé GGA. Dans cette approximation, il existe différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation selon la manière dont sont établis ses termes. Ils peuvent être de nature empirique (basés sur une interpolation numérique de résultats expérimentaux) ou construits sur la base des principes de la mécanique quantique. La fonctionnelle d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (du nom de ses auteurs) est construite par cette seconde méthode et fournit des résultats corrects avec une très bonne précision. C'est pourquoi elle représente l'une des fonctionnelles les plus utilisées actuellement et celle choisie dans cette étude. De plus, elle fait partie des fonctionnelles GGA qui décrivent le mieux les liaisons hydrogènes.

Comme présenté dans la sous-section 3.1.1, USPEX relaxe les structures générées en plusieurs étapes afin d'être plus rapide. Au niveau de relaxation le plus précis, les paramètres de VASP sont réglés afin d'avoir un maillage de l'espace réciproque d'une résolution de  $2\pi \times 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  pour décrire la zone de Brillouin, une énergie de coupure ( $E_{cutoff}$ ) d'au moins 500,0 eV et des critères de convergence pour la résolution des équations Kohn-Sham de minimum  $10^{-4}$  eV pour l'énergie électronique et  $1 \text{ meV \AA}^{-1}$  pour les forces de Hellmann-Feynman. Le code VASP peut formuler l'expression de la fonctionnelle de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron. Dans ce cas, les densités à calculer correspondent à des matrices (les matrices de Pauli) et cela augmente de façon importante les temps de calcul. Dans cette étude, les prédictions sont réalisées sans tenir compte de l'état de spin. Néanmoins, des

TABLEAU 3.1 – Principaux paramètres des pseudopotentiels PAW utilisés avec le code de calcul VASP

Atome	Configuration explicitement traitée	Rayon de coupure $r_c$ zone augmentée
Mg	$s^2p^0$	2,000 u
Ni	$s^2d^8$	2,300 u
Fe	$s^2d^6$	1,900 u
Cu	$s^1d^{10}$	2,300 u
Ti	$3s^23p^64s^23d^2$	2,300 u
Co	$4s^23d^7$	2,300 u
V	$3s^23p^64s^23d^3$	2,300 u
Ba	$5s^25p^66s^2$	2,800 u
H	$1s^1$	1,100 u

calculs avec polarisation de spin ont été effectués sur les meilleurs candidats obtenus dans le système magnésium-nickel pour comparaison (voir la figure 5.12 page 130 dans sous-section 5.2.3). Puisque les différences d'énergie obtenues sont faibles et similaires, l'état de spin n'a pas été pris en compte pour la suite de l'étude.

### 3.1.3 Opérateurs de variation de l'algorithme

Comme décrites dans la présentation des algorithmes évolutionnistes, leurs bases reposent sur le principe d'évolution des structures par couplages successifs jusqu'à atteindre "la meilleure solution". Mais ces algorithmes ne seraient pas aussi efficaces et rapides sans les mutations qui surviennent entre les générations. Ces transformations de structures sont propres à chaque algorithme et ce sont elles qui les départagent et renforcent leurs capacités. Cette section décrit tous ces opérateurs de variation tels qu'implémentés dans USPEX.

**Opérateur hérédité** Il s'agit donc du principal opérateur du EA. Dans USPEX, il se présente ainsi : un point est choisi aléatoirement sur un des vecteurs de la maille. Ensuite la maille est coupée suivant le plan parallèle aux autres vecteurs passant par ce point. La même opération est réalisée sur une autre structure, les parties de maille sont ensuite assemblées et le nombre d'atomes est ajusté pour être en accord avec les structures parents. L'algorithme procède également à des "doubles" découpes et assemblages (en gardant le même principe de fonctionnement) comme imagé dans la figure 3.1 page 80 et décrit sous le nom d'assemblage «zébré».

**Mutation de la maille** Il s'agit de modifier légèrement les vecteurs unitaires en leur appliquant une matrice déformante, les coordonnées relatives des atomes restant inchangées. Cette distorsion permet ainsi à l'algorithme de parcourir le voisinage de structures intéressantes.

**Déplacements déterminés d'atomes : "Softmutation"** Le succès et la réussite de l'algorithme USPEX doit beaucoup à cet opérateur. Il s'agit d'une mutation spéciale des coordonnées des atomes qui n'est pas aléatoire mais déterminée selon des principes physiques. Les calculs par premiers principes permettent de déterminer la matrice dynamique (aussi appelée matrice hessienne) qui regroupe les dérivées partielles secondes des forces appliquées sur les atomes.<sup>[91]</sup> Elle permet ainsi d'obtenir les fréquences propres de vibration du système et de déterminer la stabilité dynamique du cristal (nous y reviendrons dans le chapitre suivant). Ces modes de vibration correspondent aux déplacements privilégiés des atomes. Or bouger les atomes selon les modes mous du système permet d'atteindre des structures liées par des relations de symétrie groupe sous-groupe.<sup>[92]</sup> Appliquer ces déplacements aux candidats intéressants permet ainsi d'explorer les structures voisines en termes de symétrie. C'est, au final, ni plus ni moins que le principe de fonctionnement de la technique des "sauts de bassins".<sup>[93]</sup> Cette mutation, dénommée "softmutation" par le code USPEX, correspond donc à une manière de transformer les  $3N + 3$  variables décrivant les positions atomiques en un ensemble réduit de modes intéressants à explorer. Néanmoins, le calcul quantique de la matrice dynamique est extrêmement coûteux en temps de calcul. Ainsi, pour déterminer les modes les plus mous, le code USPEX construit une matrice dynamique approchée à partir des coefficients de dureté des liaisons.<sup>[94]</sup>

**Échange de types d'atomes** Dans certains cas, notamment celui des alliages métalliques pour lesquels on rencontre souvent les mêmes groupes d'espace, il est intéressant de conserver une géométrie particulière. C'est ce que fait l'opérateur "Permutation" : il échange l'identité chimique d'une ou plusieurs paires d'atomes sans changer la structure. Cela paraît naïf voire insignifiant mais cette mutation est pourtant très importante. En effet, la structure de départ et la structure avec une (ou plusieurs) paire(s) d'atomes permutés nous semblent extrêmement identiques, pourtant ces deux entités sont très éloignées dans la surface d'énergie potentielle. Cet opérateur permet donc à l'algorithme de se déplacer et d'explorer une région très

lointaine de cette surface.

D'autre part, dans le cas de prédictions à composition variable, le code `USPEX` utilise la mutation intitulée "transmutation". Cette dernière va changer le type d'un ou plusieurs atomes avec un autre type d'atome du système. La composition de la structure mutante est ainsi différente de celle de départ, cela laisse à l'algorithme la possibilité d'étudier des stoechiométries différentes, directement avec des géométries de basse énergie.

### 3.1.4 Paramètres des calculs de prédiction

`USPEX` étant un algorithme de prédiction qui ne nécessite que peu d'entrées par l'utilisateur pour initier sa recherche. De plus, il a été programmé de manière adroite pour s'adapter facilement aux codes de calculs *ab initio* ou `DFT`, notamment et particulièrement `VASP`. Pour le bon fonctionnement du `EA`, il est nécessaire d'avoir :

- le fichier d'entrées globales (`INPUT.txt`) : il indique tous les paramètres choisis pour l'algorithme d'`USPEX` (type de prédiction, symétries autorisées, nombre et nom des atomes, pression hydrostatique à appliquer, nombre de générations à produire, quantité de structures par générations, opérateurs de variations à appliquer...) ainsi le code de calculs quantiques choisi.
- en rapport avec ce code de calculs (`VASP` dans notre cas), il faut fournir au `EA` les pseudopotentiels des atomes présents et les paramètres nécessaires aux relaxations (les fichiers `POTCAR` et `INCAR` vus précédemment, sous-section 1.1.3)
- si l'on souhaite introduire des structures particulières parmi les candidats générés aléatoirement (technique des "graines"), on peut indiquer ces structures dans un format utilisable par le code de calculs (dans notre cas, le format `POSCAR`)

Un exemple de fichier d'entrées `INPUT.txt` est présenté ci-après (fig. 3.3 page ci-contre) et montre bien le peu de données à fournir à l'algorithme. Le plus délicat reste encore de tester et régler les relaxations locales effectuées sur les structures étudiées (donc les fichiers `INCAR`) par le code `VASP`. Cela afin d'être sûr que ces relaxations soient efficaces et qu'elles amènent correctement la structure vers son minimum d'énergie le plus proche.

```

1 PARAMETERS EVOLUTIONARY ALGORITHM
2 *****
3 *****
4 *          TYPE OF RUN AND SYSTEM          *
5 *****
6 *****
7 USPEX      : calculationMethod
8 301        : calculationType
9 1          : optType
10
11 % symmetries
12 2-230
13 % endSymmetries
14
15 % atomType
16 Mg Cu
17 % EndAtomType
18
19 % numSpecies
20 0 1
21 1 0
22 % EndNumSpecies
23
24 *****
25 *          POPULATION          *
26 *****
27 80         : populationSize
28 150        : initialPopSize
29 60         : numGenerations
30 10         : stopCrit
31 0          : reoptOld
32 8          : minAt
33 16         : maxAt
34 11         : firstGeneMax
35
36 *****
37 *          VARIATION OPERATORS          *
38 *****
39 1          : AutoFrac
40 0.40       : fracGene
41 0.20       : fracRand
42 0.20       : fracAtMut
43 0.00       : fracPerm
44 0.00       : fracLatMut
45 0.20       : fracTrans
46
47 *****
48 *          DETAILS OF ABINITIO CALCULATION          *
49 *****
50 % abinitioCode
51 1 1 1 1 1
52 % ENDabinit
53
54 % KresolStart
55 0.15 0.13 0.10 0.08 0.05
56 % Kresolend
57
58 10         : numParallelCalcs (how many parallel calculations shall be performed)
59 2          : whichCluster (default 0, 1: local submission; 2: remote submission)
60 Calc_VarComp_MgCu40GPa : remotefolder
61 40         : ExternalPressure

```

correspond à une recherche à 3 dimensions,  
 non moléculaire et à composition variable  
 correspond à une optimisation de l'enthalpie  
 groupes d'espace possibles pour les structures générées  
 nature des atomes  
 indique que les structures générées sont constituées  
 de bloc d'un atome de Mg et d'un atome de Cu  
 nombre de structures pour la première génération  
 puis pour les suivantes  
 nombre de générations à réaliser  
 nombres minimum et maximum d'atomes par structure  
 fractions des différents opérateurs de variation  
 chaque chiffre 1 correspond à une étape de relaxation ab initio  
 résolution du maillage de l'espace réciproque des étapes  
 pression externe (en GPa) à appliquer sur les structures

FIGURE 3.3 – Exemple complet du fichier d'entrées pour l'utilisation de l'algorithme USPEX

### paramètres sélectionnés

Pour la réussite de la recherche, il est indispensable d'avoir une bonne corrélation entre l'algorithme `USPEX` et le code de calcul `VASP`. Si l'un ou l'autre est mal paramétré, les deux systèmes en pâtiront et la recherche sera inefficace. Et c'est d'autant plus vrai dans le cadre de recherche à compositions variables.

Ainsi le code `VASP` doit être suffisamment précis pour approximer correctement l'énergie de la structure proposée (mais pas trop pour éviter des problèmes de convergence et des temps de calcul trop longs), comme l'indiquent les paramètres du précédent paragraphe. Et de son côté, `USPEX` ne doit pas générer des structures trop exotiques (avec des atomes isolés ou en collision), ni trop écartées en termes de nombre d'atomes par maille. L'algorithme connaît déjà les distances à respecter entre les atomes (et suivant le type d'atome) et il n'est donc pas nécessaire de lui préciser. Par contre le nombre d'atomes minimal et maximal par maille doit être indiqué. En effet, l'algorithme part de structures générées avec des symétries aléatoires, or la probabilité qu'une maille avec beaucoup d'atomes se soit correctement organisée est faible par rapport à une maille contenant peu d'atomes. Ainsi, si on les met directement en compétition, la "petite" structure sera plus stable et l'algorithme éliminera la "grande". C'est pourquoi il est préférable d'effectuer des simulations avec des fourchettes d'atomes assez restreintes. Dans notre situation, nous avons considéré initialement des mailles composées de 8 à 16 atomes. Ensuite, si les résultats ne sont pas satisfaisants, ou si une composition avec plus de 16 atomes est déjà répertoriée dans les bases cristallographiques, l'étude est alors étendue vers des structures avec 15 à 25 atomes (c'est le cas des systèmes Mg–Ba et Mg–Ni). Et c'est seulement après les deux prédictions effectuées que l'on compare les meilleurs résultats obtenus.

Pour la suite des paramètres du code `USPEX` : tous les groupes de symétries ont été autorisés, 150 structures sont générées pour former la première génération, puis une prédiction de 60 générations avec chacune une population de 80 individus a été réglée. Concernant les opérateurs de variation, leur répartition pour le premier cycle est ainsi : 40 % de la seconde génération est produite par hérédité, 20 % par "softmutation", 20 % par "transmutation" et les derniers 20 % sont des structures nouvelles générées aléatoirement (cf. section sous-section 3.1.3). La gestion automatique des opérateurs de variation a également été activée et l'algorithme a donc ajusté les fractions précédentes de manière autonome pour améliorer la prédiction.

Sauf mention contraire, les paramètres précédemment explicités pour le code

de calcul `VASP` et l'algorithme `USPEX` ont été appliqués à toutes les recherches de structures.

## 3.2 Analyse des propriétés physico-chimiques de structures

L'algorithme fournit donc, pour un système donné, les structures qu'il estime comme les plus probables. Or c'est à partir de la structure que découlent toutes les propriétés physiques et chimiques d'un composé : est-il conducteur, isolant, semi-conducteur ...? S'agit-il d'un matériau mou, dur, élastique, cassant...? Même la couleur et l'aspect peuvent être déduits de l'agencement des atomes.

De ces structures, il est donc possible d'obtenir de nombreuses informations, notamment la densité d'états électroniques (en anglais Density Of States (DOS)) ou encore les constantes élastiques. Il est également possible de déterminer la stabilité mécanique et dynamique du cristal ainsi que de localiser les zones "chargées" en électrons. Dans cette partie, les informations importantes obtenues à partir de la structure et leur intérêts seront détaillés.

### 3.2.1 Stabilité des structures

Il s'agit de la première étape à réaliser une fois qu'une nouvelle structure est obtenue : déterminer la stabilité de la structure. Elle doit être stable d'un point de vue cinétique, c'est-à-dire que les atomes la constituant sont dans une position d'équilibre stable.<sup>[95]</sup> Mais également calculer la stabilité d'un point de vue mécanique.<sup>[96]</sup>

#### Stabilité mécanique

La structure des cristaux définit directement les propriétés d'anisotropie de propagation des ondes élastiques. En effet, l'organisation des atomes définit une élasticité et autorise certaines déformations du cristal. Les tenseurs de rigidité et de déformation peuvent être calculés à partir des constantes élastiques du cristal (déterminables par calculs quantiques) et doivent respecter certaines règles pour que le cristal soit stable. Le calcul par premiers principes des constantes élastiques d'un cristal est implémenté dans le code de calcul `VASP`, ce dernier les déduit via des relations contrainte-déformation. À partir de ces constantes élastiques, la stabilité

du cristal peut être vérifiée (les constantes doivent vérifier la loi de Hook<sup>[96]</sup>) et les différents modules élastiques peuvent être calculés (module d'élasticité isostatique  $B$ , module de cisaillement  $G$ , coefficient de Poisson  $\nu$ , module de Young  $E$ , allongement relatif  $\epsilon$  ou encore la contrainte  $\sigma$ ) et même comparés aux valeurs expérimentales. Notons que le calcul des ces modules (mesurables à l'échelle macroscopique) est fonction des constantes élastiques et de la symétrie du cristal considéré.<sup>[97]</sup>

### Stabilité dynamique et densité d'état de phonons

La stabilité dynamique d'un cristal est liée à ses modes de vibrations. En effet, les atomes doivent pouvoir résonner autour de leur position d'équilibre sans nuire à la stabilité globale de la structure, c'est-à-dire sans provoquer de fortes interactions avec les atomes voisins et engendrer une cascade de déplacements qui détruit l'ordre du cristal. Pour s'assurer de la stabilité dynamique des composés prédits, il est donc nécessaire d'obtenir le spectre de phonons (également appelé densité d'état de phonons). Techniquement, le code `VASP` est capable de calculer la matrice hessienne, qui regroupe les dérivées partielles secondes des forces appliquées sur les atomes. Elle est obtenue en considérant les forces résultantes de tous les déplacements non-équivalents des atomes de la maille. La matrice hessienne permet donc de déterminer l'énergie de chaque mode de vibration (le quantum d'énergie qui sépare deux niveaux consécutifs est appelé phonon par analogie avec le photon qui désigne le quantum d'énergie lumineuse) et ainsi d'obtenir la densité d'états de phonons. Le code de calcul `Phonopy`<sup>[95]</sup> permet d'extraire et de tracer directement la densité d'états de phonons directement à partir du calcul de la matrice hessienne par `VASP`. Dans un premier temps, elle est utile car elle permet de discuter de la stabilité d'une structure : en effet, si une structure est instable dynamiquement, alors elle disposera de phonons de fréquences imaginaires, c'est-à-dire de valeurs négatives. De plus, cette densité d'états de phonons représente les vibrations du réseau et est donc comparable avec certains spectres expérimentaux (diffusion Raman, diffusion de neutrons, spectre d'absorption infra-rouge du cristal...) qui sont des parties du spectre de phonons car obéissant chacun à des règles de sélection particulières.

Par ailleurs, il est aussi possible d'obtenir l'énergie du point zéro (Zero Point Energy (ZPE)). Le principe d'incertitude d'Heisenberg énonce que, pour un système quantique, il est impossible de déterminer simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule. Cela implique que même à zéro kelvin, un système quantique ne peut posséder une énergie parfaitement nulle puisque dans ce cas, sa

position et sa vitesse seraient connues. Ainsi, un mouvement résiduel persiste. Les liaisons entre atomes peuvent être considérées comme un réseau d'oscillateurs harmoniques quantiques couplés (l'énergie de chaque mode de vibration est quantifiée), celui-ci donne l'énergie du point zéro, égal au minimum à :

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2}hf \quad (3.1)$$

avec  $h$  la constante de Planck et  $f$  la fréquence d'oscillation. Dans la pratique, la ZPE est aussi calculée à partir de la matrice hessienne. Cette ZPE intervient dans le calcul précis des enthalpies de formation. Cette correction est généralement négligée car très faible<sup>[98]</sup> mais elle est d'autant plus importante dans le cas des hydrures car l'atome d'hydrogène engendre généralement une ZPE relativement importante et stabilisatrice. Dans ces travaux, c'est également le code de calcul Phonopy qui a permis la détermination des ZPE.

### 3.2.2 Densité d'états électroniques

Dans un cristal, contrairement aux molécules, les niveaux d'énergie occupés par les électrons sont tellement rapprochés qu'ils forment un continuum d'énergie appelé bande d'énergie. La DOS quantifie donc le nombre d'états électroniques compris dans un intervalle d'énergie, et permet ainsi d'obtenir le nombre d'électrons compris dans cet intervalle. De plus, il est possible de fractionner cette densité d'états suivant l'origine des niveaux d'énergie (les orbitales  $s, p, d...$ ), et d'obtenir ainsi une densité d'états partielle. Cette analyse est intéressante dans l'étude des hydrures car elle permet d'identifier les transferts de charge et parfois de justifier de la stabilité du composé. D'un point de vue calculatoire, les niveaux d'énergie électroniques sont directement estimés lors des calculs par DFT, et il suffit donc d'additionner les niveaux de même valeur et de tracer ces sommes en fonction de l'énergie. Cela correspond également à "aplatir" la structure de bandes au point  $\Gamma$ , centre du réseau réciproque. Le nombre d'électrons présents dans le composé étant évidemment connu, le niveau de Fermi peut être indiqué sur la DOS. Ce niveau correspond au niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à la température de 0 K et définit donc la limite supérieure de la bande de valence. En comparant le niveau de Fermi avec les niveaux supérieurs en énergie (bande de conduction), on peut donc conclure sur le caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur du matériau, comme schématisé

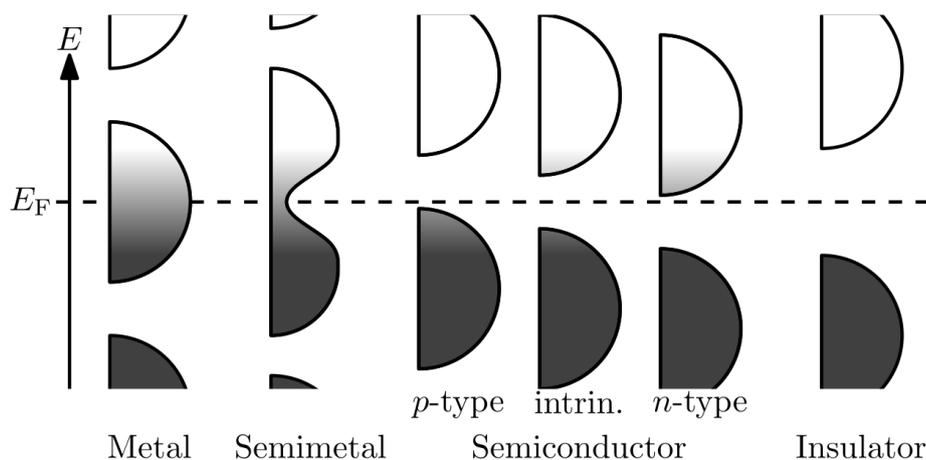


FIGURE 3.4 – Représentations schématiques de densités d'états électroniques dans des matériaux de conductivité électrique différente.<sup>[99]</sup>

sur la figure 3.4.

### 3.2.3 Représentation des interactions entre atomes

De manière très simplifiée, pour lier la mécanique quantique à des modèles plus anciens mais plus "visibles" chimiquement parlant (comme le modèle de Lewis), on peut s'appuyer sur l'utilisation des charges de Bader. En effet, Richard Bader a montré que les modèles empiriques sont connectés avec la topologie de la densité de charge quantique. Ainsi, en sommant la densité électronique dans un volume approprié autour d'un atome et en comparant la valeur obtenue avec le nombre d'électrons de l'atome, il est possible d'avoir une idée de la charge électronique gagnée ou perdue par l'atome.

Dans ce même esprit de simplification, pour avoir une représentation graphique des interactions lors de l'insertion d'hydrogène, il est possible de visualiser le transfert de densité de charge électronique. L'idée est la même que pour les charges de Bader, il s'agit de comparer la densité de charge de l'hydrure avec celle de la structure identique à l'hydrure mais en retirant les atomes d'hydrogène.

Enfin, pour avoir une autre visualisation des liaisons chimiques, Becke et Edgecombe ont développé une méthode qui repose sur la probabilité de présence d'une paire électronique.<sup>[100]</sup> Appelée cartographie de localisation électronique (abrégé en anglais Electron Localization Function (ELF)), elle est basée sur une mesure de la possibilité de trouver un électron dans le voisinage d'un autre électron de référence. Ce genre de cartographie est calculé à partir des nuages électroniques et des probabilités

de présence obtenues lors des calculs par DFT. L'ELF est intéressante car elle permet l'analyse de la localisation électronique de manière très «chimiquement intuitive». En effet, les images obtenues présentent des similitudes avec les représentations des méthodes de Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques (CLOA) utilisées pour les molécules. L'ELF est un bon outil pour décrire les liaisons chimiques d'un point de vue topologique.



## Techniques expérimentales

À travers ce chapitre, les techniques et méthodes utilisées pour la préparation et la caractérisation des films minces sont présentées et détaillées. Place d'abord à la description des opérations de dépôts de films minces par la technique de l'ablation par laser pulsé. Ensuite, dans la section 4.2, l'état de l'art et les détails expérimentaux des techniques d'analyses par diffraction de rayons X, utilisées à travers cette thèse pour résoudre les phases cristallographiques présentes suite aux synthèses, sont décrits. La section 4.3 porte sur différentes techniques de microscopie pour l'analyse de la surface des dépôts (microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique), ainsi qu'une section particulière sur la technique d'analyse élémentaire possible avec la microscopie électronique à balayage : la microanalyse X. Enfin, précisions et détails sur les expériences d'hydrogénation sont donnés dans la dernière section de ce chapitre, ainsi que quelques techniques permettant d'obtenir des informations sur les propriétés d'absorption et de désorption de l'hydrogène des matériaux synthétisés.

### 4.1 L'ablation laser pulsé

Il y a de nombreuses manières de synthétiser des films minces suivant le matériau à déposer ainsi que l'application souhaitée pour le film. Les différentes technologies de synthèse appartiennent aux domaines chimiques ou physiques. L'ablation laser pulsé ou PLD fait partie des méthodes de dépôt par voie physique et présente une polyvalence importante. Se réalisant dans des environnements très propres, la PLD, associée à des éléments de grande pureté peut produire des films avec d'infimes

concentrations de contamination. De plus, elle peut facilement produire des compositions d'alliages précises qui ne seraient pas évidentes avec d'autres systèmes de synthèse plus conventionnels (comme les procédés de fusion par arc) tout en obtenant un bon niveau d'homogénéité. L'ablation laser pulsé permet aussi de réaliser des films multicouches. Tous ces avantages ont une importance dans le domaine du stockage d'hydrogène, comme souligné dans le chapitre 2.

Le principe général de la PLD est d'envoyer des photons de haute énergie à la surface de la cible à l'aide d'un laser. Le flux et l'énergie des photons bombardant la cible sont déterminés par le type et les réglages du laser. Les photons interagissent avec la surface et rencontrent les atomes du matériau qui compose la cible. L'effet "pulsé" du laser permet d'obtenir des photons très énergétiques et il en résulte un bombardement de très forte énergie. La matière expulsée de la cible (atomes, ions...) forme un plasma. Ce plasma est fortement influencé par la pression résiduelle et le type de gaz présent dans l'enceinte. Une très basse pression limite les collisions du plasma avec les composés à l'état gazeux. Cette altération de la plume peut entraîner des changements drastiques du film déposé, en terme de composition bien sûr, mais également de morphologie et de qualité. D'autre part, quelques particules du plasma ont une énergie suffisante pour interagir avec le substrat ou les atomes précédemment déposés. Ils peuvent ainsi générer des phénomènes d'implantation ou de pulvérisation sur la surface du substrat.<sup>[101,102]</sup> Mais l'utilisation de lasers excimers (notre cas) limite ces phénomènes car ils permettent d'obtenir un plasma statistiquement homogène du point de vue de la vitesse des différentes espèces, de la direction de propagation ...

Tous les échantillons réalisés et exploités dans cette étude ont été synthétisés à l'aide du système d'ablation laser pulsé présent au laboratoire et décrit dans la partie précédente (chapitre Techniques de dépôts de couches minces). Les matériaux de départ (cibles) sont d'origine commerciale et ont une pureté minimum de 99,95 % afin d'éliminer tous les résultats parasites dus aux impuretés. Par souci d'économie des substrats et pour éviter des dépôts trop hétérogènes en épaisseur et en morphologie, les dimensions des substrats sont des carrés de l'ordre de 0,5 à 1 cm de côté. Ces substrats sont fixés sur le porte-échantillons à l'aide d'une laque d'argent. L'utilisation de cette dernière permet d'avoir une excellente adhérence avec le support même à haute température et également d'assurer une bonne conduction thermique. Mais de la laque résiduelle est alors présente au dos du substrat ainsi que sur les bords ; et il arrive parfois qu'elle soit décelée lors de l'analyse des échantillons.

La température du substrat dans l'enceinte se règle via un système de chauffage par lampe halogène. Ce dernier autorise des montées de 20 °C toutes les trente secondes. Les changements de températures sont toujours effectués dans l'enceinte sous vide, c'est-à-dire avec une pression d'environ  $10^{-6}$  mbar. Dans la pratique, la montée en température se fait de la manière suivante :

- jusqu'à 150 °C, la montée s'effectue par palier de 10 °C toutes les minutes.
- ensuite, passé cette température de 150 °C, la chauffe est accélérée avec des paliers de 20 °C toutes les trente secondes.

Pour les descentes en température, sauf cas particulier, le protocole a été fixé à une diminution de 20 °C min<sup>-1</sup>.

Lors de la synthèse des dépôts, une étape de préablation est réalisée pour toutes les cibles et à chacune de leur utilisation. Cette opération consiste à masquer le substrat présent en regard de la cible (à l'aide d'un cache rotatif présent dans l'enceinte) et à réaliser une courte étape de pulvérisation de la cible par le laser pulsé (1000 coups de laser). Cela permet de décaper la cible et d'éviter toute pollution par des composés pouvant s'être adsorbés à la surface. Pour tous les essais de dépôts de couches minces de magnésium, la durée d'ablation correspond à un nombre de 10 000 coups de laser à 5 Hz (soit environ 30 min).

## 4.2 Techniques d'analyse par rayons X

Dans le cadre de l'analyse de composés cristallisés, la diffraction de rayons X est une technique de choix, non destructive et qui fait référence en la matière. Si sa fonction primaire est de déterminer la structure cristalline d'un solide (à l'état de poudre ou à l'état massif), son niveau "d'évolution" actuel permet d'aller beaucoup plus loin dans la caractérisation d'un composé. Avec les connaissances et les technologies d'aujourd'hui, il est désormais possible de suivre l'évolution de la structure cristalline pendant un changement de phase ou une oxydation, d'estimer la taille des cristallites formant le cristal ou encore d'analyser comment une couche cristalline s'ordonne à la surface d'un autre cristal... Dans ce chapitre, ces différentes techniques utilisant les phénomènes de diffraction seront décrites et une dernière partie portera sur une méthode d'analyse indirecte de l'épaisseur et de la densité d'un film mince : la réflectométrie de rayons X.

### 4.2.1 Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

La DRX est observée quand une radiation électromagnétique rencontre une structure périodique ayant des variations géométriques du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la radiation (les rayons X interagissant avec les électrons du cristal). Les distances inter-atomiques rencontrées typiquement dans les cristaux sont de l'ordre de 0,15 à 0,4 nm, ces cristaux vont donc diffracter des radiations avec une longueur d'onde se situant dans la gamme des rayons X. L'angle et l'intensité des rayons diffractés sont corrélés à la périodicité de la densité électronique dans l'échantillon. Pour obtenir une interférence constructive qui sera observée sous la forme d'un pic de diffraction, il est nécessaire d'avoir une correspondance exacte entre, d'une part, la longueur d'onde  $\lambda$  du rayon X et son angle d'incidence  $\theta$  (aussi appelé angle de Bragg) et, d'autre part, la distance  $d$  séparant deux plans cristallographiques, suivant l'équation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Dans un cristal, les positions des atomes sont périodiques dans les trois dimensions de l'espace et forment un réseau périodique. Dans ce réseau, il est possible de déterminer une maille unitaire, qui correspond à la plus petite unité qui décrit la structure complète du cristal par translation dans toutes les directions de l'espace. La maille unitaire est caractérisée par les paramètres de maille  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  qui représentent les dimensions de chaque côté et les angles de cette maille. Les directions où se répète à l'infini cette maille sont décrites par les indices de Miller  $h, k$  et  $l$ , qui définissent également un ensemble de plan  $(hkl)$  dans ces directions. Les indices de Miller représentent les points d'intersection des plans  $(hkl)$  du réseau avec les axes de la maille unitaire. La distance entre deux plans adjacents est donnée par la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  entre les plans du réseau où les indices coïncident aux indices de Miller des plans correspondants. Par exemple, dans le cas (simple) d'une maille cubique, l'espacement entre les plans  $d_{hkl}$  est calculé par la formule<sup>[103]</sup> :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

Ainsi, en exposant un échantillon à un faisceau de rayons X, toute partie cristallisée et ordonnée va diffracter ces rayons. Il est alors possible d'obtenir un diffractogramme. Ensuite, à partir des distances  $d$  obtenues par la loi de Bragg et des relations

entre ces distances et les plans d'atomes de la maille, il est possible de remonter à la structure du cristal. À l'inverse, si l'on connaît la structure cristalline attendue, on peut valider sa présence en vérifiant la correspondance des pics.

### 4.2.2 Anisotropie des orientations cristallographiques

Dans le cas de cristaux en poudre, il est généralement supposé que toutes les orientations cristallographiques sont présentes avec la même probabilité. Ce n'est pas le cas pour les films minces où la distribution des orientations des cristallites est rarement isotropique. Cette anisotropie peut apparaître pour différentes raisons : une ou plusieurs orientations préférentielles des cristallites, un film texturé ou encore un dépôt épitaxié. Ce phénomène affecte de manière significative le diffractogramme. Alors que certaines réflexions de Bragg seront intensifiées, d'autres peuvent complètement disparaître. Cela peut d'ailleurs rendre difficile, voire impossible, la résolution structurale du cristal. Il faut alors utiliser d'autres techniques, comme la diffraction d'électron par microscopie électronique en transmission en mode précession.<sup>[104]</sup>

Pour identifier la raison de l'anisotropie parmi les différentes possibilités (texturation, épitaxie, orientation préférentielle...), il est alors nécessaire d'étudier le film en s'écartant des conditions idéales. On ne considère alors plus le film comme des mailles parfaitement ordonnées et on recherche d'autres réflexions sous différentes orientations : il s'agit de tourner ou de modifier légèrement l'angle d'inclinaison de l'échantillon. Différentes techniques sont donc possibles pour identifier l'arrangement des cristallites et sont décrites dans la suite de ce chapitre.

### 4.2.3 Détermination des domaines cristallins

#### Taille des cristallites

Outre les dimensions et la symétrie de la maille dans le solide, une autre propriété qui peut être analysée par la DRX est la taille des cristallites. Cette dernière est liée à la largeur des pics observés. Pour la quantifier, il est possible d'utiliser l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

où  $D$  est le diamètre des grains,  $K$  est le facteur de forme (on lui donne typiquement la valeur 0,9),  $B_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur du pic (en anglais Full Width

at Half Maximum (FWHM)) observé à l'angle de Bragg  $\theta$ . Suivant le diffractomètre et sa configuration, il peut être nécessaire de corriger  $B_{1/2}$  de l'élargissement dû à l'instrument.

Notons également que les cristallites correspondent à des domaines de cohérence, soit des domaines semblables en tous points à un monocristal. Les grains visibles en microscopie peuvent donc être équivalents en taille à ces cristallites si ces grains sont "monocristallins". Mais, et c'est beaucoup plus courant, les grains sont généralement un assemblage de cristallites et les deux dimensions (grains et cristallites) ne sont pas correspondantes.

### Arrangement des cristallites

Un aperçu de l'orientation relative des domaines cristallins par rapport au plan du substrat peut également être évalué par DRX via les mesures de rocking curves. Il s'agit d'une mesure de diffraction à un angle  $2\theta$  fixe, correspondant à l'angle de diffraction de la famille de plan à étudier. Lors de l'enregistrement de la rocking curve, seul l'angle  $\omega$  (entre les rayons X incidents et la surface de l'échantillon) varie et cela permet de déterminer la mosaïcité du film. Si la rocking curve obtenue est un pic, la FWHM du pic est associée à la distribution angulaire de désalignement entre les cristallites. Un pic fin (faible valeur de la FWHM) atteste alors d'une bonne qualité des cristallites (c'est-à-dire qu'elles ont des orientations très similaires). À l'opposé, une rocking curve présentant un pic large atteste d'une mosaïcité importante où les domaines cohérents sont très désorientés les uns par rapport aux autres. Il est également possible d'observer plusieurs pics. Dans ce cas, il s'agit d'un film polycristallin et il y a autant de pics que d'orientations particulières du film par rapport au substrat. La largeur de ces pics définit la mosaïcité de chacune de ces orientations.

Cette méthode permet donc d'obtenir des informations sur la mosaïcité et l'orientation du film hors du plan du substrat. Dans le cas de films structurés, orientés ou épitaxiés, d'autres méthodes sont alors nécessaires pour déterminer l'arrangement des domaines cristallins dans le plan du substrat, ce sont les figures de pôles et les cartographies de l'espace réciproque.

### Figures de pôles

Une figure de pôles est la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans  $hkl$  dans toutes les



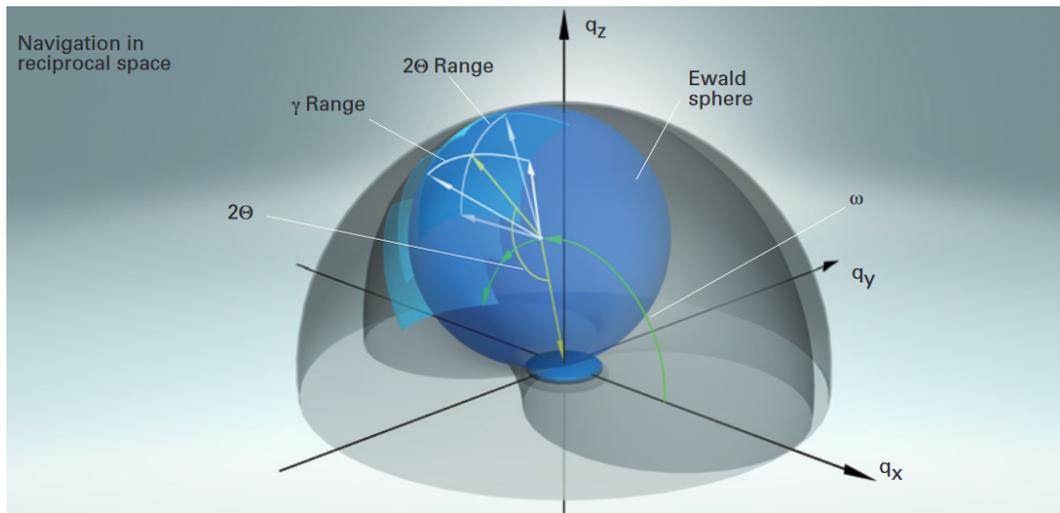


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la sphère d'Ewald et de la partie cartographiée.<sup>[107]</sup>

sphère d'Ewald. Cette dernière est une construction géométrique théorique qui permet de déterminer les points du réseau réciproque, c'est-à-dire les familles de plans cristallins, donnant lieu à la diffraction. Chaque nœud sur cette sphère correspond à une direction de diffractions possibles. Il est également possible, avec les diffractomètres actuels, de balayer une grande partie de cette sphère d'Ewald et ainsi de cartographier l'espace réciproque (figure 4.2).

D'un point de vue technique, la cartographie consiste à enregistrer la distribution d'intensité autour de l'angle de diffraction  $2\theta$  en faisant varier la mesure autour de l'angle d'incidence  $\omega$ . Elle se réalise autour de nœuds  $hkl$  judicieusement choisis et permet l'obtention de très nombreuses informations structurales (l'orientation, la taille, la morphologie ou les paramètres de maille des films minces étudiés mais encore la distribution en taille des domaines diffractants, les déformations locales et leur distribution...). Les décalages et déformations, notamment, des nœuds par rapport à leur position et leur forme idéales (figure 4.3 page ci-contre) donnent de précieuses informations sur les domaines de cohérence (variation de la distance interréticulaire, désorientation du film par rapport au substrat...).

#### 4.2.4 Réflectométrie aux rayons X

Il s'agit d'une technique expérimentale complémentaire à la diffraction de rayons X. Utilisée avec le même appareillage et dans des conditions similaires, la réflectomé-

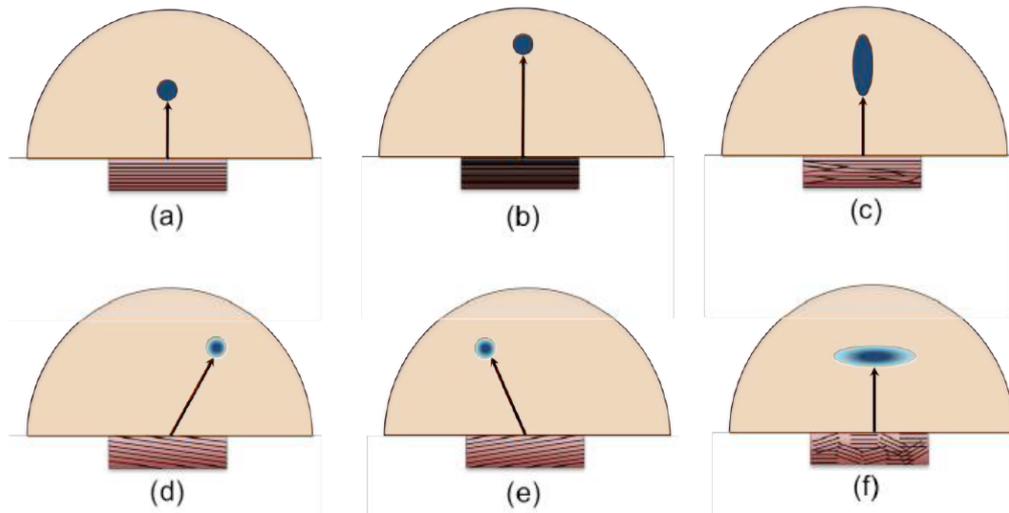


FIGURE 4.3 – Schémas illustrant la modification des points du réseau selon les modifications des distances interréticulaires.<sup>[108]</sup>

trie de rayons X (en anglais X-Ray Reflectometry (XRR)) permet l'étude de l'épaisseur ainsi que de la densité apparente des films minces. Pour des angles rasants la surface de l'échantillon, l'intensité des rayons X diffusés donnent des informations sur la densité électronique, notamment sur son caractère stratifié en fonction de la profondeur du fait des plans atomiques.

La XRR consiste donc à analyser l'intensité du faisceau de rayons X réfléchi par le film mince aux angles rasants et plusieurs informations peuvent être récupérées. D'une part, sous des incidences très faibles (pour un angle inférieur à l'angle critique ( $\theta_c$ ), de l'ordre du degré), une réflexion totale se produit. Mais au-delà de cet angle critique, la réflexion aux différentes interfaces induit des franges d'interférence (appelées franges de Kiessig<sup>[109]</sup>). Ces interférences sont d'autant plus prononcées qu'il existe une différence notable en termes de densité électronique entre le substrat et la couche ou les couches le recouvrant.<sup>[110,111]</sup> De plus, les oscillations périodiques formées ont un lien avec l'épaisseur du film. En effet, l'angle  $\theta_m$  correspondant au maximum de la  $m^e$  interférence constructive est relié à l'angle critique par :

$$\theta_m^2 = m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + \theta_c^2 \quad (4.4)$$

où  $d$  est l'épaisseur du film. En traçant  $\theta_m^2$  en fonction de  $m^2$ , l'ordonnée à l'origine vérifie le carré de l'angle critique et la pente  $a$  permet de déterminer l'épaisseur de la

couche selon l'équation :

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}} \quad (4.5)$$

D'autre part, la valeur de l'angle critique  $\theta_c$  donne également des informations. Dans le cas de rayons X, l'indice de réfraction complexe est donné par  $n = 1 - \delta + i\beta$  où  $\delta$  est la dispersion du faisceau de rayons X et  $\beta$  son absorption. L'angle critique  $\theta_c$  peut être calculé en utilisant la dispersion suivant la relation suivante :  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ . Le terme  $\delta$  est fonction de la densité  $\rho$  du matériau, du numéro atomique  $Z_i$ , de la masse atomique  $m_i$ , de la fraction atomique  $x_i$  et du facteur de diffusion atomique  $f'_i$  des  $i$  différents types d'atomes composant le film. L'angle critique est alors donné par la relation :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\lambda^2 r_e N_A \rho \sum_i x_i (Z_i + f'_i)}{\sum_i x_i m_i}} \quad (4.6)$$

où  $r_e$  est le rayon de l'électron ( $2,818 \times 10^{-15}$  m) et  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>). Ainsi, connaissant l'angle critique et la nature chimique du film déposé, il est possible de déterminer la densité apparente de la couche.

Enfin, la décroissance exponentielle de l'intensité des rayons réfléchis nous donne des informations sur la rugosité du film.<sup>[112]</sup> Plus la chute est brutale, plus le film a une rugosité importante. Cette dernière information est qualitative et sert principalement dans le cas de comparaison de films de nature assez proche et déposés sur des substrats similaires.

#### 4.2.5 Dispositif et conditions expérimentales

Pour la présente étude, un diffractomètre Rigaku Smartlab<sup>[113]</sup> utilisant une anode tournante de 9 kW au cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54059 \text{ \AA}$ , tension de 45 kV, courant de 200 mA). De manière générale, l'appareil est utilisé dans une configuration en faisceaux parallèles (Parallel Beam (PB)) pour réaliser des diffractogrammes de type  $\theta - 2\theta$ , en couvrant le domaine de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  pour l'angle  $2\theta$  à une vitesse de  $3^\circ \text{ min}^{-1}$  et avec un pas de  $0,02^\circ$ . Cette configuration a servi également aux études de mosaïcité (mesures de rocking curves). Pour la XRR, un pas de  $0,01^\circ$  a été utilisé dans la plage de  $0^\circ$  à  $4^\circ$  pour  $2\theta$  avec l'utilisation de l'atténuateur automatique. Dans le cadre des mesures de figures de pôles, l'acquisition des rayons diffractés nécessite parfois d'enlever le monochromateur et d'utiliser une configuration en microdiffraction.

Dans ce cas, le faisceau parallèle de rayons X est concentré sur une surface beaucoup plus petite de l'échantillon : un disque de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cette configuration en microdiffraction permet également, en décalant de quelques degrés le capteur de rayons X par rapport à la configuration  $\theta - 2\theta$ , d'acquérir un signal de diffraction important de la part du film (qui dispose de domaines désorientés) tout en s'affranchissant des pics du substrat (qui ne diffracte que pour la valeur  $2\theta$  précise).

Le diffractomètre utilisé dispose également d'une amélioration : un module permettant de chauffer l'échantillon sous différents flux gazeux dans l'enceinte même du diffractomètre. Il s'agit d'un support chauffant en nitrure d'aluminium, surmonté d'un dôme en carbone graphite ventilé (afin de refroidir ce module dans l'enceinte du diffractomètre) et équipé d'une arrivée de gaz (air, oxygène ou azote sont disponibles dans notre cas). Cela nous a permis de réaliser des études en température (le module peut monter jusqu'à 1100 °C), dans une configuration de microdiffraction pour éviter d'irradier le support et de superposer ses pics de diffraction à ceux de l'échantillon.

### **4.3 Analyses de couches minces par des techniques de microscopie**

Les techniques de microscopie actuelles sont variées et extrêmement évoluées. Elles sont bien loin des microscopes optiques originels et ne gardent d'ailleurs quasiment que le terme microscopie en commun avec ces outils d'observation. Tout a changé : les faisceaux de lumière et ses photons ont été remplacés par des faisceaux d'électrons pour augmenter la résolution dans la microscopie électronique. Et lorsque les photons ont été conservés, c'est toute la mécanique classique avec ses optiques, ses distances focales... qui a été remplacée par des leviers et des diodes afin d'imager le profil d'une surface avec une sensibilité atomique ! Au passage, la technique s'est vue enrichir de fonctions supplémentaires : en plus de l'observation, il est dorénavant possible d'identifier les types d'atomes présents (analyse élémentaire) et leur organisation structurale (diffraction électronique), de déterminer la conductivité électrique, magnétique (et toutes ses dérivées) et même de modifier les caractéristiques de ces propriétés (avec les différents "modes" de la microscopie à force atomique). Ce chapitre décrit brièvement les différentes techniques de microscopie utilisées et leur utilité dans cette thèse.

### 4.3.1 Microscopie électronique à balayage

Le pouvoir de résolution d'un microscope est limité par la longueur d'onde associée aux particules. Les longueurs d'onde associées aux électrons étant beaucoup plus faibles que celles de la lumière, cela a donc pour avantage d'augmenter la résolution. Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) est le dispositif qui se rapproche le plus du microscope optique conventionnel, du moins, dès lors qu'il est utilisé en imagerie. Une série de lentilles électroniques focalise un faisceau d'électrons sur l'échantillon. Dans le cas de l'imagerie, ce sont les électrons secondaires (équivalents, en quelque sorte aux rayons réfléchis, voir figure 4.4 page suivante), principalement dépendant de la topographie de l'échantillon, qui sont détectés et qui permettent une cartographie de la zone balayée. C'est le mode d'imagerie standard du MEB.

Mais il y a également les électrons rétrodiffusés (pour qui leur trajectoire s'est inversée après être passés au voisinage des noyaux atomiques, sans avoir rencontré "d'obstacles", voir figure 4.4 page ci-contre) qui peuvent être collectés. Ces derniers sont beaucoup plus sensibles à la nature des atomes présents dans l'échantillon, on obtient alors une image avec un contraste chimique donc avec une information complémentaire mais la résolution est moindre. D'autre part, ces électrons rétrodiffusés peuvent également diffracter lorsque l'échantillon contient des réseaux cristallographiques. Elle peut donc venir en complément de la DRX pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins.

Enfin, si l'on souhaite des informations sur la nature exacte des atomes présents, on s'intéresse alors aux rayons X. Ils sont émis lors de la désexcitation d'un atome ionisé par l'impact d'un électron primaire (voir fig. 4.4 page suivante). En analysant le spectre des rayons X, on peut ainsi avoir, non pas une image, mais une analyse élémentaire de la zone étudiée (on parle de microanalyse X), c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents.

Dans cette thèse, un MEB de type Hitachi S4700 a été utilisé pour réaliser des images à l'échelle micrométrique ainsi que des analyses élémentaires.

### 4.3.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (ou, en anglais Transition Electron Microscopy (TEM)) a également un fonctionnement, aux premiers abords, similaire à un microscope optique en transmission : un faisceau de particules passe à travers un échantillon très mince et les interactions avec l'échantillon permettent d'obtenir une

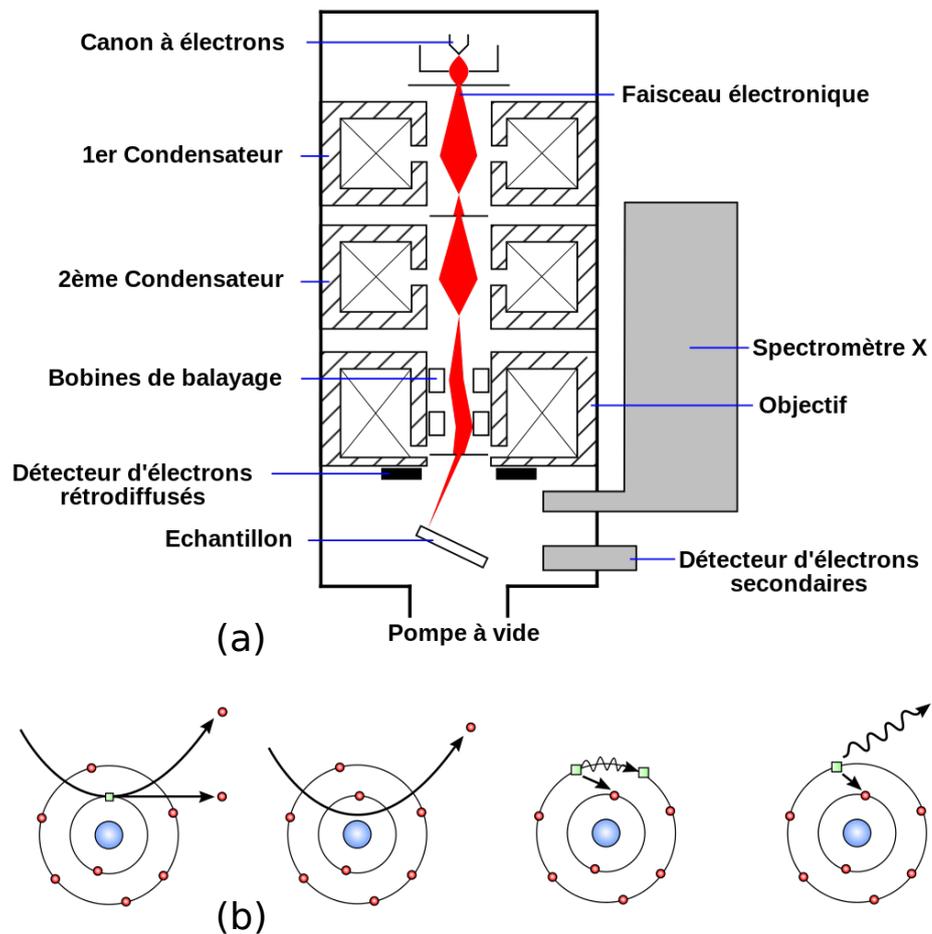


FIGURE 4.4 – (a) Schéma de principe d'un MEB avec ses différents modules d'analyses. (b) Schéma des différents signaux réémis après exposition au faisceau d'électrons (de gauche à droite) : électron secondaire, électron rétrodiffusé, électron Auger et rayon X.

image de ce dernier. Comme le nom de la méthode l'indique, il s'agit à nouveau d'un faisceau d'électrons et l'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner la grande résolution de l'appareil avec les informations liées la diffraction. Cela donne ainsi accès à des informations très précises sur la microstructure du matériau. Cette technique présente donc une complémentarité évidente avec la diffraction des rayons X. Alors que cette dernière donne des informations moyennées d'une grande surface de l'échantillon, la TEM vient apporter des informations beaucoup plus ciblées, sur l'organisation des atomes, l'orientation locale de domaines ainsi que sur des défauts cristallins comme les joints de grains, dislocations...

Dans le cas de l'étude de films minces, ce type de microscopie est généralement couplé à une découpe par une sonde ionique focalisée (en anglais Focused Ion Beam (FIB)). La découpe FIB permet d'obtenir une coupe transversale de l'échantillon, ainsi on peut observer précisément la totalité du film, de sa surface à son interface avec le substrat. Notons que dans ce cas, la TEM devient alors une analyse destructive.

Enfin, n'oublions pas qu'à l'instar de la microscopie électronique à balayage, toutes les analyses TEM peuvent être complétées par une analyse élémentaire. Certains films ont donc été caractérisés par imagerie par diffusion incohérente aux grands angles (en anglais High Angle Annular Dark Field (HAADF)), ce qui permet d'obtenir une image en contraste chimique. De cette manière, on peut obtenir une image où les couleurs correspondent à un numéro atomique et donc connaître la proportion de chaque élément dans la zone observée. Les études par TEM réalisées durant cette thèse ont été faites sur un microscope électronique à transmission FEI Technai G220.

### 4.3.3 Microscopie à force atomique

Apparue dans les années 1980,<sup>[114]</sup> la microscopie à sonde locale est l'une des techniques de microscopie les plus récentes. Elle permet de s'affranchir des limites de résolution liées à la longueur d'onde des particules incidentes. Effectivement, ce type de microscopie ne "bombarde" pas l'échantillon de photons ou d'électrons, elle balaye la surface à l'aide d'une sonde positionnée à proximité immédiate de l'échantillon, d'où l'appellation de champ proche donnée également à ce type de microscopie. Le principe se base sur l'existence de forces d'interactions entre une fine pointe de taille nanométrique et la surface étudiée lorsque la distance est très faible. Ces interactions sonde-échantillon sont de différentes natures (forces interatomiques, forces électrostatiques, interactions magnétiques, interactions chimiques, forces de

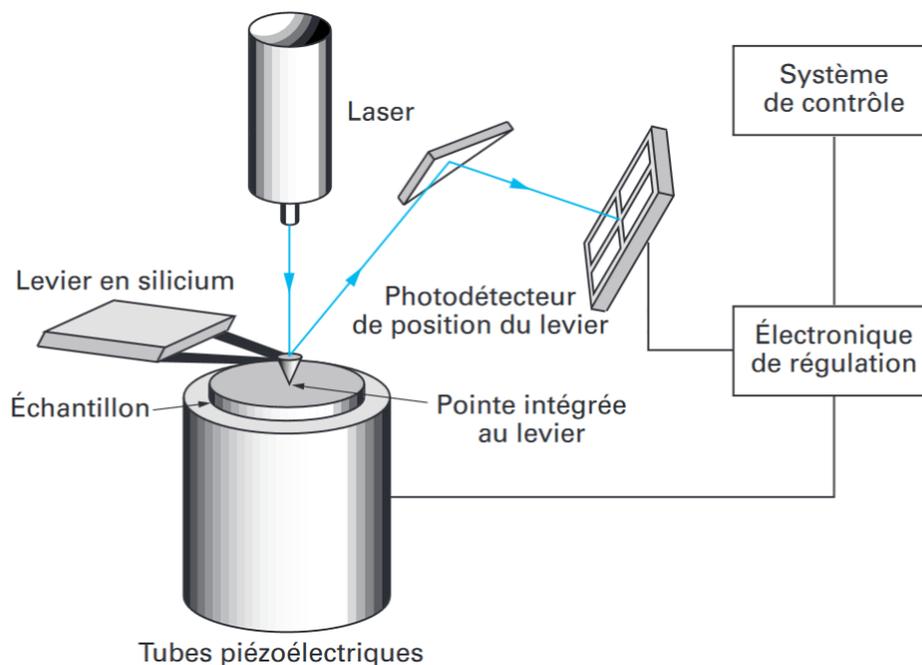


FIGURE 4.5 – Schéma de principe d'un microscope à champ proche.<sup>[115]</sup>

Van der Waals...) et donnent donc lieu à autant modes spécifiques de cartographie. Sa très haute résolution, à l'échelle nanométrique, est le fruit de deux contributions. D'une part, la détection très précise des forces s'appliquant sur la pointe. Cela est possible par l'assemblage de la pointe sur un micro-levier. la déviation d'un laser réfléchi à son extrémité permet de détecter les flexions du levier de manière extrêmement fine, et d'en déduire aussi précisément les interactions entre la pointe et la surface. D'autre part, il est également nécessaire de pouvoir déplacer la sonde (c'est-à-dire l'ensemble pointe et levier) de façon aussi précise pour obtenir une résolution aussi importante dans le plan de la surface. Ces déplacements concis sont permis grâce à l'utilisation d'une céramique piézoélectrique. L'application d'une très faible tension sur cette céramique engendre d'infimes déformations de l'ordre du nanomètre et autorise donc un balayage très fin de la surface. Notons aussi que cette céramique piézoélectrique est une partie limitante puisqu'elle restreint la surface visualisable aux déformations maximales qu'elle accepte (généralement jusqu'à la centaine de micromètres carrés).

La microscopie à force atomique (en anglais Atomic Force Microscopy (AFM)) est l'une des branches les plus connues de la microscopie à champ proche,<sup>[116,117]</sup> sa fonction première est d'étudier la morphologie de surface d'un matériau en mesurant

les forces de répulsions (forces de types Coulombiennes) exercées par les atomes à la surface de l'échantillon sur la pointe. Dans la présente étude, un microscope MultiMode V de marque Bruker a été utilisé en mode contact intermittent et dans des conditions environnementales. Ce mode contact intermittent consiste à faire osciller la sonde à proximité de la surface pour effleurer le mur répulsif en position basse. La variation de l'amplitude par rapport à l'amplitude libre (c'est-à-dire hors de tout champ de force, donc loin de la surface de l'échantillon) permet de mesurer les forces d'interactions. Ce mode est particulièrement adapté à l'imagerie d'échantillons délicats et présente l'avantage de ne pas générer de forces de friction puisque la durée de contact entre la surface et la pointe est très courte.

## 4.4 Expériences d'hydrogénation et de déshydrogénation

Pour atteindre la finalité de ce travail, c'est-à-dire étudier l'absorption et la désorption de l'hydrogène par les échantillons synthétisés, des procédés expérimentaux d'hydrogénation, nouveaux pour notre laboratoire, ont été mis en place. Avec le matériel disponible au laboratoire, il a été possible de réaliser des hydrogénations sous conditions très favorables, détaillées ci-après, mais ne permettant aucun suivi de la réaction. Pour la déshydrogénation, par contre, l'utilisation sous température de la DRX pourrait permettre de suivre l'évolution cristallographique de l'échantillon.

### 4.4.1 Procédé d'hydrogénation

Le laboratoire dispose d'autoclaves : il s'agit de réacteurs de petit volume (environ 20 mL) avec des parois en inox épaisses et résistantes qui permettent de supporter des pressions assez élevées (jusqu'à une centaine de bars). Ces autoclaves possèdent leur système de chauffage adapté et peuvent atteindre des températures jusqu'à 300 °C, une sonde de température est présente dans le réacteur et le système permet une régulation au degré Celsius près. Les montées en température sont assez rapides (autour de 10 °C min<sup>-1</sup>). Pour le refroidissement, il est possible de plonger l'autoclave dans un bain d'eau froide pour l'accélérer. Mais l'autoclave étant composé d'une grande masse de métal, il détient une inertie importante et nécessite donc du temps pour refroidir (on peut apprécier la descente en température à environ 1 °C min<sup>-1</sup>).

De manière générale, le protocole d'hydrogénation mis en place est le suivant : les films minces sont collés sur un support (bloc cubique de métal d'environ 2 cm de côté) pour éviter qu'ils ne bougent. Ce bloc est placé dans le réacteur puis ce dernier est placé sous atmosphère inerte par pompage sous vide et remplissage à l'azote (manœuvre vide/azote réalisée plusieurs fois pour purger correctement l'autoclave). Ensuite l'hydrogène est introduit à une pression statique de 60 bar (il s'agit de la pression maximale que peut délivrer la bouteille d'hydrogène présente au laboratoire) et l'autoclave est enfin chauffé à la température et pendant la durée souhaitées.

#### 4.4.2 Procédé de déshydrogénation

La désorption de l'hydrogène introduit dans la couche mince peut se faire par simple chauffage de l'échantillon, en prenant garde évidemment de ne pas atteindre les températures d'oxydation des matériaux. Mais, comme énoncé précédemment, l'uccs dispose d'un diffractomètre de rayons X capable de réaliser des mesures tout en chauffant l'échantillon sous différents flux gazeux. Il est ainsi possible d'étudier la structure cristalline du film mince par DRX en fonction de la température et du temps, ce qui a été fait pour différents échantillons réalisés au cours de cette thèse. En chauffant graduellement et en réalisant un cliché de diffraction de manière régulière, la DRX permet de suivre l'évolution de la couche en fonction de la température. Mais il est également possible de se placer "rapidement" (en quelques minutes) à une température fixée et de suivre l'évolution cristallographique du film hydrogéné à cette température donnée.



## **Troisième partie**

### **Présentation et exploitation des résultats**



## Résultats théoriques et interprétation

Ce chapitre présente les études théoriques structurales effectuées et les résultats obtenus. Le but de cette étude est de trouver un ou plusieurs systèmes réversibles alliage/hydrure à l'instar du système  $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , c'est-à-dire avec une enthalpie d'hydrogénation la plus faible possible et une désorption sans démixtion de l'alliage. Pour cela, la démarche entreprise consiste à trouver des alliages stables à base de magnésium. Ensuite de déterminer si des hydrures sont probables pour ces compositions. Il est ainsi possible de calculer l'enthalpie d'insertion de l'hydrogène et de discuter de la probabilité d'hydrogénation directe. L'hypothèse de départ choisie est que l'hydrure est formé par insertion de l'hydrogène dans l'alliage, et non à partir des éléments isolés ou d'hydrures intermédiaires. Cela est envisageable si les structures cristallines de l'alliage et de l'hydrure sont proches et que l'enthalpie d'absorption est faible. Cette optique est considérée car la formation d'hydrures à partir de plusieurs réactifs solides conduirait à des séparations de phases, des reconstructions... qui, inévitablement, impacterai la réversibilité du système.

Dans un premier temps, les paramètres utilisés pour les calculs DFT et l'algorithme évolutionniste seront indiqués, en précisant les approximations engendrées et les difficultés rencontrées.

Ensuite, les résultats "bruts" des alliages obtenus par le code USPEX seront présentés et discutés. Leur intérêt dans le cadre du stockage d'hydrogène sera précisé et des réponses à certaines questions seront données : de nouvelles compositions dans les alliages étudiés sont-elles rencontrées ? S'agit-il de structures de haute symétrie ? ...

De ces résultats, deux candidats ( $\text{MgNi}_3$  et  $\text{MgCu}$ ) ont été choisis pour poursuivre l'étude théorique relative à la recherche d'hydrures stables. Les modélisations pour

rechercher des composés hydrogénés sont un peu plus délicates et ces subtilités seront discutées. Enfin, les potentiels hydrures déterminés seront étudiés d'un point de vue structural et thermodynamique.

## 5.1 Recherches théoriques d'alliages binaires à base de magnésium

Le but de cette partie est d'explorer les systèmes métalliques à base de magnésium afin de découvrir de nouveaux composés intermétalliques. Comme présentée en toute fin d'introduction de la première partie, l'idée est de minimiser l'écart d'énergie entre le matériau avec et sans hydrogène, en cherchant dans un premier temps un alliage plus stable que le magnésium seul.

Pour éviter de perdre l'avantage de la faible densité du magnésium, les recherches ont porté sur des alliages à base de magnésium et d'éléments légers (principalement des métaux de transition de la première période). Le choix des métaux de transition est lié au fait que différents alliages et hydrures intéressants ont déjà été découverts.<sup>[35]</sup>

Par ailleurs, l'objectif des prédictions de structures à haute pression est d'étudier le comportement de ces systèmes sous contraintes. Une pression simulée de 40 GPa a été paramétrée dans les calculs. On sait que d'une part, les contraintes dans les couches minces peuvent correspondre à des pressions de l'ordre de plusieurs gigapascals<sup>[53,54]</sup> et que d'autre part le magnésium et son hydrure ont des transitions de phase qui se situe autour de quelques dizaines de gigapascals.<sup>[28,31]</sup> Ainsi la pression a été fixée à cette valeur de 40 GPa pour simuler un environnement sévère mais plausible et en observer les conséquences : sont-ils sensibles à la pression ? Vont-ils avoir une tendance à la démixtion, ou à l'inverse cela favorise-t-il la formation d'alliages ? Dans le second cas, il pourra alors être intéressant de voir l'évolution des phases avec la pression.

Les recherches théoriques de structures ont été réalisées avec l'algorithme USPEX. Celui-ci délègue les calculs par DFT au code VASP (voir section 3.1). Les résultats obtenus par cette méthode sont donc présentés ci-après.

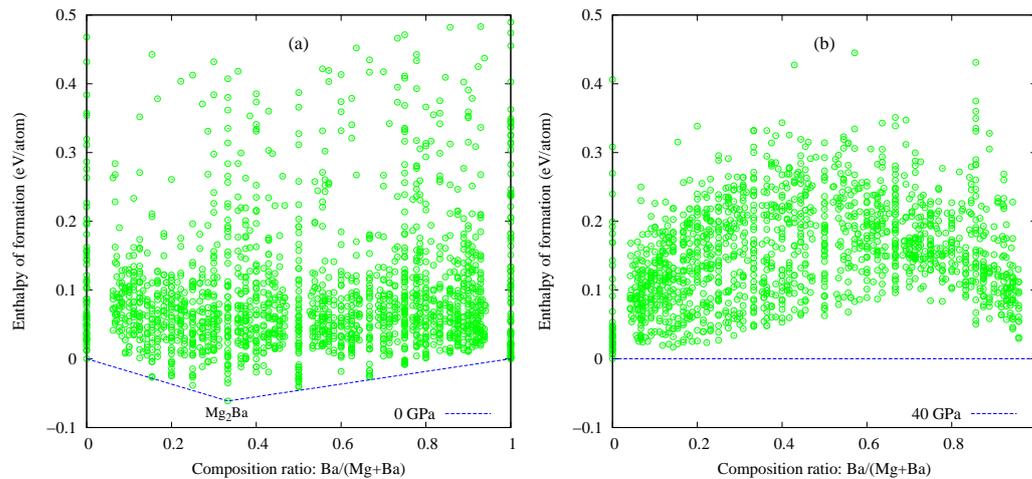


FIGURE 5.1 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–Ba en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

### 5.1.1 Résultats des prédictions d'alliages

Cette section présente les résultats retournés par l'algorithme USPEX après les simulations effectuées sans contrainte physique externe (dénotées 0 GPa dans les schémas) et sous pression hydrostatique de 40 GPa. Ces résultats sont brièvement commentés afin d'indiquer si des perspectives de recherches approfondies sont envisageables.

#### Système magnésium-baryum

Ce premier système ici présenté concerne l'étude de l'alliage entre le magnésium et un autre alcalino-terreux (ou métal alcalin) qu'est le baryum. Récemment, un nouvel hydrure ( $\text{Mg}_7\text{Ba}_2\text{H}_{18}$ ) a été trouvé dans ce système<sup>[118]</sup> mais aucun alliage de même composition n'est connu. Nous nous sommes donc penché sur ce système afin de voir si la pression pouvait influencer la formation de nouvelles structures.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.1. On observe que, sans influence extérieure, l'alliage  $\text{Mg}_2\text{Ba}$  connu expérimentalement<sup>[119]</sup> figure bien sur la ligne de décomposition. La composition  $\text{Mg}_{23}\text{Ba}_6$ <sup>[17]</sup> n'a pas pu être déterminée puisqu'elle contient plus d'atomes par maille que le maximum paramétré (25 atomes pour ce système). Par contre, la composition  $\text{Mg}_{17}\text{Ba}_2$ <sup>[17]</sup> connue expérimentalement avec un système trigonal n'a pas été trouvée, seul un composé  $\text{Mg}_{11}\text{Ba}_2$  avec une structure orthorhombique est très proche de la limite de stabilité. Sous la contrainte

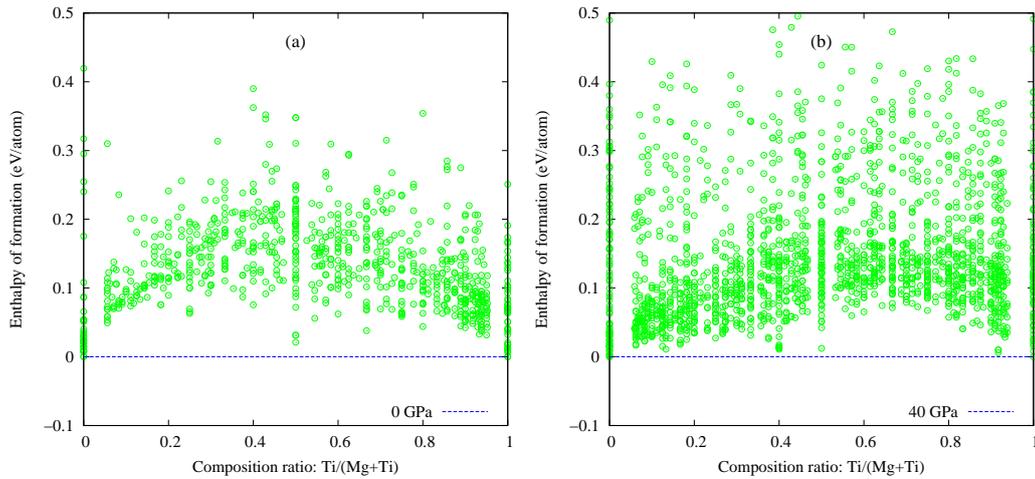


FIGURE 5.2 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–Ti en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

d’une pression élevée, le système ne présente plus aucune miscibilité entre les deux éléments. La pression a donc ici un effet déstabilisant. Cette observation nous a donc conduit à nous focaliser davantage sur les alliages avec des métaux de transition.

### Systèmes magnésium-titane et magnésium-vanadium

Le titane est un des premiers métaux de transition, il a une masse volumique faible mais surtout c’est un très bon catalyseur pour le stockage d’hydrogène dans le magnésium (il peut d’ailleurs lui-même s’hydrogéner en  $\text{TiH}_2$ ).<sup>[120]</sup> Mis à part différentes solutions solides trouvées dans ce système, aucun alliage cristallisé n’a actuellement été formé. Du côté des hydrures, divers composés hydrogénés ont été synthétisés,<sup>[35,121,122]</sup> dont plusieurs avec un ratio Mg : Ti de 7 : 1. Le choix de ce système dans notre étude théorique est donc intéressant, notamment afin de savoir si un alliage  $\text{Mg}_7\text{Ti}$  pourrait exister.

Le vanadium est également un métal de transition léger qui améliore la cinétique d’hydrogénation du magnésium.<sup>[35]</sup> À l’image du titane, aucun alliage n’a actuellement été découvert et quelques hydrures de composition  $\text{Mg}_6\text{VH}_x$  ont été formés sous des contraintes de pression de plusieurs gigaPascals.<sup>[123,124]</sup>

Les résultats des différentes prédictions sont présentés figures 5.2 et 5.3 page ci-contre. Pas de surprise pour les simulations sans pression : aucun alliage stable n’a été trouvé. Par contre, même si les prédictions à 40 GPa n’ont pas non plus déterminé

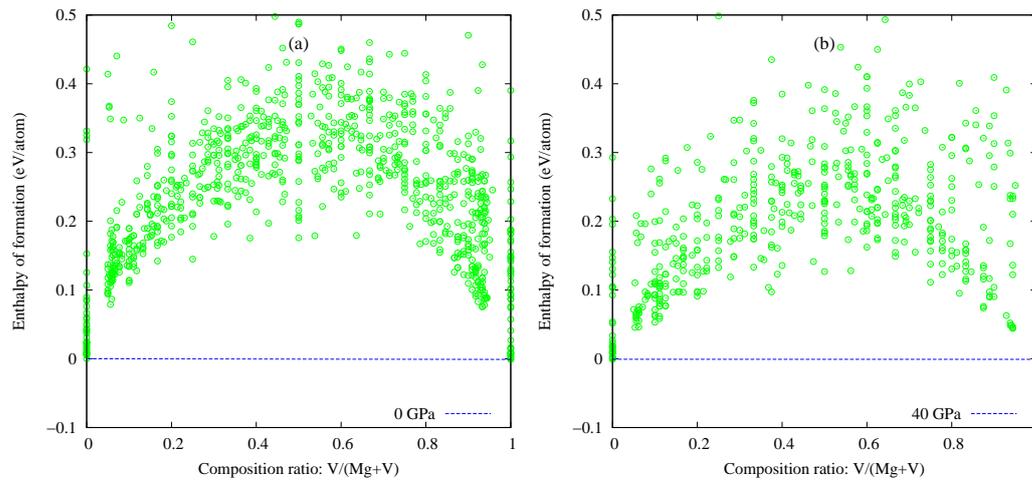


FIGURE 5.3 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–V en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

de composition stable, on voit très clairement que la pression a eu pour influence de diminuer en énergie toutes les structures métastables prédites. Ainsi, beaucoup de structures générées par l’algorithme sont à proximité de la limite de stabilité. À l’inverse du baryum, la pression semble donc, dans le cas des métaux de transition, jouer un rôle stabilisateur.

### Système magnésium-fer, magnésium-cobalt, magnésium-nickel et magnésium-cuivre

Le cas des alliages magnésium-fer a déjà été brièvement présenté dans l’introduction (section I) du premier chapitre. Son problème est similaire à celui du titane et du vanadium, il existe un hydrure  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  qui dispose d’ailleurs de la plus importante densité d’hydrogène en volume et d’une capacité massique de stockage en hydrogène de 5,43 %;<sup>[125]</sup> mais  $\text{Mg}_2\text{Fe}$  n’est pas un alliage stable. Ainsi, si un tel alliage pouvait être stable sous certaines conditions, cela aurait un attrait majeur.

Le cobalt, le nickel et le cuivre sont les derniers éléments de la première période des métaux de transitions. Dans des conditions normales, ils forment tous avec le magnésium la composition  $\text{MgMT}_2$  (MT pour Métal de Transition). De plus, le nickel ou le cuivre s’allient également au magnésium pour former  $\text{Mg}_2\text{MT}$ .<sup>[126-128]</sup> À noter également que d’autres phases ( $\text{Mg}_6\text{Ni}$ ,  $\text{MgNi}_3$ ,  $\text{MgCu}$  et  $\text{Mg}_{51}\text{Cu}_{20}$ ) ont déjà été synthétisées sous des conditions particulières et seront détaillées avec l’analyse des

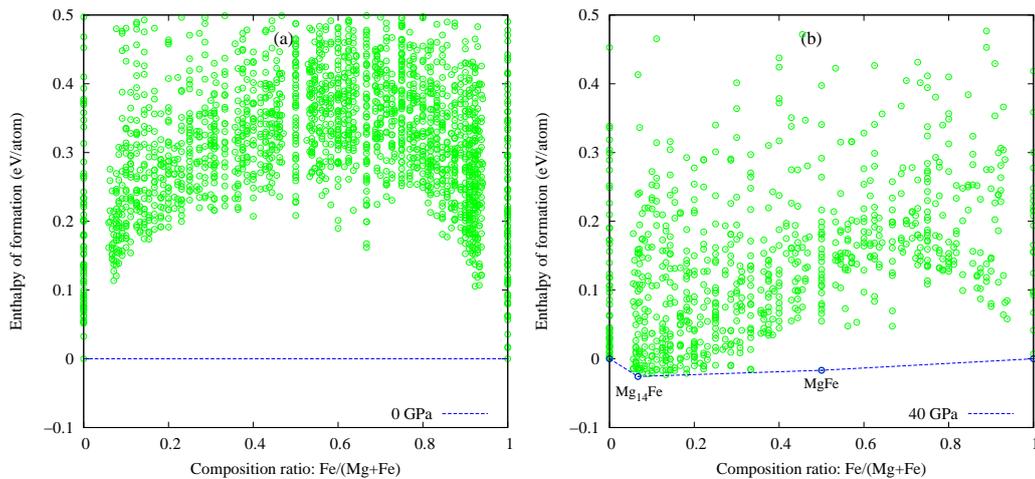


FIGURE 5.4 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–Fe en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

résultats. En faisant réagir ces alliages avec l'hydrogène, seul l'hydrure  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  se forme.<sup>[41]</sup> Il est certes un peu plus intéressant d'un point de vue thermodynamique et cinétique que  $\text{MgH}_2$  mais sa capacité massique de stockage est inférieure (3,6 %), malheureusement.

Néanmoins, il est intéressant d'étudier ces systèmes à la recherche d'autres compositions qui pourraient s'hydrogéner aisément et disposeraient d'une bonne capacité de stockage de l'hydrogène.

Les résultats, pour ces quatre systèmes, sont présentés dans les figures 5.5 page suivante, 5.4, 5.6 page suivante et 5.7 page 120. Les simulations sans pression sont en accord avec les résultats expérimentaux : on observe bien les compositions  $\text{MgMT}_2$  sur la ligne de décomposition des systèmes respectifs. De même pour  $\text{Mg}_2\text{MT}$  dans les systèmes alliés au cuivre et au nickel. En ajoutant aux prédictions une pression isostatique importante, on observe cette fois de nombreux changements. En effet, la pression a suffisamment stabilisé certaines phases pour qu'elles franchissent la limite de stabilité. De nouvelles structures sont ainsi potentiellement synthétisables, et il est donc intéressant, pour ces systèmes, d'approfondir l'étude de ces nouvelles phases et de partir à la recherche de possibles hydrures.

Notons qu'il a été découvert, expérimentalement, un nouveau composé  $\text{Mg}_{51}\text{Cu}_{20}$ <sup>[127]</sup> avec un groupe d'espace *Immm* dans le système Mg–Cu ainsi que  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  avec une structure de type  $\text{Mg}_6\text{Pd}$  dans le système Mg–Ni.<sup>[129]</sup> Ces deux composés ont des structures particulières qui disposent de plus d'une cinquantaine d'atomes par maille

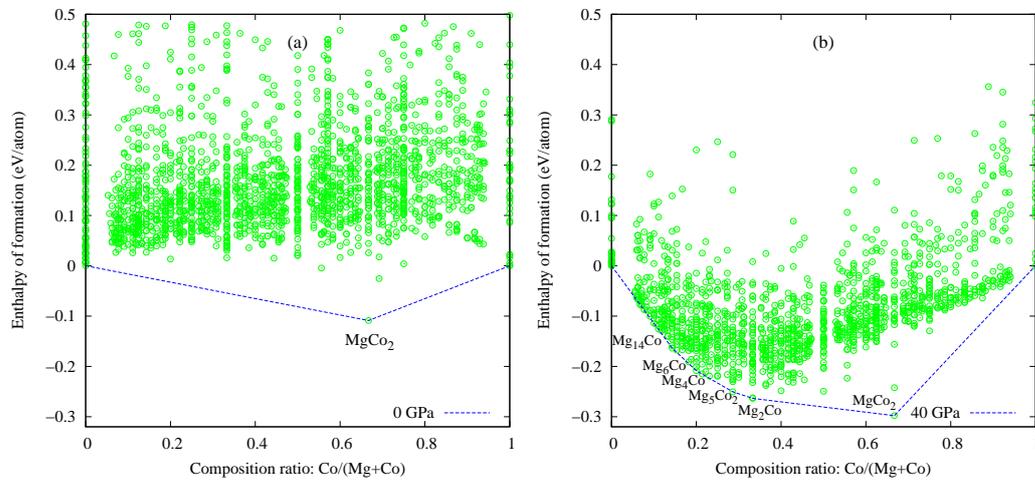


FIGURE 5.5 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–Co en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

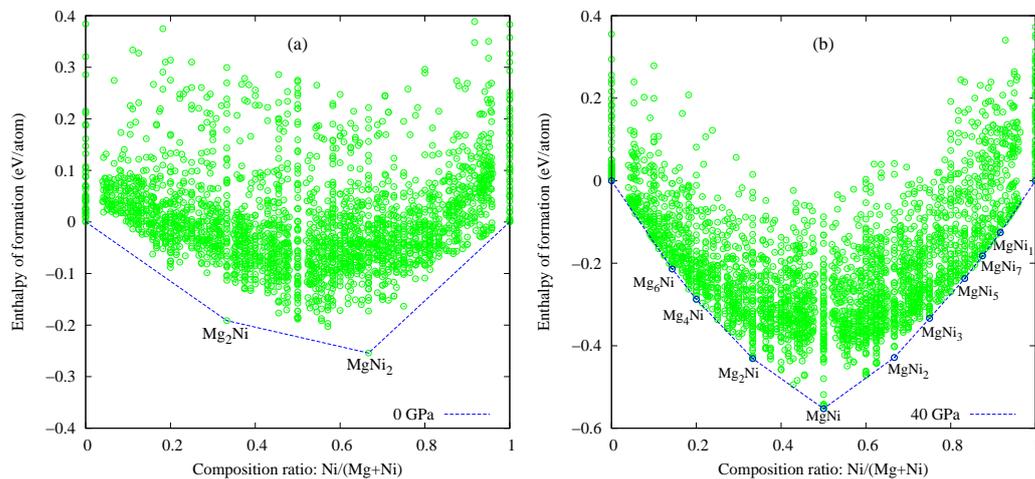


FIGURE 5.6 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–Ni en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

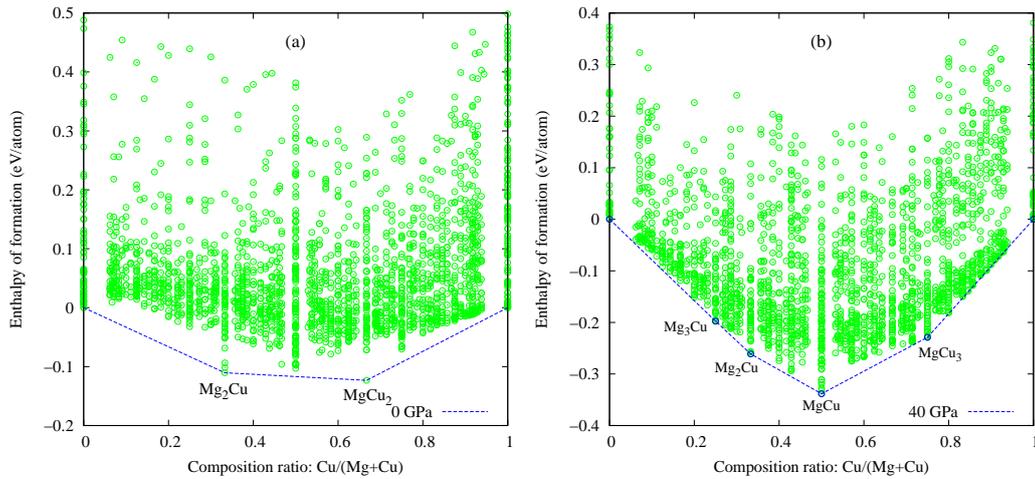


FIGURE 5.7 – Stabilité des structures prédites dans le système Mg–Cu en fonction de la pression simulée (a) 0 GPa, (b) 40 GPa.

primitive. Cela dépasse largement les limites qui ont été imposées à l'algorithme. De si larges structures ne peuvent être prédites lors de simulations à compositions variables, d'où leur absence dans les résultats obtenus. On peut néanmoins remarquer qu'à ces ratios de compositions (autour de 0,25 pour le système Mg–Ni et 0,15 pour le système Mg–Cu), l'algorithme a décelé "une zone de stabilité" en trouvant de nombreux composés méta-stables. Cela indique que la méthode de prédiction utilisée, à défaut de trouver les phases correctes de l'état fondamental, réussit à déterminer les secteurs de compositions potentiellement stables.

## 5.2 Étude des alliages binaires à base de magnésium trouvés

La section précédente montre que l'algorithme USPEX a trouvé de nouvelles phases supposées stables à haute pression. Nous allons discuter de leur structure cristallographique et de leur intérêt. Une description des différentes phases trouvées, par système, est présentée ci-après. Les deux systèmes Mg–Ni et Mg–Cu, en particulier, ont été approfondis afin de vérifier leurs stabilités et d'envisager de plus amples recherches.

TABLEAU 5.1 – Enthalpies de formation, paramètres structuraux des phases stables déterminées dans le système Mg–Co à 40 GPa

Formule et groupe d'espace	Paramètres de maille	$\Delta H$ (eV/atome)
$Mg_{14}Co$ $P\bar{1}(2)$	$a = 5,03 \text{ \AA}; b = 6,59 \text{ \AA}; c = 6,98 \text{ \AA}$ $\alpha = 67,96^\circ; \beta = 80,21^\circ; \gamma = 78,46^\circ$	-0,09
$Mg_6Co$ $P\bar{1}(2)$	$a = 4,96 \text{ \AA}; b = 5,01 \text{ \AA}; c = 7,65 \text{ \AA}$ $\alpha = 80,69^\circ; \beta = 87,11^\circ; \gamma = 84,21^\circ$	-0,18
$Mg_4Co$ $I4/m(87)$	$a = 6,68 \text{ \AA}; c = 2,89 \text{ \AA}$	-0,21
$Mg_5Co_2$ $C2/m(12)$	$a = 9,24 \text{ \AA}; b = 2,88 \text{ \AA}$ $c = 6,50 \text{ \AA}; \beta = 98,34^\circ$	-0,25
$Mg_2Co$ $I4/mmm(139)$	$a = 2,88 \text{ \AA}; c = 8,58 \text{ \AA}$	-0,26
$MgCo_2$ $P6_3/mmc(194)$	$a = 4,47(4,86^{[128]}) \text{ \AA}$ $c = 7,32(7,95^{[128]}) \text{ \AA}$	-0,30

### 5.2.1 Nouvelles phases du système magnésium-cobalt et magnésium-fer

Il s'agit des derniers systèmes étudiés par l'algorithme durant cette thèse. C'est dans le domaine riche en magnésium que de nouveaux alliages apparaissent à haute pression. Les tableaux 5.1 et 5.2 regroupent les phases stables déterminées à la pression de 40 GPa. Le calcul des stabilités dynamique et mécanique, notamment, sera nécessaire pour confirmer la potentielle existence de ces phases. Ces résultats sont donc présentés et discutés sous réserve de validation de leur stabilité.

TABLEAU 5.2 – Enthalpies de formation, paramètres structuraux des phases stables déterminées dans le système Mg–Fe à 40 GPa

Formule et groupe d'espace	Paramètres de maille	$\Delta H$ (eV/atome)
$Mg_{14}Fe$ $P\bar{1}(2)$	$a = 4,98 \text{ \AA}; b = 5,06 \text{ \AA}; c = 8,97 \text{ \AA}$ $\alpha = 105,18^\circ; \beta = 104,35^\circ; \gamma = 94,05^\circ$	-0,03
$MgFe$ $P4/nmm(129)$	$a = 2,68 \text{ \AA}$ $c = 6,25 \text{ \AA}$	-0,02

On observe, pour les alliages avec le cobalt, que :

- la phase  $\text{MgCo}_2$  est toujours présente sur la limite de stabilité avec la même structure.
- la composition  $\text{Mg}_2\text{Co}$  est stable à haute pression, ce qui est très intéressant puisque l'hydrure  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  est déjà connu et identifié.<sup>[130-132]</sup> De plus, la structure tétragonale trouvée est proche de celle de l'hydrure.
- enfin, plusieurs compositions riches en magnésium sont trouvées par l'algorithme ( $\text{Mg}_5\text{Co}_2$ ,  $\text{Mg}_4\text{Co}$ ,  $\text{Mg}_6\text{Co}$  et  $\text{Mg}_{14}\text{Co}$ ). Ce n'est pas étonnant au regard d'une étude théorique<sup>[133]</sup> qui a déjà montré que le cobalt s'insérait bien et perturbait peu les hydrures de magnésium dopés avec ce dernier (dans des proportions qui s'approchent des compositions trouvées ici). Les résultats présents n'exhibent pas de hautes symétries et on peut faire l'hypothèse qu'il existe une phase riche en magnésium et plus structurée qui éclipserait les autres dans ce secteur.

Et concernant le système  $\text{Mg}-\text{Fe}$  :

- des compositions sont présentes sur la limite de stabilité en appliquant de fortes contraintes de pression, mais on remarque que le gain en stabilité est de l'ordre du centième d'eV/atome par rapport aux métaux purs.
- notons l'apparition d'une phase  $\text{MgFe}$  avec une symétrie importante, et l'absence de  $\text{Mg}_2\text{Fe}$  qui aurait présenté un intérêt majeur dans l'optique du stockage d'hydrogène.
- un peu comme pour le système  $\text{Mg}-\text{Co}$ , des compositions métastables riches en magnésium sont présentes, ce qui laisse supposer que l'algorithme n'a pas trouvé l'état fondamental de la bonne composition ; mais également que la substitution du magnésium par le fer ou le dopage au fer du magnésium sont stabilisants.

Les systèmes magnésium-cobalt et magnésium-fer, à l'étude ici, montrent donc que sous l'influence de la pression, de nouvelles phases contenant une proportion importante de magnésium pourraient se former. Étant donné l'existence connue et les caractéristiques intéressantes des hydrures  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  et  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , les résultats obtenus sont donc encourageants et seront approfondis par le laboratoire ultérieurement. Il sera notamment intéressant de renouveler les recherches structurales afin de savoir si l'algorithme peut parvenir à des structures avec un meilleur degré de symétrie.

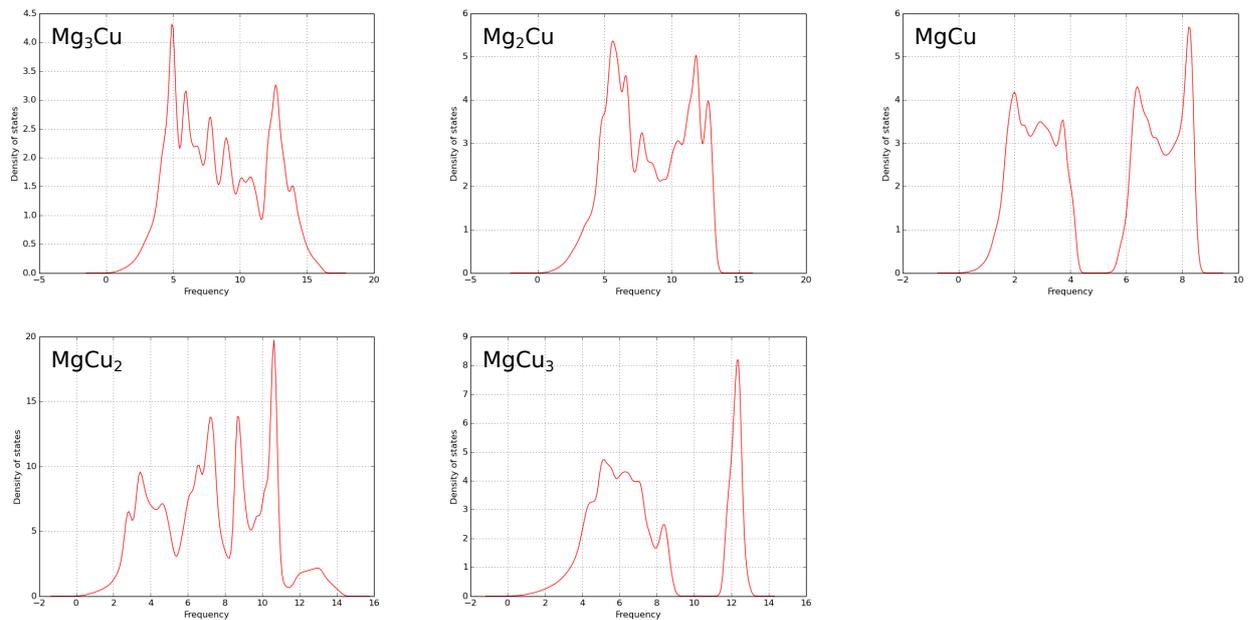


FIGURE 5.8 – Densité d'états de phonons des structures stables prédites dans le système Mg–Cu à 40 GPa.

### 5.2.2 Nouvelles phases du système magnésium-cuivre

Dans le système Mg–Cu, la prédiction a déterminé trois nouvelles compositions ainsi qu'une nouvelle phase pour Mg<sub>2</sub>Cu. Dans un premier temps, les calculs de stabilité dynamique et mécanique ont été entrepris pour valider les structures trouvées. Les résultats concernant les densités d'état de phonons sont tracés figure 5.8 et aucune fréquence négative n'est présente.

À propos de la stabilité mécanique des phases, les calculs des différents modules élastiques (voir section 3.2.1) sont présentés dans le tableau 5.3 page suivante et attestent également de la stabilité et donc de la potentielle existence de ces composés.

TABLEAU 5.3 – Enthalpies de formation, paramètres structuraux et élastiques des phases stables déterminées dans le système Mg–Cu à 40 GPa

Formule et groupe d'espace	Paramètres de maille	B <sup>1</sup> (GPa)	G <sup>2</sup> (GPa)	$\nu^3$	$\Delta H$ (eV/atome)
$Mg_3Cu$ <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (194)	$a = 5,30 \text{ \AA}; c = 4,25 \text{ \AA}$	152,1	50,12	0,352	-0,197
$Mg_2Cu$ <i>I4/mmm</i> (139)	$a = 2,95 \text{ \AA}; c = 8,64 \text{ \AA}$	161,2	79,02	0,289	-0,261
$MgCu$ <i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> (221)	$a = 2,85 \text{ \AA} (3,159[127])$	326,9	121,4	0,335	-0,338
$MgCu_2$ <i>Fd<math>\bar{3}m</math></i> (227)	$a = 6,49 \text{ \AA}$	220,4	84,89	0,329	-0,237
$MgCu_3$ <i>I4/mmm</i> (139)	$a = 3,49 \text{ \AA}; c = 7,03 \text{ \AA}$	228,8	79,56	0,344	-0,233

<sup>1</sup> Module d'élasticité isostatique

<sup>2</sup> Module de cisaillement

<sup>3</sup> Coefficient de Poisson

Le tableau 5.3 présente également les groupes d'espace et les paramètres de maille de ces nouvelles structures.

Pour approfondir l'étude de ce système, la stabilité de ces nouvelles phases pour des pressions inférieures à 40 GPa a été calculée. Cela correspond à déterminer l'enthalpie de formation de toutes les phases connues et trouvées à l'aide des mêmes calculs DFT que précédemment mais en modifiant la contrainte de pression. Ainsi, par palier de 10 GPa, les lignes de stabilité du système Mg–Cu sont présentées figure 5.9 page ci-contre.

À partir de cette figure 5.9 page suivante nous pouvons faire plusieurs observations :

- On remarque que la composition  $Mg_3Cu$  n'atteint la limite de stabilité qu'à la pression de 40 GPa, il s'agit donc d'un composé difficile à obtenir expérimentalement et nous n'avons pas entrepris davantage de recherche sur ce dernier. De plus, l'hydrure de cette composition a déjà été synthétisé : il s'agit de  $Mg_3CuH_{0,6}$  avec un groupe d'espace  $F-43m$ <sup>[134]</sup> et celui-ci ne dispose pas d'une capacité de stockage d'hydrogène intéressante.

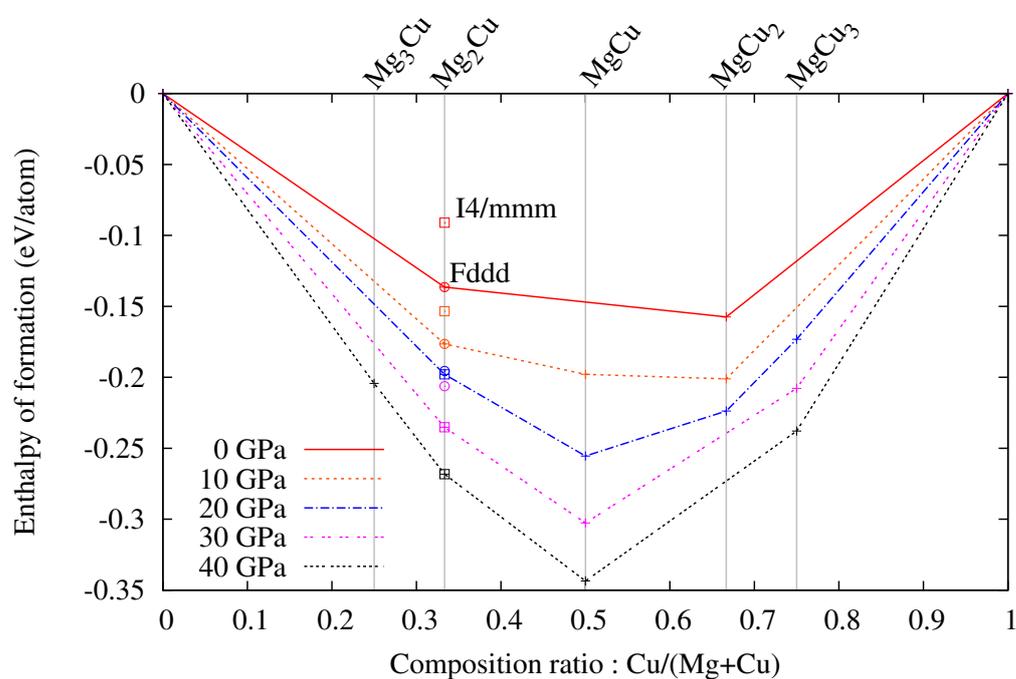


FIGURE 5.9 – Stabilité des structures prédites (à 0 GPa et 40 GPa) dans le système Mg–Cu en fonction de différentes pressions simulées.

- La transition de phase de  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  entre la phase de groupe d'espace  $Fddd$  (connue à pression normale) et la phase de groupe d'espace  $I4/mmm$  (déterminée par l'algorithme à haute pression) s'effectue autour des 20 GPa.
- De manière intéressante, la composition  $\text{MgCu}$  appartient à la ligne de stabilité dès 10 GPa. Cette structure  $\text{MgCu}$ , cubique de type  $\text{CsCl}$  n'est d'ailleurs pas inconnue : elle a été découverte récemment en travaillant à une pression de 6 GPa et une température de 1073 K.<sup>[127]</sup> Les auteurs de cette synthèse n'ont pas réussi à hydrogéner ce composé avec leurs conditions expérimentales. Néanmoins, ils admettent qu'une hydrogénation est probable dans d'autres conditions. C'est pourquoi une étude plus approfondie de cette phase a été entreprise et est présentée section sous-section 5.3.1.
- On peut noter que la composition  $\text{MgCu}_2$  quitte la ligne de stabilité à partir de 30 GPa.
- Le composé de formule  $\text{MgCu}_3$  arrive sur la limite de stabilité à partir de 20 GPa. Cette composition, riche en cuivre et moins intéressante pour le stockage d'hydrogène, n'a pas retenu notre attention dans cette étude.

C'est donc la composition  $\text{MgCu}$  et sa structure cubique déjà rencontrée dans la littérature qui a retenu notre attention dans ce système. Sa synthèse est possible et nos calculs montrent qu'il fait déjà partie des phases stables à 10 GPa. Il paraît donc intéressant de savoir si ce composé est capable d'absorber l'hydrogène, dans quelles conditions et avec quelle capacité... c'est ce que nous verrons dans la section sous-section 5.3.1.

### 5.2.3 Nouvelles phases du système Magnésium-Nickel

Dans le système  $\text{Mg-Ni}$ , de nombreuses compositions apparaissent à haute pression, notamment dans la partie riche en nickel.

TABLEAU 5.4 – Enthalpies de formation, paramètres structuraux et élastiques des phases stables déterminées dans le système Mg–Ni à 0 GPa et 40 GPa

Formule et groupe d'espace	Paramètres de maille	B <sup>1</sup> (GPa)	G <sup>2</sup> (GPa)	$\nu^3$	$\Delta H$ (eV/atom)
0 GPa					
$Mg_2Ni$ $P6_222(180)$	$a = 5,20 \text{ \AA}$ (5,205[135]) $c = 13,18 \text{ \AA}$ (13,236[135])	65,47	30,80	0,297	-0,20
$MgNi_3$ $P4m2(115)$	$a = 4,75 \text{ \AA}$ ; $c = 6,74 \text{ \AA}$	136,7	67,92	0,287	-0,17
40 GPa					
$Mg_6Ni$ $P1(2)$	$a = 4,95 \text{ \AA}$ ; $b = 4,96 \text{ \AA}$ $c = 7,76 \text{ \AA}$ ; $\alpha = 80,1^\circ$ $\beta = 86,9^\circ$ ; $\gamma = 84,8^\circ$	246,8	73,29	0,365	-0,22
$Mg_4Ni$ $P2_1/m(11)$	$a = 4,93 \text{ \AA}$ ; $b = 8,34 \text{ \AA}$ $c = 6,41 \text{ \AA}$ ; $\beta = 101,2^\circ$	122,7	72,40	0,253	-0,25
$Mg_2Ni$ $I4/mmm(139)$	$a = 2,87 \text{ \AA}$ ; $c = 8,77 \text{ \AA}$	163,1	74,30	0,302	-0,43
$MgNi$ $P4/mmm(123)$	$a = 2,72 \text{ \AA}$ (2,99[136]) $c = 2,97 \text{ \AA}$ (3,13[136])	204,5	103,3	0,284	-0,56
$MgNi_2$ $P6_3/mmc(194)$	$a = 4,50 \text{ \AA}$ (4,826[137]) $c = 14,78 \text{ \AA}$ (15,832[137])	256,0	103,7	0,322	-0,44
$MgNi_3$ $Pm\bar{3}m(221)$	$a = 3,72 \text{ \AA}$ (3,7163[137])	264,3	96,68	0,337	-0,34
$MgNi_5$ $Cmmm(65)$	$a = 3,40 \text{ \AA}$ ; $b = 10,24 \text{ \AA}$ $c = 3,38 \text{ \AA}$	280,8	115,6	0,319	-0,25
$MgNi_7$ $Cmcm(63)$	$a = 4,78 \text{ \AA}$ ; $b = 13,56 \text{ \AA}$ $c = 4,78 \text{ \AA}$	163,1	74,30	0,302	-0,19
$MgNi_{11}$ $C2/m(12)$	$a = 8,25 \text{ \AA}$ ; $b = 4,77 \text{ \AA}$ $c = 7,16 \text{ \AA}$ ; $\beta = 125,1^\circ$	326,9	121,4	0,335	-0,13

<sup>1</sup> Module d'élasticité isostatique<sup>2</sup> Module de cisaillement<sup>3</sup> Coefficient de Poisson

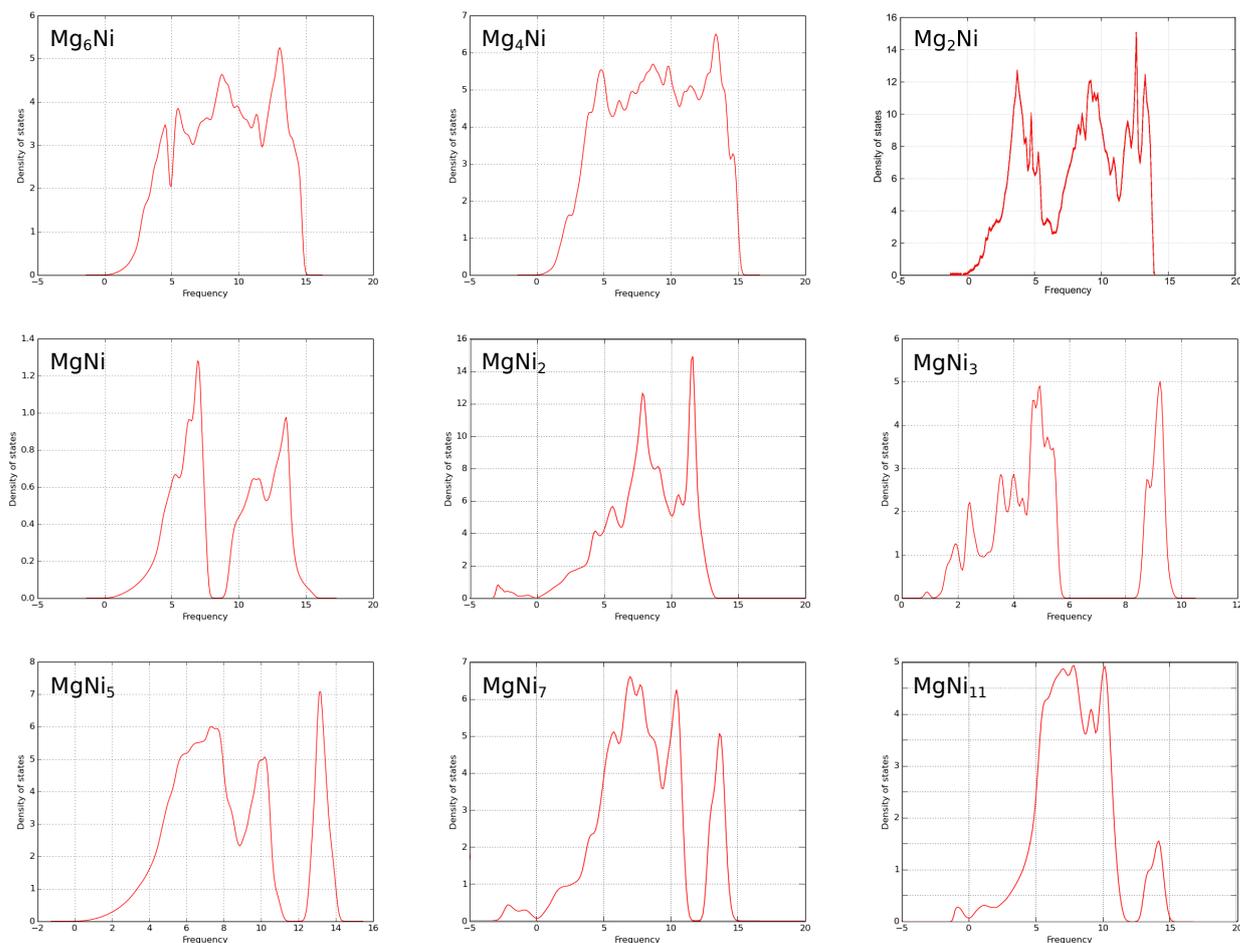


FIGURE 5.10 – Densité d'états de phonons des structures stables prédites dans le système Mg–Ni à 40 GPa.

De façon similaire au système précédent, les calculs de stabilité dynamique (figure 5.10) et mécanique (tableau 5.4 page précédente) indiquent que tous ces composés sont stables.

Concernant les densités d'états de phonons, il arrive que quelques fréquences négatives de faible amplitude se présentent proche de zéro. Cela peut correspondre à de très faibles défauts de positions des atomes dus aux limites de convergences fixées pour les calculs de relaxation, mais également signifier que ces structures ne sont pas stables thermodynamiquement et qu'elles ne représentent pas un état stationnaire. Malgré ces mesures démontrant la potentielle existence de ces phases, certaines comme  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  ou  $\text{MgNi}_{11}$ , présentent des géométries avec peu de symétries et peuvent laisser supposer que l'algorithme n'a pas trouvé les réelles compositions

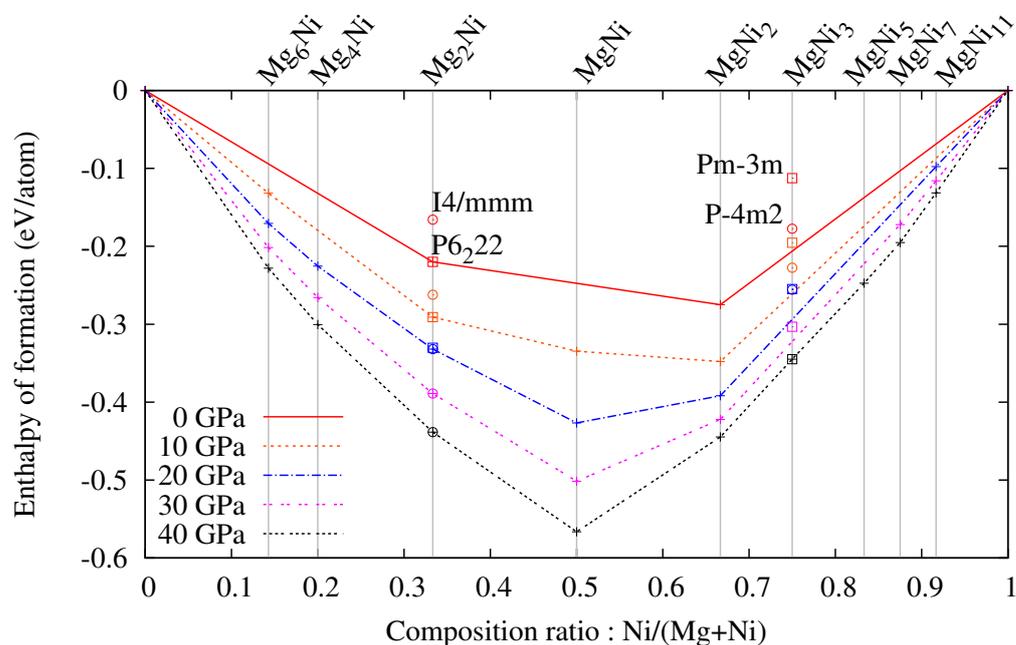


FIGURE 5.11 – Stabilité des structures prédites (à 0 GPa et 40 GPa) dans le système Mg–Ni en fonction de différentes pressions simulées.

et structures fondamentales.

L'étude a également été poursuivie à différentes pressions (figure 5.11) et l'on peut remarquer :

- La composition  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  est présente sur la limite de stabilité dès 10 GPa. Un tel composé (riche en magnésium) parait, à première vue, intéressant pour notre thématique. Mais ce résultat ne semble pas représenter correctement la réalité. En effet, d'une part la phase trouvée n'a pas une géométrie particulière (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ) et d'autre part, une phase  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  avec une structure de type  $\text{Mg}_6\text{Pd}$  a été synthétisée expérimentalement. Cette dernière, par le grand nombre d'atomes présent dans la maille unitaire (103 au total), ne peut être étudiée par notre approche théorique. Cela laisse donc penser que cette phase  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  est plus stable que la phase prédite par l'algorithme et il est même possible que cela fasse sortir la composition  $\text{Mg}_4\text{Ni}$  de la ligne de stabilité.
- La phase  $\text{Mg}_4\text{Ni}$  est également ambiguë car elle n'a qu'un faible niveau de symétrie. Nous n'avons pas porté davantage d'attention à cette dernière.
- Concernant  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , les calculs semblent prédire une transition de phase

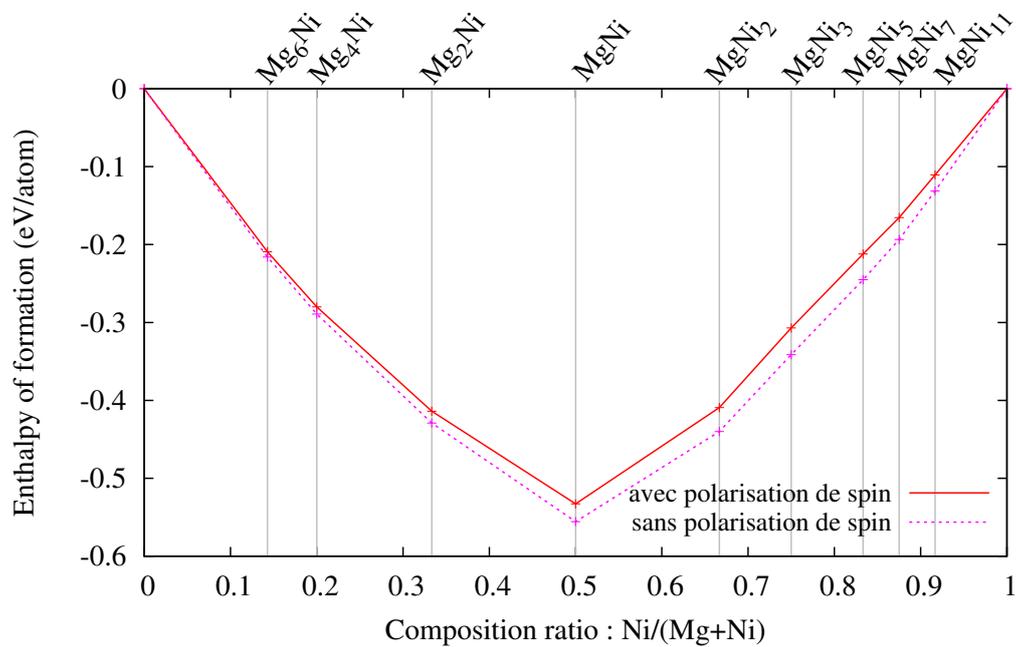


FIGURE 5.12 – Stabilité des structures prédites (à 40 GPa) dans le système Mg–Ni avec et sans prise en compte de la polarisation de spin.

( $P6_222$  vers  $I4/mmm$ ) autour de 20 GPa. Nous n'avons pas davantage étudié cette composition, étant donné que l'hydrure  $Mg_2NiH_4$  est déjà connu et dispose d'une faible capacité de stockage de l'hydrogène.

- Le composé quadratique  $MgNi$  est théoriquement stable à partir de 10 GPa. Malgré de nombreuses recherches dans le système  $Mg-Ni$ , la littérature fait principalement part d'un composé amorphe  $MgNi$ .<sup>[126,138]</sup> Il n'y a que récemment que cette phase cristalline a réussi à être synthétisée (5 GPa, 300 °C).<sup>[139]</sup> Mais les tests d'hydrogénation n'ont conclu qu'à une faible capacité de stockage, validée par des mesures théoriques.<sup>[136]</sup> Nous n'avons donc pas approfondi l'étude de cette composition.
- La composition  $MgNi_3$  est l'une des premières qui a retenu notre attention. En effet, la phase  $P\bar{4}m2$  était déjà très proche de la ligne de stabilité lors des simulations sans pression (figure 5.6 page 119). Mais il se trouve qu'à haute pression, c'est une autre phase ( $Pm\bar{3}m$ ) qui est l'état fondamental pour cette composition. Et seule cette deuxième phase se situe sur la limite de stabilité, et cela seulement à partir de 40 GPa. Cette composition aurait donc été mise à l'écart si la phase à haute pression n'avait pas été trouvée expérimentalement récemment.<sup>[140]</sup> Cette structure  $Pm\bar{3}m$  a été élaborée par mécanosynthèse à une pression estimée à 8 GPa alors que les simulations numériques la considère stable au-delà de 30 GPa. Mais il se trouve qu'en fait la phase  $Pm\bar{3}m$  de  $MgNi_3$  est "facilement" accessible : il s'agit de la même structure cubique à faces centrées que celle du nickel. Cette composition correspondrait donc à une substitution d'atomes de nickel par du magnésium dans la phase fondamentale du nickel.<sup>[140]</sup> Ceci permet donc de donner une explication à l'apparition de cette phase bien avant son domaine de stabilité thermodynamique.
- Les compositions  $MgNi_5$ ,  $MgNi_7$  et  $MgNi_{11}$  ne présentent une stabilité qu'à haute pression et ont un intérêt moindre pour le stockage d'hydrogène car riches en nickel. Notons qu'aucune de ces phases n'est rencontrée dans la littérature.

De l'étude de ce système  $Mg-Ni$ , la composition  $MgNi_3$  fut retenue pour de plus amples analyses, notamment sur sa possible capacité à stocker l'hydrogène.

## 5.3 À la recherche d'hydrures

L'analyse des différents systèmes à base de magnésium nous a orientée vers deux compositions en particulier : MgCu et MgNi<sub>3</sub>. Sous l'effet de contraintes, ces deux composés peuvent être stabilisés et les résultats des simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. Pour aller plus loin dans l'étude de ces composés, une recherche de possibles hydrures, toujours à l'aide du même algorithme, a été entreprise. Il s'agit donc également d'une recherche en variation de compositions, mais sous la forme MgCuH<sub>x</sub> et MgNi<sub>3</sub>H<sub>x</sub> où la composition de la partie alliage métallique reste inchangée. Par contre, la proportion d'hydrogène varie dans un intervalle  $x$  fixé entre 1 et 5 atome(s) d'hydrogène par unité formulaire. Tous les autres paramètres de calculs sont identiques aux prédictions précédentes. Les résultats obtenus pour chacun des deux composés sont présentés ci-après.

### 5.3.1 Hydrures de MgCu

#### Résultats de la simulation

Les résultats de la recherche d'hydrures tels que fournis par le code `USPEX` ne sont pas exploitables directement : il fournit une liste d'hydrures MgCuH<sub>x</sub> ( $x \in [0; 5]$ ) triée selon un facteur de stabilité (appelé *fitness* dans le code) qui est erroné (il est basé sur une mauvaise valeur pour l'énergie du dihydrogène ainsi que sur la formation de l'hydrure à partir du l'hydrure monohydraté MgCuH).

Il est donc impossible de juger directement de l'hydrure le plus probable en comparant les valeurs fournies. En effet, il est nécessaire de considérer la formation de l'hydrure à partir de l'alliage :



De cette équation de réaction, on peut obtenir une formule pour l'énergie d'absorption :

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{el}}(\text{MgCuH}_n) - E_{\text{el}}(\text{MgCu}) - \frac{n}{2}E_{\text{el}}(\text{H}_2) \quad (5.2)$$

Et l'on remarque que la quantité  $n$  d'atomes d'hydrogène dans la formule inter-

vient également dans le calcul de cette énergie. Or c'est l'énergie d'hydrogénation la plus faible qui donnera l'hydrure le plus stable thermodynamiquement. Le tableau 5.5 donne l'énergie d'absorption des hydrures les plus stables déterminés par le code `USPEX`. Dans la pratique, les hydrures avec les énergies les plus basses (écart de  $\Delta E \approx 0,4 \text{ eV}$  par rapport au minimum) ainsi que ceux avec une géométrie particulière, par composition, ont été réoptimisés individuellement avec le code `VASP` et des critères de convergence plus précis (énergie de coupure de 450 eV et convergence de l'énergie à  $1 \times 10^{-3} \text{ meV}$ ). Notons que la détermination de l'énergie du dihydrogène est moins évidente puisqu'il s'agit d'une molécule. En effet, la méthode de résolution des équations de Schrödinger utilisée par le code `VASP` est implémentée pour des systèmes périodiques (*i.e.* des systèmes cristallins parfaits). L'énergie de la molécule de dihydrogène  $E_{\text{el}}(\text{H}_2)$  est néanmoins calculée par la méthode des ondes planes mais par un calcul unique centré sur le point  $\Gamma$ .<sup>[141]</sup> En utilisant le code `VASP` dans les mêmes conditions que pour l'étude précise des propriétés physico-chimiques (voir la section suivante), on obtient pour  $\text{H}_2$  une valeur de l'énergie de liaison, une longueur de liaison  $\text{ceH-H}$  et une fréquence de vibration de  $-4,51 \text{ eV}$ ,  $0,757 \text{ \AA}$  et  $4270 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, ce qui est en accord avec les valeurs que l'on retrouve fréquemment dans la littérature.

TABLEAU 5.5 – Énergies d'absorption des hydrures stables prédits

Composé	Groupe d'espace	Énergie calculée (eV)	Énergie d'absorption (eV)
MgCu	$Pm\bar{3}m$ (221)	-5,435	
$\text{H}_2$		-6,680	
MgCuH	$P1$ (1)	-8,736	0,0390
MgCuH <sub>2</sub>	$Imm2$ (44)	-12,171	-0,0550
MgCuH <sub>3</sub>	$P3_2$ (145)	-15,578	-0,123
MgCuH <sub>4</sub>	$P1$ (1)	-15,541	3,254
MgCuH <sub>5</sub>	$P1$ (1)	-18,215	3,920

De ces résultats, on peut conclure que l'hydrure le plus propice à se former est  $\text{MgCuH}_3$ , qu'il s'agit d'une réaction spontanée mais son énergie d'absorption est

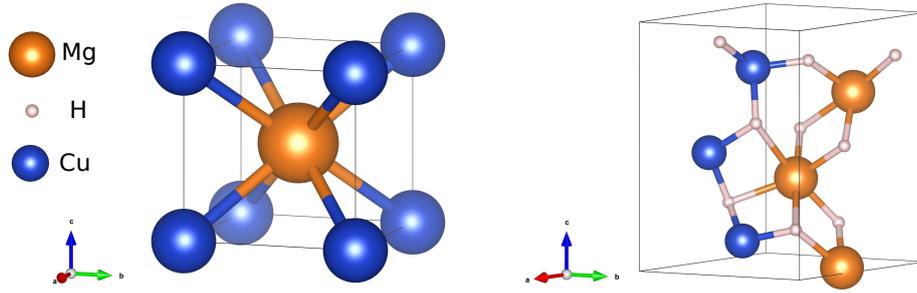


FIGURE 5.13 – Représentation des mailles élémentaires de l’alliage MgCu et de l’hydrure MgCuH<sub>3</sub>.

assez faible. On peut également noter, par l’observation des mailles unitaires de MgCuH<sub>3</sub> et de l’alliage MgCu (figure 5.13), des différences structurales.

### Stabilité de l’hydrure MgCuH<sub>3</sub>

Pour préciser la stabilité de cet hydrure, il est important d’ajouter au calcul la correction de l’énergie du point zéro ZPE. Même si cette correction est généralement négligée, elle peut être décisive, notamment dans notre cas où la valeur de  $E_{\text{abs}}$  est faible. Elle permet ainsi d’obtenir l’enthalpie de formation de l’hydrure :

$$\Delta H_{\text{abs}} = E_{\text{tot}}(\text{MgCuH}_n) - E_{\text{tot}}(\text{MgCu}) - \frac{n}{2} E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (5.3)$$

où l’énergie de point zéro intervient de la manière suivante dans le calcul de l’énergie d’un composé X :

$$E_{\text{tot}}(X) = E_{\text{el}}(X) + E_{\text{ZPE}}(X) \quad (5.4)$$

Pour calculer cette énergie du point zéro correctement, ainsi que les stabilités mécaniques et dynamiques, il est nécessaire d’utiliser des critères de convergence beaucoup plus précis. Ainsi une énergie de coupure de 800,0 eV,  $1 \times 10^{-3} \text{ meV } \text{Å}^{-1}$  et  $1 \times 10^{-8} \text{ eV}$  pour la convergence de l’énergie du système et des forces entre atomes, respectivement. Le tableau 5.6 page ci-contre regroupe ainsi les énergies totales de MgCu, MgCuH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> ainsi que la valeur de l’enthalpie d’absorption déduite. Cette enthalpie a une valeur toujours négative, ce qui signifie qu’il s’agit d’une

transformation spontanée, mais elle est extrêmement proche de zéro. Cela montre l'importance de considérer la ZPE dans le cas de réaction impliquant l'élément hydrogène. Plus important encore, ce résultat (certes à considérer avec précaution car très faible) montre que MgCu peut absorber l'hydrogène et la faible valeur de l'enthalpie peut laisser supposer que l'étape de déshydrogénation est aisée.

TABLEAU 5.6 – Énergies du point zéro, énergies libres corrigées et enthalpie d'absorption de l'hydrure MgCuH<sub>3</sub>

Composé	ZPE (eV)	Énergie corrigée (eV)	Enthalpie d'absorption (eV) (kJ mol <sup>-1</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> )	
MgCu	0,062	-5,373		
H <sub>2</sub>	0,296	-6,384		
MgCuH <sub>3</sub>	0,625	-14,953	-5 × 10 <sup>-3</sup>	-0,312

Les calculs de stabilité dynamique (figure 5.14 page suivante) et mécanique (tableau 5.7) indiquent que l'hydrure peut exister d'un point de vue structural. De plus amples discussions sur les structures sont présentes dans l'Appendice A.

TABLEAU 5.7 – Paramètres de mailles et constantes élastiques de MgCuH<sub>3</sub>

Formule et groupe d'espace	Système	Paramètres de maille		Nombre d'unité Z par maille	B GPa	G GPa	$\nu$
		a (Å)	c (Å)				
MgCuH <sub>3</sub> P3 <sub>2</sub> (145)	Trigonal	4,92	7,41	3	139,3	71,93	0,280

Pour obtenir davantage d'informations sur cette hydrogénation, il convient d'étudier d'une part les différentes étapes de formation de l'hydrure; et d'autre part de juger de la stabilité de l'hydrure MgCuH<sub>3</sub> trouvé au regard de sa structure électronique.

### Étude des structures électroniques

Les densités d'états électroniques DOS pour l'alliage MgCu et son hydrure MgCuH<sub>3</sub> sont présentées en figure 5.15 page 137. Pour chaque composé, les apports des orbitales du cuivre et du magnésium sont indiqués. Pour l'hydrure, la DOS partielle correspondant à l'hydrogène est ajoutée. La DOS de l'alliage, contrairement à celle de

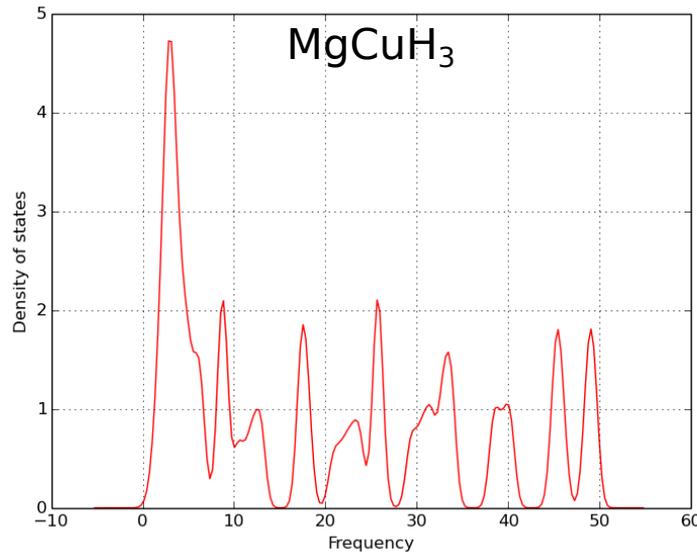


FIGURE 5.14 – Densité d'états de phonons de l'hydrure  $\text{MgCuH}_3$ .

l'hydrure, présente un caractère métallique (densité d'états non nulle au niveau de Fermi). Leur structure électronique est surtout dominée par la bande  $d$  du cuivre.

TABLEAU 5.8 – Analyse des charges de Bader de  $\text{MgCu}$  et  $\text{MgCuH}_3$

	$\text{MgCu}$		$\text{Mg}$	$\text{MgCuH}_3$	$\text{H}$
	$\text{Mg}$	$\text{Cu}$		$\text{Cu}$	
Charge de Bader par atome	$0,89e$	$-0,89e$	$1,59e$	$0,15e$	$-0,58e$

Concernant l'alliage, la différence d'électronégativité du magnésium par rapport au cuivre conduit le magnésium à être un donneur partiel d'électrons. Ceci est confirmé par l'analyse des charges de Bader (tableau 5.8) qui indique un fort transfert électronique de  $0,89e$  du  $\text{Mg}$  vers le  $\text{Cu}$ . La bande  $d$  du  $\text{Cu}$  étant remplie, le niveau de Fermi se situe alors dans les états anti-liants, ce qui laisse à supposer que l'énergie de cohésion est faible.

À propos de l'hydrure, la dos montre bien une interaction de l'hydrogène avec les deux métaux, principalement sous le niveau de Fermi et délocalisant les orbitales des métaux vers des niveaux d'énergies très bas, ce qui stabilise la structure. L'analyse des charges de Bader montre également que l'hydrogène se comporte comme un attracteur d'électrons avec une charge de  $-0,58e$ , provenant en grande partie du magnésium qui accuse une perte en charge de  $1,59e$ . On remarque également que

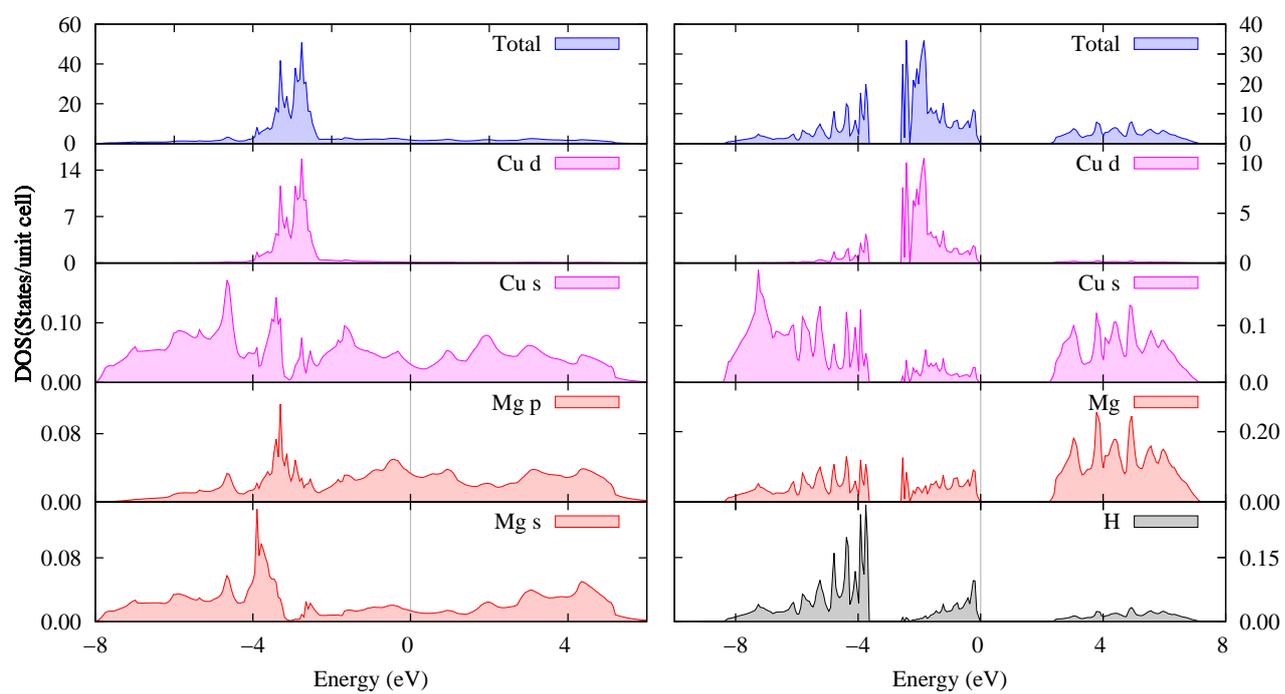


FIGURE 5.15 – Densités d'états totales et détaillées de l'alliage MgCu et de l'hydrure MgCuH<sub>3</sub>.

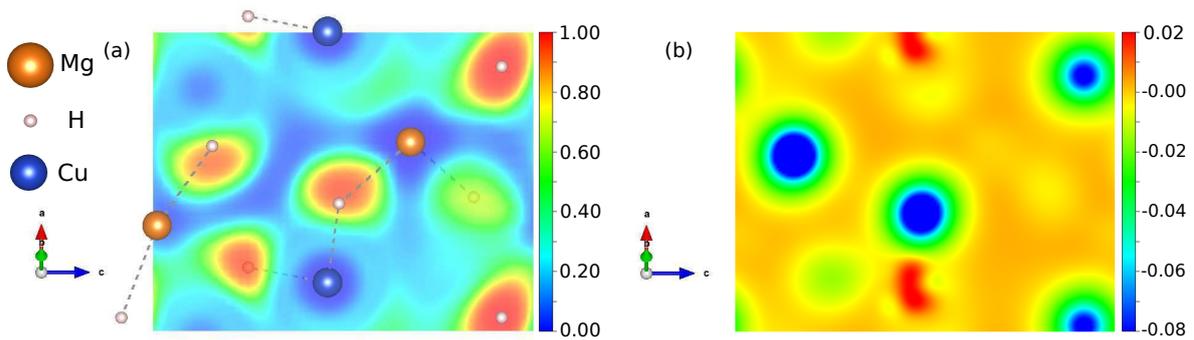


FIGURE 5.16 – Fonction de localisation électronique (a) et transferts de densité de charge en présence de l’hydrogène pour l’hydrure  $\text{MgCuH}_3$  (b), dans la plan (010).

le niveau de Fermi se situe juste à la limite supérieure de la bande  $d$  du cuivre et il apparaît un écart d’environ 2 eV avec la bande de conduction. L’hydrure de MgCu perd donc son caractère métallique et conducteur.

Les transferts de densité de charges électroniques et ELF en présence de l’hydrogène sont présentés figure 5.16. Globalement, la stabilité de l’hydrure est confirmée par le gain de charge et l’augmentation de la localisation électronique autour des sites contenant l’hydrogène. Le cuivre, quant à lui, exhibe des zones claires et foncées autour de lui, ce qui correspond aux pertes et gains de charge de ces orbitales. La valeur moyenne de l’ELF est assez faible dans l’espace inter-atomique (inférieure à 0,3), ce qui confirme bien les résultats de la DOS, à savoir que la structure a un caractère ionique plutôt que métallique.

L’analyse de la structure électronique de MgCu et de son hydrure dénote donc de larges changements entre les deux composés. Néanmoins, les observations faites pour l’hydrure ne sont pas défavorables à sa formation.

### Étapes de formation de l’hydrure

Pour étudier une transformation d’un point de vue thermodynamique, il est utile de la séparer en plusieurs contributions, afin de déterminer si certains paliers sont difficiles à franchir. Dans le cas d’une hydrogénation, le processus est généralement scinder en trois principales étapes<sup>[142-144]</sup> :

- La transformation de la structure de l’alliage vers la géométrie correspondante à l’hydrure, mais sans la présence des atomes d’hydrogène.
- L’expansion de la structure jusqu’au paramètre de maille de l’hydrure, toujours sans les atomes H.

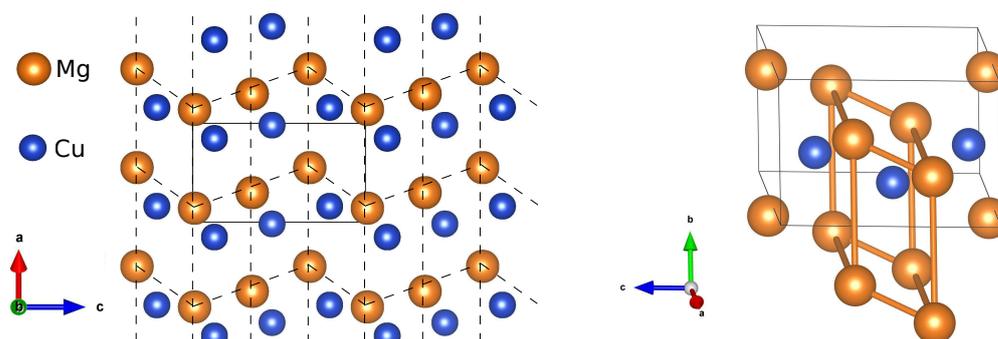


FIGURE 5.17 – Rapprochement de la structure de l'hydrure  $\text{MgCuH}_3$  avec la symétrie de l'alliage  $\text{MgCu}$  initial.

— L'introduction des atomes d'hydrogène dans les interstices de la maille afin de former l'hydrure.

Lors de la formation des hydrures métalliques, ce sont les deux premières étapes qui nécessitent un apport d'énergie, alors que l'insertion de l'hydrogène est stabilisante. C'est en particulier l'étape de changement de phase qui n'est pas aisée à passer, d'autant plus quand les structures diffèrent.

Pour déterminer la transition de phase nécessaire à l'alliage pour obtenir la géométrie de l'hydrure (première étape du processus), on réalise une relaxation de l'hydrure (tel que décrite dans la sous-section 1.1.3) mais en retirant les atomes d'hydrogène. Généralement, cette relaxation n'engendre pas ou peu de changements dans la position des atomes mais seulement une contraction de la maille suite à l'absence des atomes d'hydrogène. Cela permet d'obtenir la structure intermédiaire qui correspond à la seconde étape du processus d'hydrogénation et permet de calculer les trois contributions.

Dans le cas présent, étonnement, la relaxation de l'hydrure privé de ses atomes d'hydrogène conduit directement à la phase  $Pm\bar{3}m$  de l'état fondamental de l'alliage  $\text{MgCu}$ . Ce résultat est surprenant au regard des différences entre  $\text{MgCu}$  et sa phase hydrogénée (figure 5.13 page 134). Cela signifie que ces deux structures, malgré leurs disparités, sont proches l'une de l'autre sur la surface d'énergie potentielle. En s'attardant sur la phase  $P3_2$  de l'hydrure, il est néanmoins possible de discerner un empilement cubique centré extrêmement déformé (figure 5.17).

Il a donc fallu réaliser une relaxation restreinte uniquement à la modification des paramètres de mailles (sans modifier la position relative des atomes) pour avoir les trois étapes classiques du cycle d'hydrogénation. Néanmoins, des résultats précé-

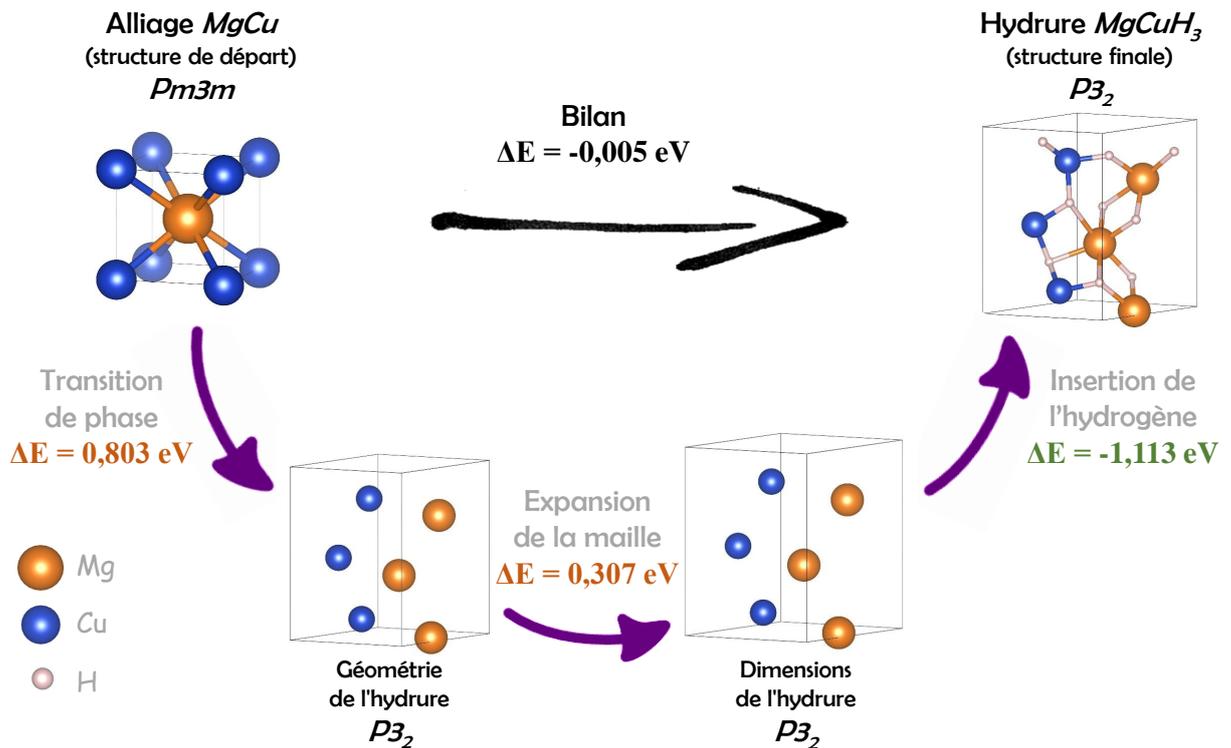


FIGURE 5.18 – Processus d'hydrogénation de MgCu séparé en trois étapes.

dents, on peut déduire que le chemin réactionnel de l'hydrogénation de MgCu est direct.

Les résultats des calculs des contributions au processus d'hydrogénation sont présentés dans la figure 5.18. Le changement de phase, même s'il suit un trajet élémentaire sur la PES, représente une étape délicate. L'expansion de la structure ne nécessite pas, pour sa part, un grand apport d'énergie. Malheureusement, l'apport de stabilité par l'insertion d'hydrogène, même s'il est conséquent, suffit tout juste à compenser la coûteuse transition de phase.

En conclusion, l'absorption d'hydrogène par la phase MgCu est très discutable. D'un côté, la structure électronique de l'hydruire présente suffisamment de critères pour être stable mais elle est fort différente de l'alliage. D'autre part, la formation de l'hydruire est stabilisante mais l'étape de la transition de phase  $Pm\bar{3}m \rightarrow P3_2$  semble se présenter comme une barrière. Il est tout de même important de remarquer que le cycle thermodynamique proposé dans cette étude est celui considéré en général. Dans le cas de MgCu-MgCuH<sub>3</sub>, peut-être que le chemin réactionnel est différent et

ne nécessite pas tant d'énergie...

### 5.3.2 Hydrures de MgNi<sub>3</sub>

#### Résultats de la simulation

De manière identique à l'alliage MgCu, une recherche d'hydrure probable, avec une quantité de 1 à 5 atomes d'hydrogène par formule unitaire a été entreprise. Le tableau 5.9 présente l'énergie d'absorption des meilleurs candidats trouvés par le EA selon le nombre d'atomes d'hydrogène absorbé.

TABLEAU 5.9 – Énergies d'absorption des hydrures stables prédits

Composé	Groupe d'espace	Énergie libre (eV)	Énergie d'absorption (eV)
MgNi <sub>3</sub>	<i>Pm</i> $\bar{3}m$ (221)	-18,155	
H <sub>2</sub>		-6,680	
MgNi <sub>3</sub> H	<i>P</i> 1 (1)	-21,967	-0,472
MgNi <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21 (152)	-25,634	-0,799
MgNi <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	<i>P</i> 2/ <i>m</i> (10)	-28,139	0,036
MgNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	<i>P</i> <i>m</i> (6)	-32,286	-0,771
MgNi <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	<i>P</i> 1 (1)	-35,468	-0,613

Parmi toutes les structures produites, l'hydrure MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> semble présenter des propriétés qui nous intéressent : il dispose d'une structure bien ordonnée avec un certain niveau de symétrie et son énergie d'hydrogénation est négative donc la réaction d'absorption est favorable. Par ailleurs, on retrouve aisément la structure type Cs–Cl légèrement déformée de l'alliage MgNi<sub>3</sub> par l'observation en trois dimensions de cette phase *P*3<sub>1</sub>21 (figure 5.19 page suivante).

#### Stabilité de l'hydrure MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

En précisant les calculs de formation de l'hydrure MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> par la prise en compte de la ZPE, on obtient une enthalpie d'absorption de  $-77,7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ . Ce résultat est

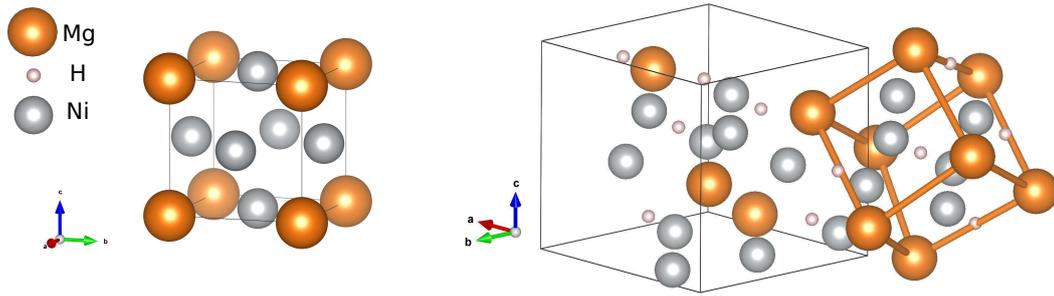


FIGURE 5.19 – Représentation des mailles élémentaires de  $\text{MgNi}_3$  et  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  avec un tracé de la maille type Cs–Cl déformée.

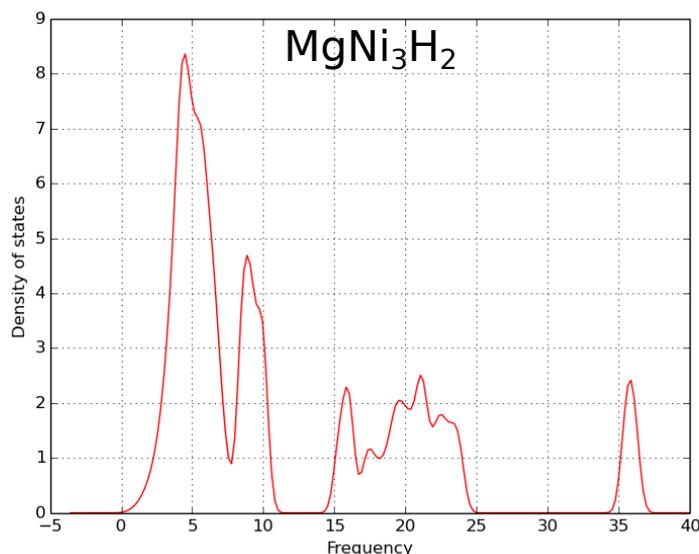
du même ordre de grandeur que l'enthalpie d'hydrogénation de  $\text{MgH}_2$  (autour de  $-75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{H}_2$ <sup>[17]</sup>), ce qui est très encourageant. De plus, la structure est stable d'un point de vue dynamique (figure 5.20 page suivante) et mécanique (tableau 5.11). On peut donc imaginer une réaction d'hydrogénation spontanée dans des conditions expérimentales plus douces que  $\text{MgH}_2$  si  $\text{MgNi}_3$  a une meilleure aptitude à absorber l'hydrogène. Les structures de l'alliage et de l'hydrure sont également approfondies dans l'Appendice A. La suite de cette partie porte sur l'analyse des structures électroniques et de l'étude thermodynamique de l'hydrogénation.

TABLEAU 5.10 – Énergies du point zéro, énergies libres corrigées et enthalpie d'absorption de l'hydrure  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$

Composé	ZPE (eV)	Énergie corrigée (eV)	Enthalpie d'absorption (eV) ( $\text{kJ mol}^{-1}_{\text{H}_2}$ )	
$\text{MgNi}_3$	0,137	-18,018		
$\text{H}_2$	0,296	-6,384		
$\text{MgNi}_3\text{H}_2$	0,426	-25,207	-0,806	-77,72

TABLEAU 5.11 – Paramètres de mailles et constantes élastiques de  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$

Formule et groupe d'espace	Système	Paramètres de maille		Nombre d'unité Z par maille	B (GPa)	G (GPa)	$\nu$
		a (Å)	c (Å)				
$\text{MgNi}_3\text{H}_2$ $P3_121(152)$	Trigonal	5,30	6,47	3	31,83	24,96	0,189

FIGURE 5.20 – Densité d'états de phonons de l'hydrure  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$ .

### Étude des structures électroniques

La DOS obtenue pour l'alliage  $\text{MgNi}_3$  est présentée figure 5.21 page suivante. La structure électronique présente un caractère métallique et l'analyse des charges de Bader (tableau 5.12) montre un faible transfert électronique de  $0,20 e$  du Mg vers le Ni, en accord avec leur électronégativité respective. Le niveau de Fermi se situe à la limite supérieure des états liants de la bande  $d$  du nickel, ce qui laisse à penser que le cristal a une bonne cohésion.

TABLEAU 5.12 – Analyse des charges de Bader de  $\text{MgNi}_3$  et  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$ 

Charge de Bader par atome	$\text{MgNi}_3$		$\text{MgNi}_3\text{H}_2$		
	Mg	Ni	Mg	Ni	H
	$0,60 e$	$-0,20 e$	$0,80 e$	$0,30 e$	$-0,85 e$

L'aspect globale de la DOS pour l'hydrure  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  est assez similaire. L'hydrure conserve un caractère conducteur et on observe bien la stabilisation de la structure par l'abaissement des niveaux d'énergie. La part de la densité d'états correspondant à l'hydrogène est principalement concentrée dans une région de faible énergie (entre environ  $-10 eV$  et  $-6 eV$  en-dessous du niveau de Fermi). À partir des densités d'états partielles, on observe aussi l'apparition de nouvelles bandes pour le magnésium et le

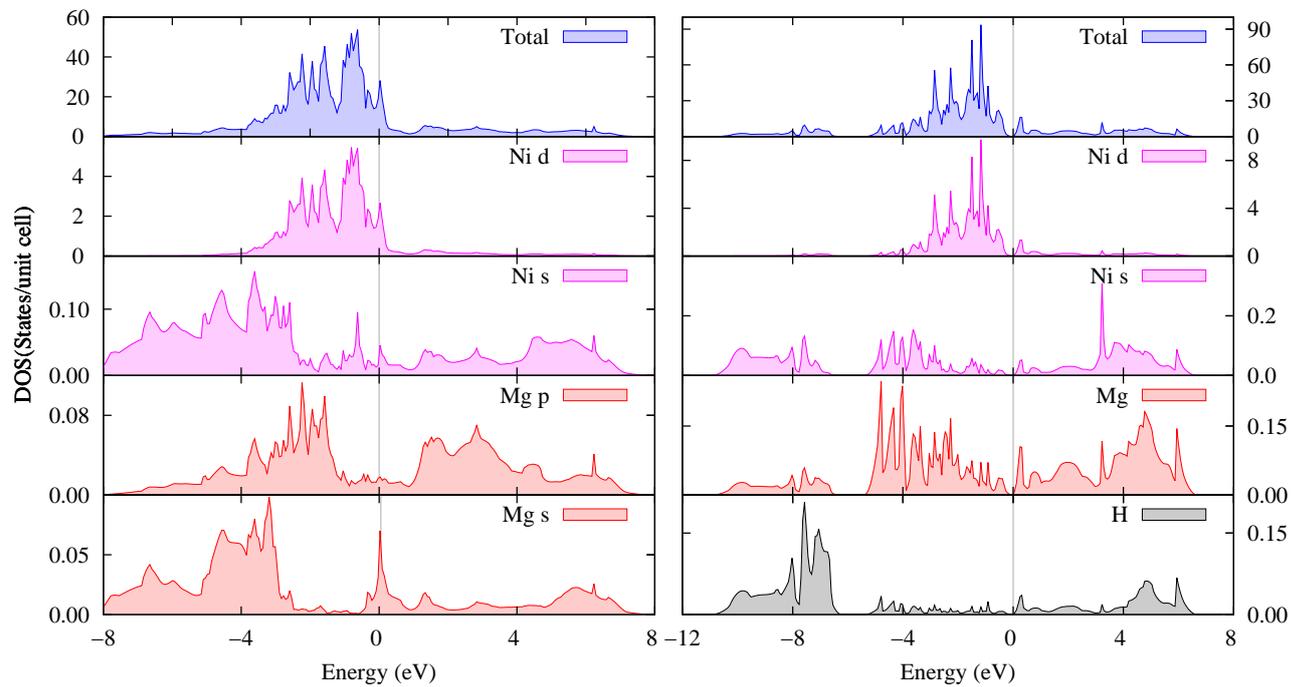


FIGURE 5.21 – Densités d'états totales et détaillées de l'alliage  $\text{MgNi}_3$  et de l'hydrure  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$ .

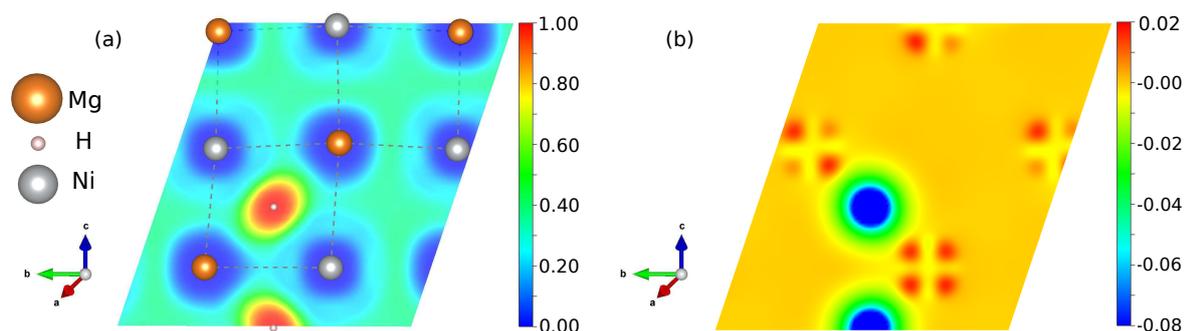


FIGURE 5.22 – Fonction de localisation électronique (a) et transferts de densité de charge en présence de l'hydrogène pour l'hydrure  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  (b), dans le plan (101).

nickel dans cette région : conséquence de la formation de liaisons  $\text{Mg-H}$  et  $\text{Ni-H}$ . Cela réduit les interactions du magnésium et du nickel aux niveaux d'énergie plus élevés. Ainsi, les électrons de l'alliage peuvent abaisser leur énergie en migrant vers des niveaux plus bas.

La figure 5.22 représente la variation de densité de charges en présence de l'hydrogène et l'ELF de  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$ . La région séparant les atomes dans l'ELF a une présence électronique autour de 50 %, comme attendu dans un réseau métallique et en accord avec la DOS. Le transfert de densité de charge en présence des atomes d'hydrogène, quant à lui, montre clairement l'interaction du nickel avec l'hydrogène, ce qui était moins observable sur la DOS. D'ailleurs, le changement de densité autour de l'atome de nickel dénote clairement la formation d'une paire liante-antiliante par recouvrement de l'orbitale  $s$  de H et de l'orbitale  $e_g$  du Ni.

L'analyse des charges de Bader montre qu'à l'inverse des résultats obtenus pour  $\text{MgCu-MgCuH}_3$ , le magnésium est nettement moins sollicité alors que l'hydrogène récupère davantage de charge électronique. Cela se répercute sur la stabilité de la structure et confirme l'intéressante enthalpie d'absorption obtenue.

Le composé  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  peut donc être décrit comme un réseau métallique  $\text{MgNi}_3$  dans lequel l'hydrogène occuperait une partie des sites octaédriques (figure 5.23 page suivante). Reste à savoir maintenant si la formation de cet hydrure nécessite des étapes difficiles.

### Étapes de formation de l'hydrure

Comme remarqué dans la section 5.3.2, les structures de  $\text{MgNi}_3$  et de son équivalent hydrogéné semble assez proche. Cette proximité est également confirmée dans

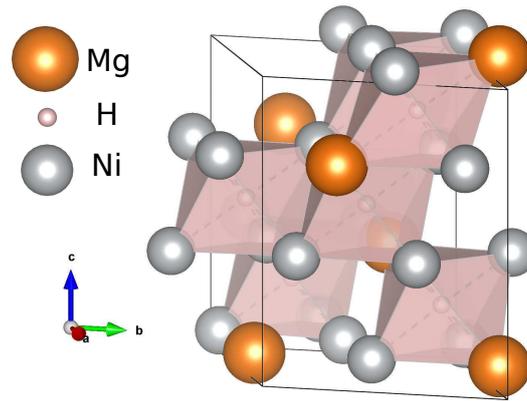


FIGURE 5.23 – Représentation des sites octaédriques de l'hydrure MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> contenant les atomes d'hydrogène.

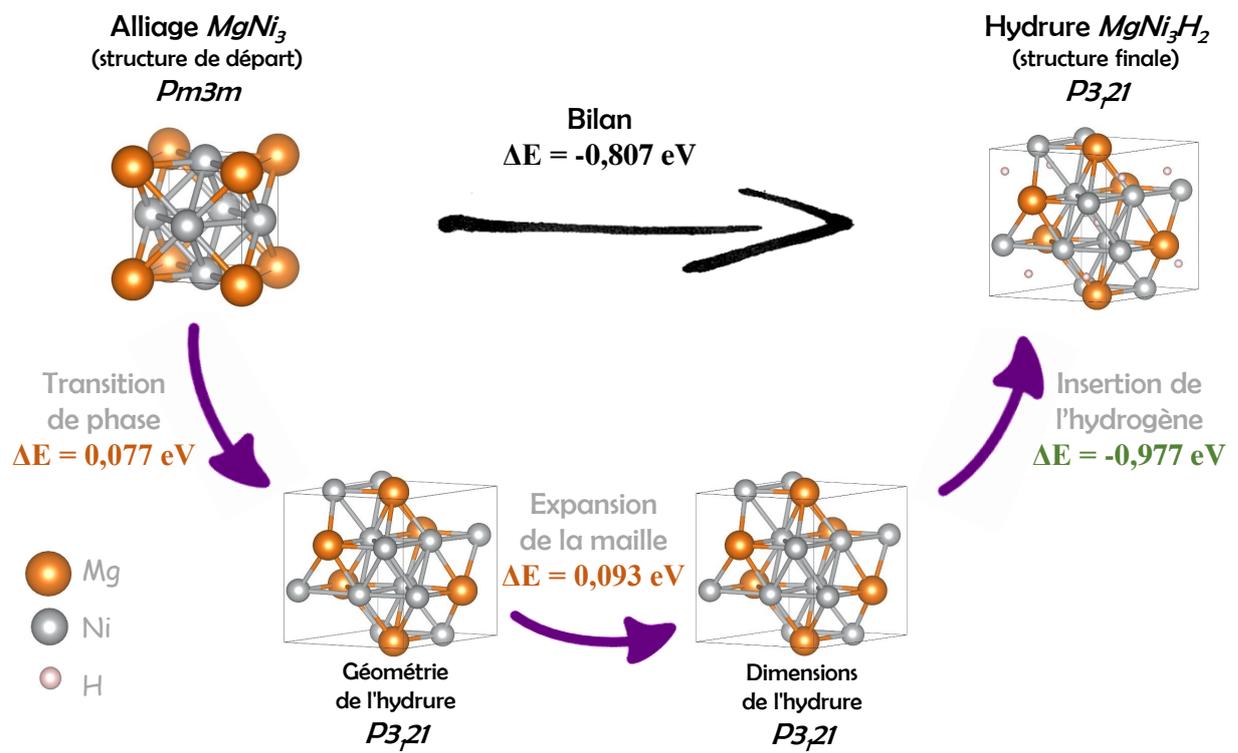
la surface d'énergie potentielle puisque la relaxation de l'hydrure MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> privé de ses atomes d'hydrogène conduit directement à la phase  $Pm\bar{3}m$  de MgNi<sub>3</sub>.

En procédant de la même manière que dans l'étude précédente, il est possible d'obtenir les différentes contributions nécessaires à l'hydrogénation de MgNi<sub>3</sub> (figure 5.24 page suivante). On observe que l'étape d'expansion de la structure joue un rôle dominant dans ce processus. Cela a déjà été constaté pour les métaux de transitions du 8<sup>e</sup> groupe<sup>[142]</sup> et ce résultat n'est pas étonnant dans cet alliage puisque le nickel est majoritaire.

En conclusion, le système MgNi<sub>3</sub> – MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> semble théoriquement favorable à des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation dans des conditions expérimentales douces. Aucune barrière énergétique empêchant la formation de l'hydrure n'est trouvée et le chemin réactionnel semble très direct. La comparaison des paramètres de maille (tableaux 5.4 page 127 et 5.11 page 142) permet de calculer que l'hydrogénation ne s'accompagne que d'une augmentation de volume de 7,6 %, ce qui est nettement plus faible que les 30 % de MgH<sub>2</sub>. C'est donc ensuite une étude du point de vue cinétique qui permettrait d'avoir les derniers éléments nécessaires pour juger au global de ce système.

## 5.4 Conclusion

La présente étude théorique sur la recherche de nouvelles phases dans des systèmes binaires à base de magnésium pour le stockage d'hydrogène rapporte de

FIGURE 5.24 – Processus d'hydrogénation de  $MgNi_3$  séparé en trois étapes.

précieuse informations, notamment concernant l'influence de la pression. Alors que la contrainte engendrée par une pression isostatique semble favoriser la démixtion du magnésium avec le baryum, autre métal alcalinoterreux, c'est un phénomène inverse que l'on observe pour le premier groupe des métaux de transition. L'étude a pu montrer que ce sont les derniers métaux de transition qui profitent le plus de la synergie positive du magnésium et de la contrainte de pression. Plusieurs phases particulières déterminées par l'algorithme sont déjà rencontrées dans la littérature, ce qui atteste de la qualité des résultats.

Parmi les phases stables identifiées, une attention plus particulière est portée aux deux composés  $\text{MgNi}_3$  et  $\text{MgCu}$ , du fait de leur stabilité à des pressions modérées et de leur capacité à stocker l'hydrogène encore inconnue. Pour ces deux compositions, la recherche et l'analyse théorique de potentiels hydrures montrent que deux structures trigonales  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  et  $\text{MgCuH}_3$  peuvent prétendre à l'état stable hydrogéné des alliages. L'hydrure  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$ , notamment, a une stabilité comparable à celle de l'hydrure de magnésium et ne présente pas d'obstacle thermodynamique à sa formation, ce qui en fait un excellent candidat. Sans oublier le fait que la présence du nickel et donc d'orbitales  $d$  dans la structure de  $\text{MgNi}_3$  accentue probablement les phénomènes d'absorption et de désorption de l'hydrogène. C'est d'ailleurs une perspective d'étude théorique envisageable : les simulations Monte Carlo et d'autres techniques comme la méthode Nudged Elastic Band (NEB)<sup>[145-147]</sup> permettent d'analyser la cinétique d'absorption ainsi que de déterminer les chemins réactionnels pour la transition de phase de l'alliage, la dissociation de l'hydrogène ou encore son insertion dans la structure.

D'autre part, les deux alliages sur lesquels nous avons focalisé cette étude théorique ne sont des états fondamentaux qu'à des pressions relativement importantes. Nous avons montré, dans le chapitre 2, qu'il était possible d'obtenir des contraintes similaires à des pressions de plusieurs GPa par des méthodes de croissances sous forme de films minces. Ce fait est très utile dans la situation présente et l'idée de départ du chapitre suivant est d'entreprendre la synthèse d'une couche mince de  $\text{MgNi}_3$  à l'aide de la technique d'ablation laser pulsé.

# Élaboration et caractérisation des couches minces

Ce chapitre présente de manière détaillée les différents dépôts de films minces effectués au cours de cette thèse. Pour chaque synthèse, l'objectif initial et quelques précisions sur les conditions de dépôt sont apportés. Les observations particulières lors des synthèses ainsi que les résultats des analyses structurales sont ensuite détaillés. Enfin, toutes les informations obtenues sont interprétées pour décrire au mieux les résultats et discuter de leurs intérêts ou des potentielles optimisations à mettre en place. Il est important de noter que cette partie est exploratoire à l'échelle de notre laboratoire. En effet, les films minces de métaux sont difficiles à obtenir par PLD et le laboratoire UCCS-artois a peu d'expérience dans ce domaine.

## 6.1 Dépôts de magnésium seul

La synthèse de couches métalliques non oxydées en utilisant la technique d'ablation laser pulsé n'est pas triviale. La forte réflectance des cibles métalliques entraîne une vitesse de croissance relativement lente, du fait d'une faible proportion d'énergie du laser absorbée. De même, la diffusivité thermique importante des métaux accentue la température de la cible au détriment de la formation du plasma. Ces facteurs conduisent donc à un faible taux de dépôt avec cette méthode, auquel s'ajoute une croissance difficile à la surface du substrat causée par un coefficient de diffusion de surface élevée pour les métaux. Néanmoins, la technique de PLD conserve les avantages cités dans la sous-section 2.5.1, à savoir : l'obtention de films denses, ho-

mogènes et avec un contrôle précis de l'épaisseur, une grande liberté dans le choix de la pression et du gaz présents dans l'enceinte, peu ou pas de variation de la stœchiométrie de la cible... Cette méthode de dépôt appliquée à la synthèse de couches métalliques représente donc un certain challenge mais l'enjeu est intéressant car il est alors possible d'obtenir des modes de croissances particuliers dans des conditions de réactions commodes.

Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés au dépôt de magnésium uniquement. La majeure partie des études trouvées dans la littérature<sup>[36]</sup> fait l'objet de couches minces de magnésium élaborées par d'autres techniques de dépôt, notamment la pulvérisation cathodique qui évite certains désagréments de la PLD, en particulier les problèmes de réflectance. Néanmoins, l'utilisation de l'ablation laser pulsé a montré l'obtention de morphologies différentes<sup>[148]</sup> qui ont d'ailleurs permis de réaliser des alliages superconducteurs.<sup>[149]</sup> Généralement, ce sont des lasers avec des longueurs d'ondes situées dans le proche infrarouge qui sont utilisés, ce qui permet de minimiser la réflectivité. Mais on retrouve de larges divergences dans les protocoles opératoires de PLD utilisés : alors que certains indiquent la nécessité d'un gaz neutre dans l'enceinte pour obtenir un dépôt de magnésium métallique,<sup>[150-153]</sup> d'autres l'obtiennent uniquement sous vide.<sup>[21,148]</sup> De même, le caractère cristallin du magnésium déposé, pour des conditions de synthèse similaires, peut énormément varier. L'objectif de cette section est donc de déterminer les conditions optimales de synthèse des films de magnésium avec notre équipement. Afin d'observer les modifications liées aux conditions de dépôt le plus clairement possible, le choix de synthèse de films de magnésium avec un nombre d'impulsions laser de l'ordre de 10 000 coups a été pris. Comme il en sera discuté en section 6.3.2, ce paramètre de dépôt conduit à des couches avec un ordre de grandeur de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur. Par ailleurs, à défaut de pouvoir manipuler et conserver les échantillons réalisés sous une atmosphère protectrice, ils ont été stockés en dessiccateur pour limiter au maximum la présence d'humidité.

### 6.1.1 Pression et gaz dans l'enceinte d'ablation

#### The truth is out there

La pression de base dans l'enceinte PLD ainsi que l'introduction ou non d'un gaz inerte semblent être les facteurs principaux influençant le caractère oxydé ou non du film de magnésium. La littérature fait part d'un grand nombre d'articles à

ce sujet, mais les études concernent très majoritairement la synthèse du composé supraconducteur  $\text{MgB}_2$ <sup>[154]</sup> plutôt qu'à la synthèse du magnésium dans le cadre du stockage d'hydrogène.<sup>[74]</sup>

Globalement, ces articles s'accordent à dire que l'utilisation d'un gaz neutre (argon ou hélium) lors de l'ablation a une influence sur le caractère oxydé du magnésium déposé.<sup>[152,153]</sup> Ils étayent cette remarque par le fait que la plume change de couleur en présence d'une quantité suffisante de gaz. En effet, l'ablation du magnésium produit une plume de couleur verte sous vide, ce qui est également la couleur de la plume lors de la synthèse de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ . En présence d'une quantité suffisante d'argon ou d'hélium (de l'ordre du dixième de millibar), la plume prend alors une couleur bleue. L'hypothèse d'un processus d'oxydation du magnésium dans la plume verte est alors présentée.

Mais, Ferrando *et al.*<sup>[155]</sup> ont étudié la plume (formée par  $\text{MgB}_2$ ) et sa couleur par spectroscopie en fonction de la pression en argon dans l'enceinte (voir figure 6.1 page suivante). Leurs résultats montrent clairement que la différence de couleur de la plume est attribuée à la dynamique d'excitation et d'ionisation du magnésium. La couleur verte de la plume provient de la contribution de l'élément magnésium neutre tandis que la couleur bleue est issue de ses ions excités. La couleur de la plume n'est donc pas directement liée à la présence de  $\text{MgO}$  dans le plasma.

Néanmoins, il est aussi émis les hypothèses que la présence d'un gaz inerte dans l'enceinte empêche le relargage de traces d'eau (ou d'oxydes) résiduelles sur les parois et limite donc l'oxydation du film<sup>[156]</sup> et qu'il limite l'accès de l'oxygène résiduel à la surface du magnésium déposé.<sup>[151]</sup>

On retrouve, dans les récentes études, des synthèses sous argon,<sup>[151,156]</sup> tout comme des synthèses sous vide poussé,<sup>[21,148]</sup> où l'absence d'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  est motivée par diffraction de rayons X. Mais l'absence de ces pics de diffraction ne confirme que l'absence d'oxyde de magnésium cristallisé. Il n'est pas improbable, à l'image des résultats obtenus par Christen *et al.*,<sup>[157]</sup> que même sous argon,  $\text{MgO}$  soit présent de manière amorphe ou polycristalline.

Il est donc difficile de trancher sur l'effet d'un gaz inerte dans l'obtention du magnésium métallique; et il semblerait que d'autres paramètres non considérés dans les articles cités entrent en jeu. La pression de base dans l'enceinte (avant l'introduction d'un gaz), par contre, est sans conteste directement liée à la pression partielle d'oxygène résiduel. Elle représente donc un facteur essentiel afin d'éviter ou de limiter la formation d'oxyde de magnésium. Enfin, il est clair que l'utilisation d'un

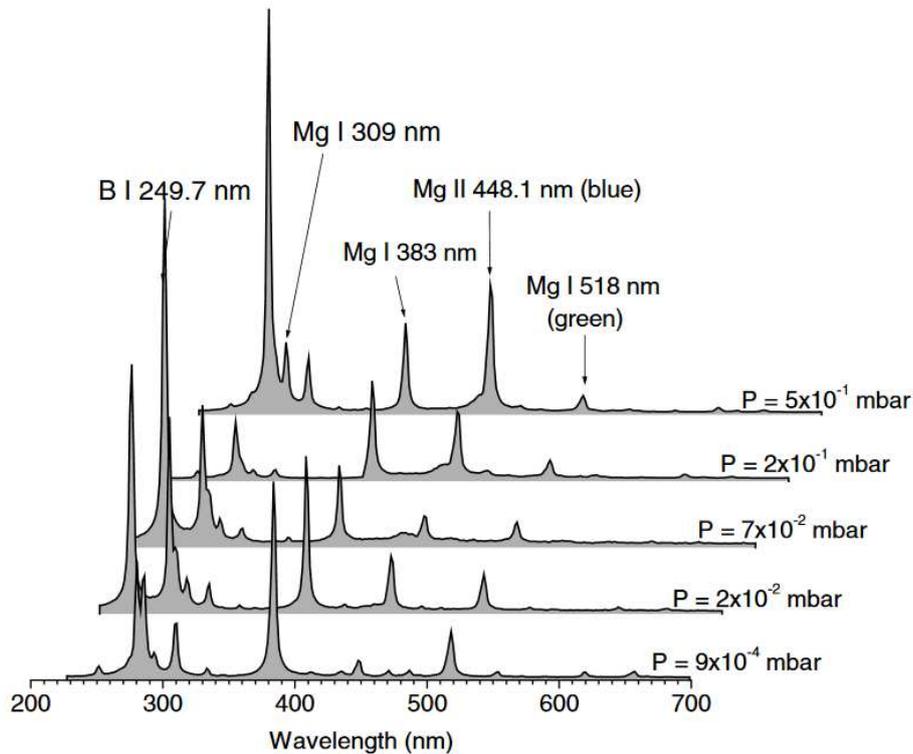


FIGURE 6.1 – Spectre d'émission du plasma  $\text{MgB}_2$  à différentes pressions d'argon.<sup>[155]</sup>

gaz neutre lors de l'ablation influence sur la rugosité du film de magnésium obtenu<sup>[156]</sup> ainsi que sur la nature et la distribution des espèces présentes dans la plume.<sup>[151]</sup>

### Influence de la pression de base

L'objectif de ces premières manipulations présentées est assez sommaire : voir à partir de quelle pression la formation d'oxyde de magnésium est évitée ou limitée. D'un point de vue purement thermodynamique, l'oxydation du magnésium est inévitable. En effet, dans l'approximation d'Ellingham et en utilisant les données thermodynamiques de la littérature,<sup>[158]</sup> on aboutit à des pressions de corrosion  $P_{\text{O}_2}$  de l'ordre de  $1 \times 10^{-200}$  bar à  $1 \times 10^{-150}$  bar pour des températures de  $20^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$ , respectivement. D'une autre manière, en considérant une pression partielle en oxygène autour de  $1 \times 10^{-6}$  mbar (l'ordre de grandeur de la pression résiduelle minimale qu'il est possible d'obtenir avec l'équipement utilisé), on obtient une température limite de corrosion supérieure à  $2000^\circ\text{C}$  ! Heureusement, cette étude thermodynamique s'inscrit dans des conditions stationnaires. Or l'ablation laser pulsé conduit à un mécanisme de croissance hors équilibre, où la température lors de

la formation du plasma est très élevée et où les facteurs cinétiques et la dynamique des espèces dans la plume sont des facteurs gouvernant sans doute davantage la réaction d'oxydation du magnésium.

Pour observer l'effet de la pression, deux dépôts de magnésium ont été réalisés dans des conditions identiques, hormis concernant la pression résiduelle dans l'enceinte. Cette dernière se situe entre  $1,5 \times 10^{-6}$  mbar et  $1 \times 10^{-6}$  mbar pour l'un (il s'agit de la pression minimale atteignable dans l'enceinte) et entre  $1,7 \times 10^{-5}$  mbar et  $1,4 \times 10^{-5}$  mbar pour l'autre. Dans les deux cas, le laser est réglé à une puissance de 300 mJ, une fréquence de 5 Hz. Le substrat utilisé est du silicium orienté selon la direction cristallographique (100) et sa température est portée à 100 °C (voir la section 4.1 pour plus de détails). Compte-tenu de la taille très réduite de la plume obtenue, le substrat est positionné à la distance minimale de la cible, soit 3 cm. Le choix du silicium comme substrat est justifié par son utilisation majoritaire dans la littérature.<sup>[154]</sup>

L'ablation de 10 000 coups de laser donne lieu à deux films très différents :

- la couche mince obtenue à une pression autour de  $10^{-5}$  mbar a un aspect jaune doré et n'est pas conductrice (test réalisé avec un simple ohmmètre)
- le film synthétisé à une plus basse pression d'environ  $10^{-6}$  mbar a un aspect gris mat et est conducteur (résistance électrique inférieure à 1 k $\Omega$  à l'ohmmètre).

La différence dans le caractère conducteur électrique des deux dépôts laisse déjà imaginer que seul le film élaboré à très basse pression correspond à du magnésium métallique. Pour valider ce point, les échantillons ont été analysés en DRX.

Notons que l'obtention de raies de diffraction sur les couches minces réalisées sur des substrats monocristallins n'est pas évidente. Avec le diffractomètre paramètre dans ces conditions usuelles, les raies correspondant au magnésium sont très faibles en intensité. Lorsque ces raies n'étaient pas ou peu discernables, afin de les observer plus clairement, il a été fait recours à la microdiffraction couplée à un léger décalage par rapport à l'orientation du substrat (voir la sous-section 4.2.5). Ainsi on atténue fortement les pics très orientés et intenses du substrat, ce qui permet de ne pas utiliser d'atténuateur dans le parcours des rayons X et de récupérer le maximum de signal.

Comme attendu, les diffractogrammes obtenus (figure 6.2 page suivante) sont très différents. Alors que le magnésium est identifié sur le dépôt à  $10^{-6}$  mbar (avec la coexistence de la raie (200) du MgO), seule la raie (220) de l'oxyde de magnésium est

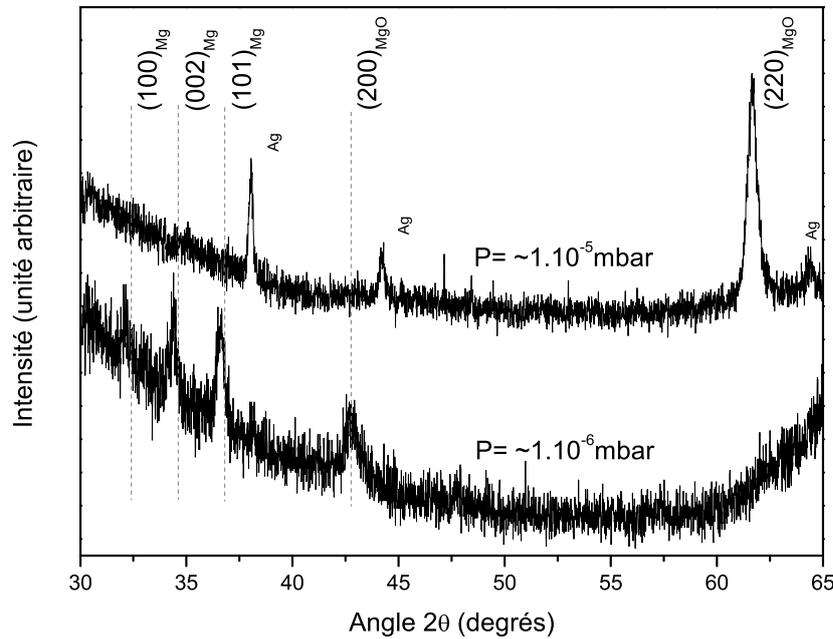


FIGURE 6.2 – Diagrammes de diffraction de rayons X (en mode microdiffraction) obtenus pour des films minces de magnésium déposés à différentes pressions sur des substrats monocristallins de silicium orienté (100).

clairement visible sur le film réalisé sous un vide moins poussé.

On peut donc conclure qu'il est indispensable d'avoir une pression résiduelle dans l'enceinte d'ablation correspondant au minimum atteignable par notre système. Néanmoins, on ne peut exclure la présence de magnésium amorphe dans les deux dépôts, même si le caractère isolant du film réalisé autour de  $10^{-5}$  mbar laisse penser qu'il ne contient que de l'oxyde de magnésium. Par ailleurs, même lorsque ce minimum de pression est atteint, on observe malgré tout la présence d'oxyde de magnésium cristallisé.

### Morphologie des films de magnésium

Le film réalisé dans les conditions de pression les plus basses a été analysé par microscopie à force atomique ainsi que par microscopie électronique à balayage (figure 6.3 page ci-contre). On observe une surface nanostructurée avec une structure granulaire, la rugosité moyenne mesurée par AFM sur une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}$  est d'environ 60 nm (pour un dépôt constitué de 10 000 coups d'impulsions laser). Sur

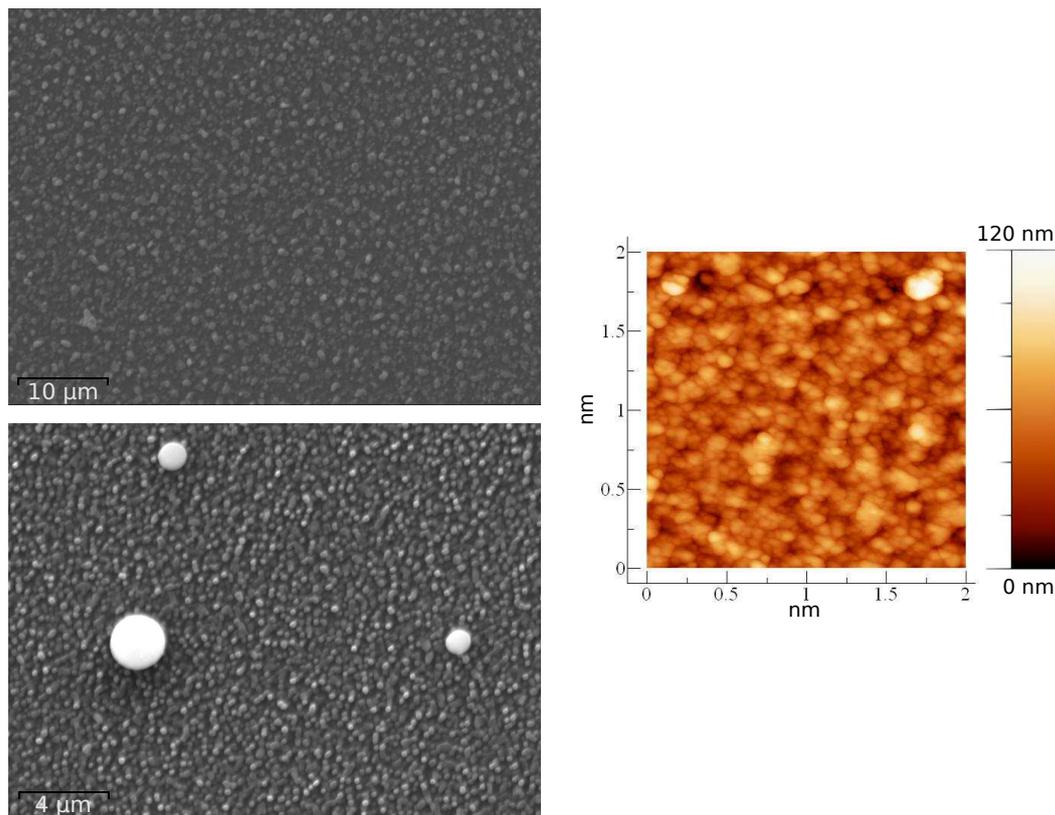


FIGURE 6.3 – Clichés au MEB (à gauche) et topographie de surface par AFM (à droite) d'un dépôt de magnésium sur silicium orientés (100).

les images au MEB, on note également la présence de gouttelettes de matières (billes blanches sur le clichés du bas de la figure 6.3).

Ces gouttelettes correspondent à d'importantes projections de matières de la cible, produites par l'impulsion laser. Par microanalyse X (figure 6.4 page suivante), ces amas de matière sont identifiés comme des billes de magnésium. Elles proviennent de gouttelettes éjectées de la région d'action du laser, ce phénomène est provoqué par l'échauffement et l'évaporation du matériau par le puissant faisceau laser pulsé. Cet inconvénient de l'ablation laser pulsé est connu,<sup>[159]</sup> et les lasers à impulsion femtoseconde, l'augmentation de la distance cible-substrat ou un positionnement désaxé de la normale du substrat permettent de s'affranchir de ce phénomène. Dans notre cas, nous ne disposons pas de la première solution et la sous-section 6.1.2 qui suit montre que sortir du cœur de la plume présente d'autres effets beaucoup plus dommageables.

À l'échelle microscopique, les films de magnésium obtenus sur silicium sont donc relativement homogènes, avec une rugosité contenue. Malgré la faible température

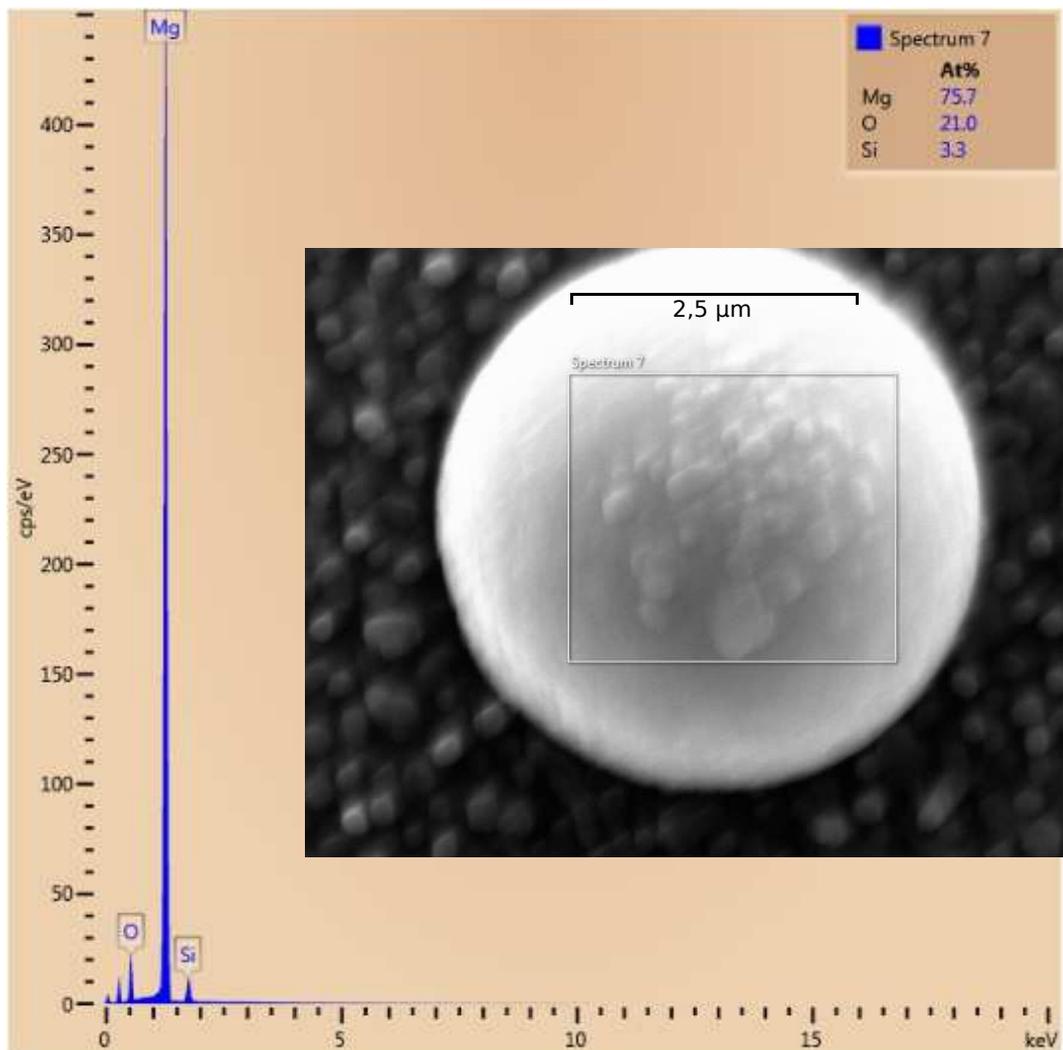


FIGURE 6.4 – Clichés au MEB (à gauche) et microanalyse X de la zone précisée (à droite) d'un dépôt de magnésium sur silicium orientés (100).

de dépôt, la croissance semble régulière et on ne peut déplorer que la présence sporadique de micro-gouttelettes de magnésium.

### Utilisation d'un gaz neutre

De l'analyse faite précédemment sur l'utilisation controversée d'un gaz neutre et de son action sur la prévention de l'oxyde de magnésium, nous avons souhaité déterminer les effets de la présence d'un gaz lors de l'ablation du magnésium dans le cas de notre équipement et de nos conditions de dépôt. À cette fin, nous avons eu recours à l'utilisation de l'argon (bouteille Alphagaz 2, pureté globale de 99,9999 %, Air Liquide). Comme précisé dans la sous-section 2.5.1, l'enceinte PLD est équipée d'un débitmètre massique pour introduire des gaz. Couplé à la vanne tiroir, cela permet donc d'obtenir un flux dynamique d'argon à la pression souhaitée.

Dans un premier temps, nous avons porté notre attention sur l'influence de la pression d'argon sur le plasma produit lors de l'ablation. Jusqu'à une pression en argon de 0,10 mbar, l'observation de la plume reste inchangée : celle-ci est de couleur verte comme lors des dépôts sous vide. La coloration bleue apparaît progressivement à partir d'environ 0,12 mbar et reste visible jusque 0,24 mbar. À ce changement de couleur s'accompagne aussi une rétraction de la plume, phénomène habituel lors d'une augmentation de la pression. Au-delà de cette pression de 0,24 mbar, la plume est trop petite pour être employée à un dépôt et la couleur bleue est moindre.

C'est autour de 0,20 mbar que le changement de couleur est le plus perceptible, ce qui est en accord avec la littérature. Néanmoins, au regard de la plume obtenue (figure 6.5 page suivante), on remarque que cette coloration bleue n'est intense que sur les zones périphériques proches de la cible alors que le restant de la plume conserve une couleur plus verte. Il arrive qu'en présence d'un gaz ambiant, le plasma soit divisé en deux composantes temporelles, qui sont modifiées différemment par le gaz.<sup>[160]</sup> Cela peut représenter une interprétation aux deux couleurs observées dans la plume.

Dans notre cas, la zone la plus bleutée (formant un anneau autour du spot du laser) est inexploitable car inaccessible par l'échantillon. Afin d'observer tout de même l'effet de l'argon sur le dépôt, une couche mince de magnésium, avec cette pression d'argon optimale pour l'observation de la couleur bleue, a été réalisée. Ce dépôt, produit dans des conditions de synthèse identiques à celles de la section précédente, est donc comparé à celui réalisé sous le vide maximal possible (entre  $1,5 \times 10^{-6}$  mbar et  $1 \times 10^{-6}$  mbar).

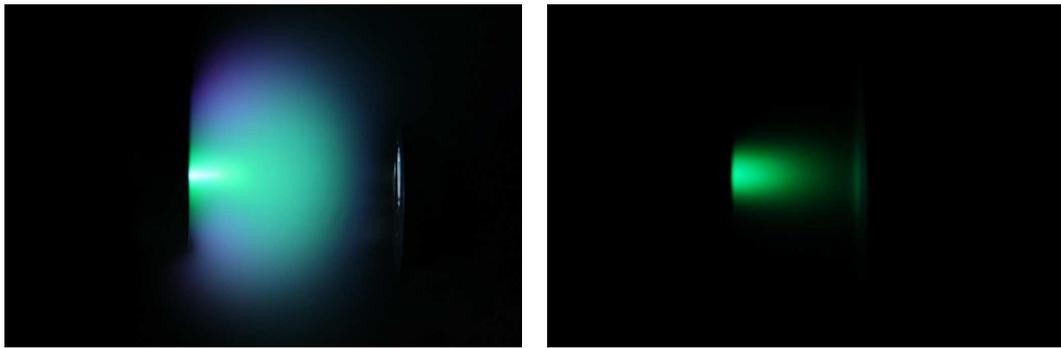


FIGURE 6.5 – Clichés du plasma produit par ablation d’une cible de magnésium sous flux d’argon à une pression dynamique de 0,18 mbar (à droite) et sous vide à une pression résiduelle de  $1,1 \times 10^{-6}$  mbar (à gauche).

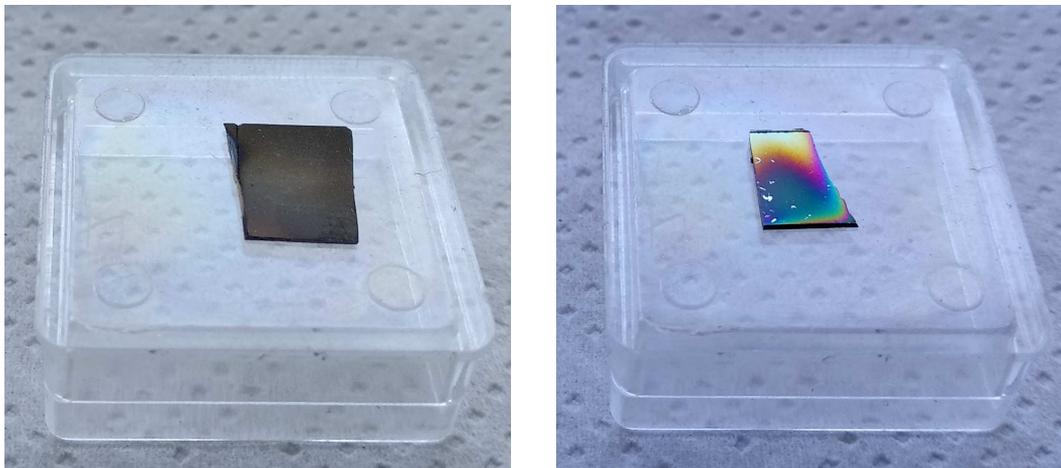


FIGURE 6.6 – Clichés des dépôts de magnésium obtenus par ablation sous flux d’argon à une pression dynamique de 0,18 mbar (à gauche) et sous vide à une pression résiduelle de  $1,1 \times 10^{-6}$  mbar (à droite).

La simple observation des films sous vide et sous argon (figure 6.6) montre bien que l’ajout d’un gaz dans l’enceinte change l’aspect du dépôt. En effet, alors que le film déposé sous vide était d’aspect gris foncé mat, le film déposé sous argon présente une irisation brillante et un dégradé de couleurs allant du vert foncé (dans la zone la plus centrée avec la plume) vers le bleu-violet (dans la zone la plus éloignée de la plume). Les tests à l’ohmmètre indiquent que seule la petite auréole foncée centrale est conductrice.

L’analyse par DRX n’indique pas la présence d’espèce cristallisée. On peut interpréter ces observations par le fait que l’argon change la forme et la composition de la plume, mais également la vitesse (ou l’énergie cinétique) des particules qui la

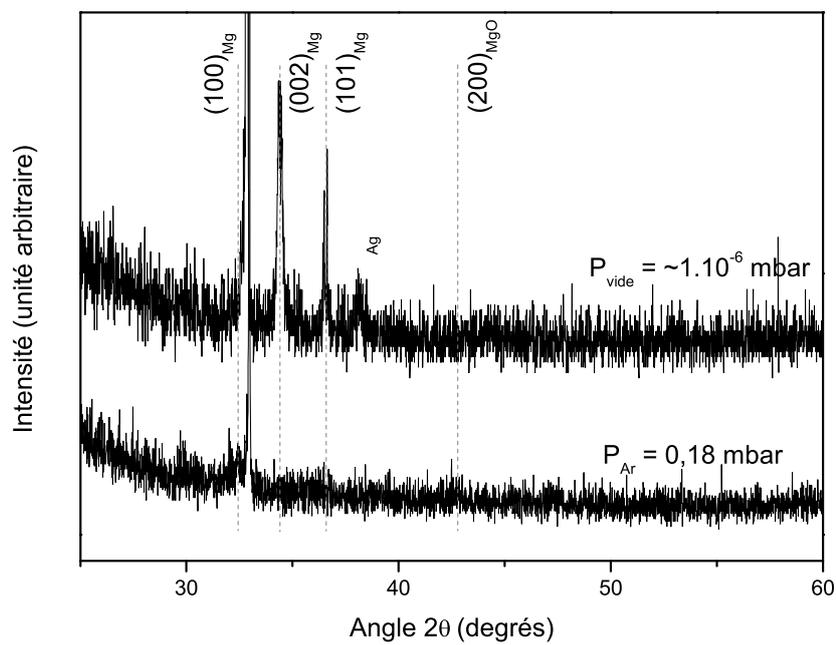


FIGURE 6.7 – Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de magnésium déposés sous flux d'argon et sous vide sur des substrats monocristallins de silicium orienté (100).

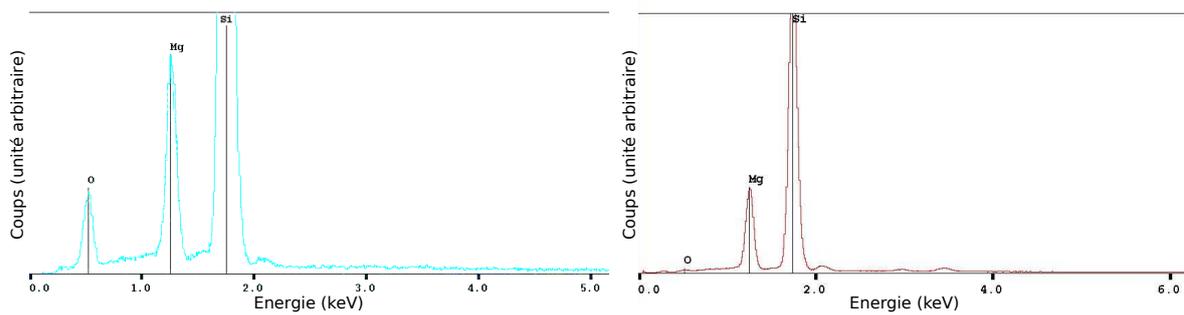


FIGURE 6.8 – Spectres de microanalyse X obtenus pour des films minces de magnésium déposés sous flux d’argon (à gauche) et sous vide (à droite) sur des substrats monocristallins de silicium orienté (100).

composent. Ainsi le plasma formé est bien plus sphérique et développé que celui formé sous vide (où la plume est plus étroite et dirigé vers le substrat). D’une part, les particules à base de magnésium (ions, atomes...) arrivant sur le substrat ont une énergie plus faible (à cause des interactions avec l’argon) qui est peut-être insuffisante pour obtenir la cristallisation. D’autre part, le temps de parcours cible-substrat des particules, gênées par la présence du gaz, est plus long et accroît donc le risque d’oxydation. De même, cela peut être équivalent à un substrat plus éloigné de la cible, or la section suivante (sous-section 6.1.2) montre que l’augmentation de la distance cible-substrat intensifie la présence d’oxyde de magnésium.

L’étude des films par microanalyse X (figure 6.8) va dans ce sens et montre que la présence d’oxygène est plus importante dans le film déposé sous flux d’argon que celui réalisé sous vide.

Un autre phénomène permettant d’expliquer la présence d’oxyde de magnésium peut résider dans la cadence des impulsions laser. Le laser excimer utilisé dans ces travaux a une fréquence maximale de 5 Hz alors que les études réalisées dans les articles précédemment mentionnés utilisent des lasers de fréquence beaucoup plus importante (généralement 50 Hz voire 100 Hz). Cette cadence très élevée, conjuguée à l’hypothèse d’une possible oxydation des surfaces "fraîches" de magnésium déposées à chaque impulsion, pourrait expliquer les quantités de MgO moins importantes dans leurs études que dans la nôtre.

### 6.1.2 Distance cible-substrat et énergie du laser impulsif

L’énergie des impulsions laser ainsi que la distance séparant la cible et le substrat sont des paramètres présentant des similitudes sur leurs effets. D’une part, le laser a

un réglage de son énergie qui permet une variation de l'ordre d'un facteur trois (soit entre 100 mJ et 300 mJ). Ce réglage n'engendre donc généralement pas de majeures différences dans l'état et la composition du plasma éjecté de la cible, mais l'augmentation de l'énergie entraîne néanmoins une augmentation de la taille de la plume. Étant donné l'anisotropie du plasma, cela peut permettre de positionner le substrat dans des parties plus ou moins profondes de la plume. D'autre part, le réglage de la distance cible-substrat a le même intérêt : il permet de s'approcher ou de s'éloigner de la cible et donc de placer le substrat dans une certaine zone choisie de la plume.

Dans le cas présent de la pulvérisation du magnésium et plus généralement des métaux, la plume produite est étroite et peu intense, pour les raisons de réflectivité et de diffusivité déjà énoncées. Ainsi, il est nécessaire de régler l'énergie du laser de notre système à son maximum (300 mJ) pour obtenir un plasma de taille acceptable (cf figure 6.5 page 158).

De même, le porte-échantillon de notre équipement permet de s'approcher de la cible d'une distance minimale de 3 cm. À cette intervalle le plus court, malgré l'énergie maximale fixée pour le laser, l'échantillon ne se présente qu'à la limite entre la zone intense et la couronne de la plume (voir figure 6.5 page 158).

Pour valider ces conditions opératoires (distance cible-substrat minimale et énergie du laser maximale), une étude de la composition du film déposé en fonction de sa position par rapport à l'axe de la plume a été réalisée. Pour cela, on utilise un "grand" substrat de silicium carré d'environ 1 cm de côté dont un de ses bords est quasiment au centre du porte échantillon (donc bien en face de la cible), là où il sera le plus en interaction avec le plasma. À l'inverse, l'autre extrémité du substrat se situe donc à proximité des bords du porte-échantillon. Elle sera donc plus éloignée de l'axe de la plume et correspondra ainsi à une position plus reculée dans la plume. Les autres conditions de synthèse sont identiques aux précédentes expériences.

Sur le dépôt obtenu, on remarque clairement un dégradé : l'aspect gris foncé mat (correspondant au centre de la plume) diminue progressivement pour laisser entrevoir le côté gris métallique du substrat à l'extrémité la moins en rapport avec la plume. Un profil de cet échantillon réalisé en microdiffraction de rayons X (focalisation sur un disque de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre), avec un intervalle d'environ 1 mm entre chaque analyse, est présenté figure 6.9 page suivante. On observe un dépôt optimal en magnésium lorsque la distance cible-substrat est minimale. En s'écartant d'à peine un centimètre de cette position, le diffractogramme ne présente quasiment plus les pics du magnésium alors que la "bosse" correspondant à l'oxyde de magnésium

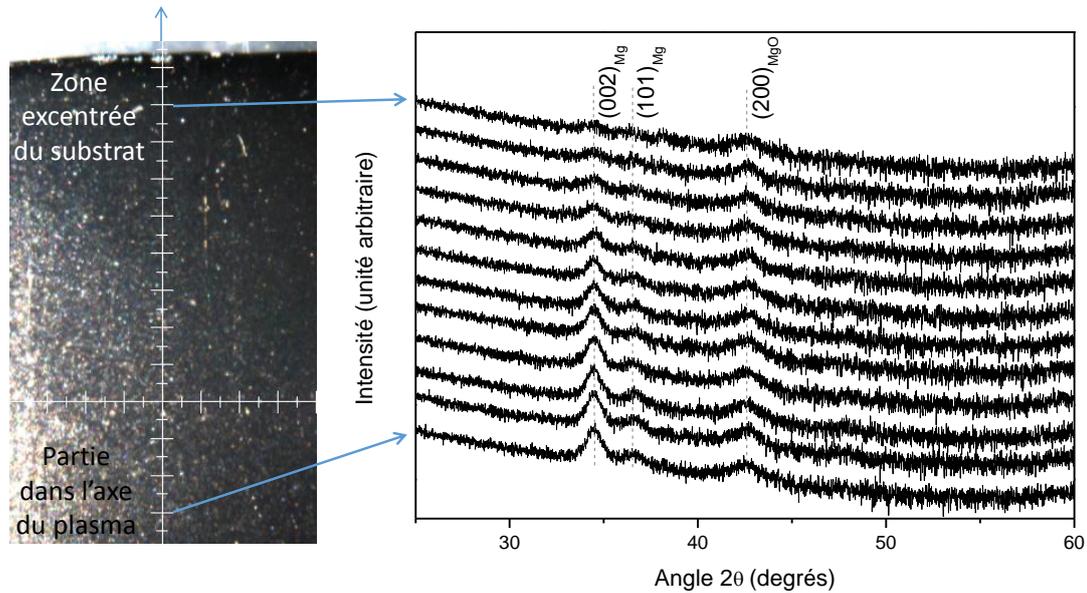


FIGURE 6.9 – Profil des diagrammes de diffraction de rayons X (en mode microdiffraction), avec un intervalle de 1 mm obtenus pour un film mince de magnésium déposé sur un substrat monocristallin de silicium orienté (100).

persiste. Cela montre l'importance de la position du substrat quant au caractère cristallin du magnésium.

Voici donc ici deux paramètres réglés à leurs limites d'utilisation pour obtenir le meilleur résultat possible avec le système utilisé. Notons que même si le laser exploité dans ces travaux ne fait pas partie des plus puissants en terme d'énergie de l'impulsion, son action sur la cible est important. En effet, après quelques dizaines de milliers de coups, la cible de magnésium présente un large sillon approchant 0,5 mm de profondeur. Afin d'éviter une perte d'intensité de la plume,<sup>[157]</sup> une étape de polissage fut nécessaire.

### 6.1.3 Contrainte de température

La température de dépôt est un facteur essentiel à la bonne croissance d'un film mince. Par l'énergie qu'elle apporte, elle permet une meilleure mobilité des éléments déposés et donc un arrangement et une croissance de la couche de meilleure qualité. Pour ces mêmes raisons, une température élevée est généralement nécessaire à la bonne cristallisation du film. À l'inverse, la température favorise les transformations chimiques (dans notre cas, l'oxydation du magnésium) et peut entraîner une perte

d'adhérence du film, voire son évaporation. Ces deux contraintes sont très présentes dans le cas du magnésium. Il est, en effet, très réactif avec l'oxygène et sa température de fusion de 650 °C est très basse. Dans la littérature, les dépôts de magnésium par PLD sont réalisés à partir de la température ambiante<sup>[150,151]</sup> et jusqu'à environ 400 °C.<sup>[152]</sup> Mais la majorité des études sont faites à l'ambiante ou à 100 °C.

Pour étudier l'influence de la température du substrat sur la qualité cristalline du film de magnésium, nous avons réalisé une série de dépôts de la température ambiante à 300 °C, dans les conditions les plus favorables déterminées (laser avec une fréquence de 5 Hz et une puissance de 300 mJ, distance cible-substrat minimale de 3 cm, pression de base minimale de  $1 \times 10^{-6}$  mbar dans l'enceinte).

Des changements majeurs sont observés sur les dépôts : seul le film synthétisé à 100 °C a un aspect gris foncé et mat, le film déposé à température ambiante a un aspect cuivré et les couches de magnésium formées à 150 °C et 300 °C ont un aspect brillant (bleu foncé pour le premier, brun pour le second). De même, les tests à l'ohmmètre indique que ces deux derniers dépôts sont isolants, à l'inverse des deux premiers.

Ces échantillons ont ensuite été analysés par DRX et les résultats sont présentés figure 6.10 page suivante.

Le dépôt réalisé à la température de 100 °C est le seul qui présente une raie du magnésium. Aucune raie n'est perceptible sur les films déposés à température ambiante, à 150 °C et à 300 °C.

#### 6.1.4 Influence du substrat

Le choix du substrat est le facteur primordial pour l'obtention de films sous contraintes, ce qui est l'objectif initial recherché pour former MgNi<sub>3</sub>. Mais il ne suffit pas d'avoir une bonne correspondance entre les paramètres de maille du substrat et de la phase souhaitée pour l'obtenir... Il faut également considérer les phénomènes d'adhésion, de diffusion, l'état de surface du substrat, le mode de croissance...

Pour déjà avoir une idée du comportement du film de magnésium seul face à différents matériaux, une série de dépôts sur plusieurs substrats a été entreprise. Il s'agit de substrats monocristallins comme le silicium orienté (100) (sur lequel les réglages précédents ont été effectués) ou l'aluminate de lanthane LaAlO<sub>3</sub> orienté (100) mais également de substrats non monocristallins tels que des feuilles de titane, de polyimide ou de cuivre.

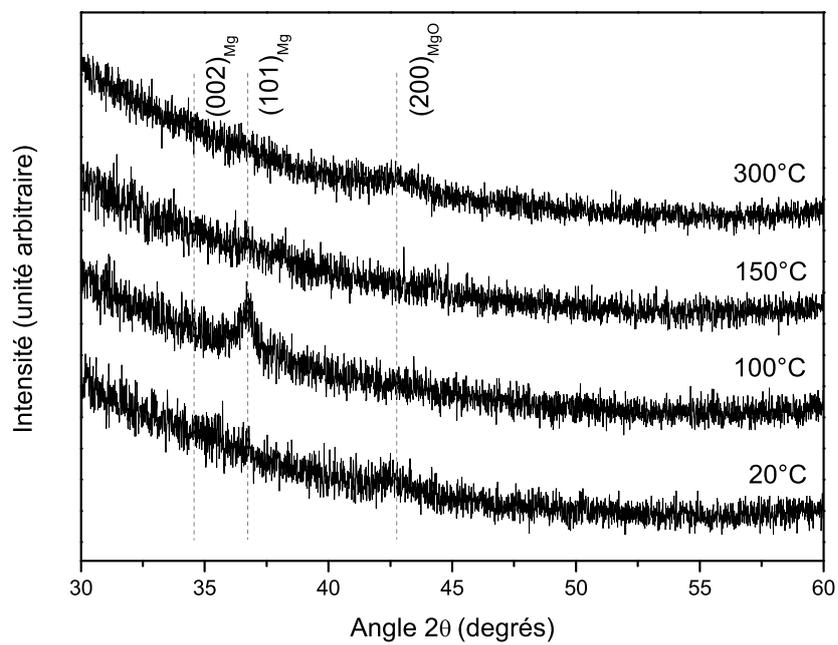


FIGURE 6.10 – Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de magnésium déposés à différentes températures sur des substrats monocristallins de silicium orienté (100).

Comme précisé dans la section 2.5.2, la coalescence des cristallites est en lien avec l'énergie des particules dans la plume. Or, pour le magnésium, les expériences des sections précédentes ont montré une plume petite et peu intense, dénotant un plasma peu énergétique. Ainsi, l'obtention de films cristallisés est délicate.

Les résultats des diagrammes de DRX sur les substrats testés sont présentés figure 6.11 page suivante. Concernant les diffractogrammes sur les substrats monocristallins, ils ont été obtenus par microdiffraction avec une configuration décalée du capteur (voir section 4.2.5 page 102). Sur l'aluminate de lanthane  $\text{LaAlO}_3$  orienté (100), le diffractogramme obtenu est similaire à celui obtenu sur le silicium orienté (100). Sur les substrats non-monocristallins, on observe davantage de raies de diffraction du magnésium. Mais dans tous les cas, aucune épitaxie et aucune croissance préférentielle ne sont observées.

### 6.1.5 Influence de la température sur les propriétés microstructurales des films de magnésium

L'optimisation des expériences réalisées pour déposer des couches minces de magnésium métallique par PLD ont permis de limiter la présence d'oxyde de magnésium, à défaut de s'en affranchir. De ces synthèses, nous avons également remarqué que les films minces de magnésium résistaient à l'oxydation par l'air à température ambiante, malgré l'absence d'une couche de protection. En effet, les diffractogrammes réalisés juste après la synthèse des films minces et ceux plusieurs mois après sont identiques. Ce qui signifie que les couches minces synthétisées (du moins pour leur partie cristallisée analysable en DRX) ont une excellente stabilité dans le temps.

Pour analyser la résistance à l'oxydation des films de magnésium dans des conditions plus difficiles, nous avons réalisé un suivi de l'évolution d'une couche par DRX en fonction de la température, sous air. L'échantillon a été porté à une température de 600 °C par palier de 25 °C avec une vitesse de 2 °C min<sup>-1</sup>. L'évolution obtenue est représentée figure 6.12 page 167. Notons que cette manipulation a pour but de voir les changements qui ont lieu lors d'une élévation de température et que l'aspect cinétique n'est pas considéré. Jusqu'à la température de 275 °C, aucune raie de diffraction n'apparaît sur les diffractogrammes obtenus. Au-delà de cette température, il y a formation de l'alliage  $\text{Mg}_2\text{Si}$  par réaction du magnésium avec le substrat. Dès 350 °C, le magnésium n'est alors plus perceptible et seul  $\text{MgO}$  et  $\text{Mg}_2\text{Si}$  sont présents. Ensuite, avec l'élévation de température, la raie correspondant à  $\text{Mg}_2\text{Si}$  disparaît au

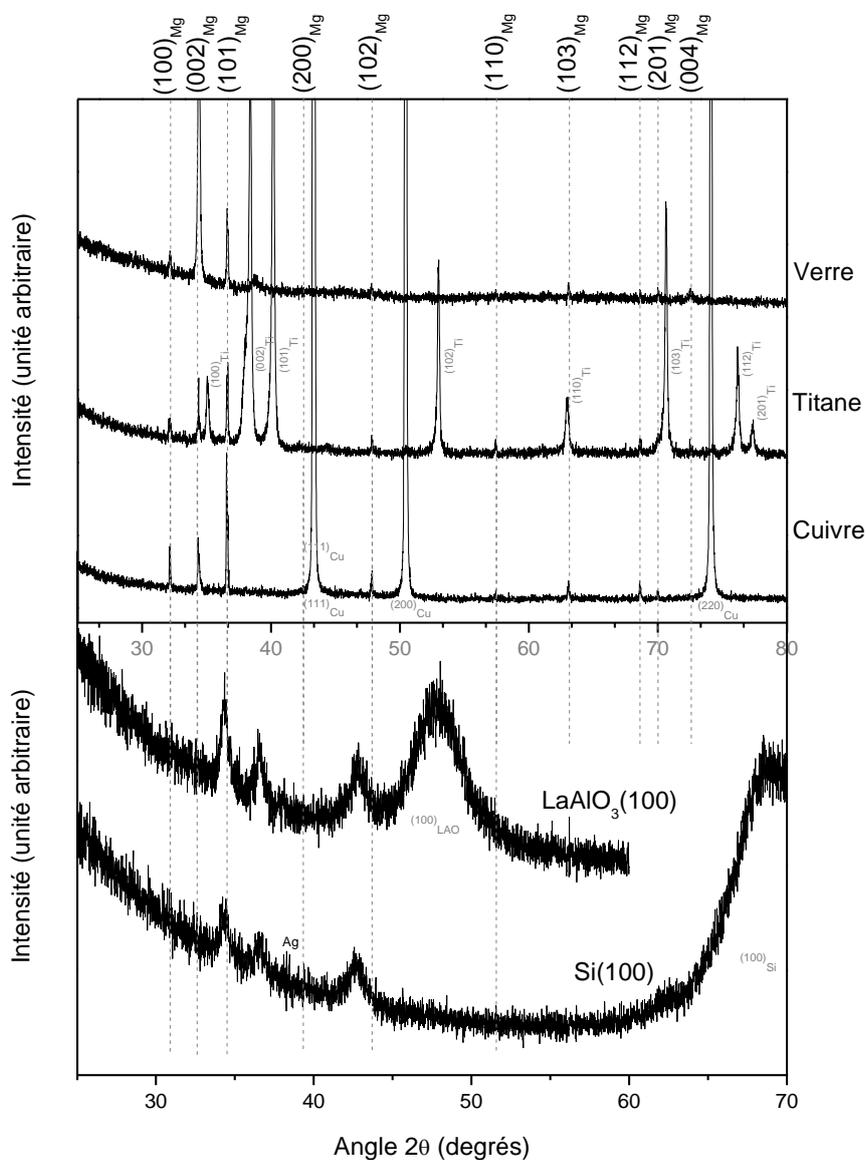


FIGURE 6.11 – Diagrammes de diffraction de rayons X (en mode microdiffraction décalée pour les substrats monocristallins) obtenus pour des films minces de magnésium déposés, dans des conditions similaires, sur différents substrats.

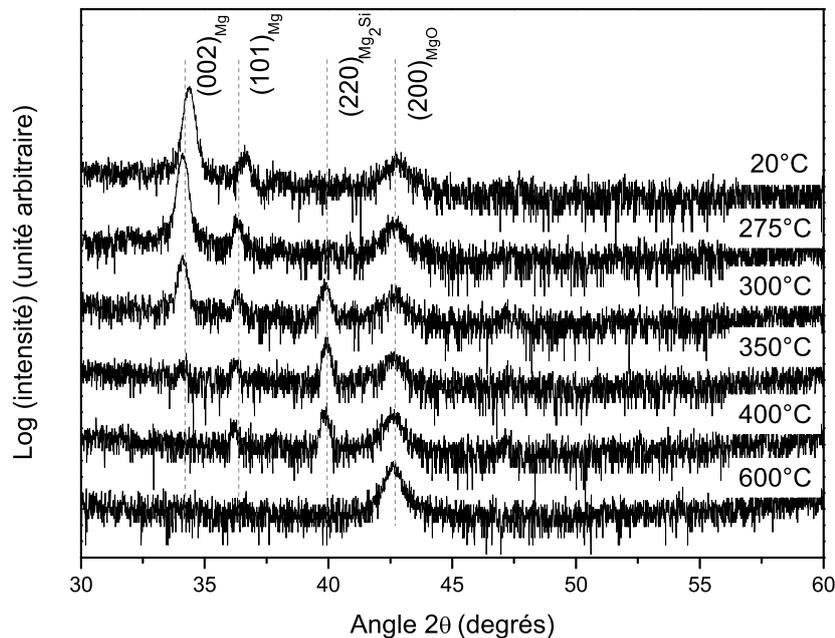


FIGURE 6.12 – Évolution du diagramme de diffraction de rayons X, en mode microdiffraction décalée, d'un film mince de magnésium déposé sur un substrat monocristallin de silicium orienté (100) en fonction de la température.

détriment de l'oxyde de magnésium.

Cette analyse ne concerne que les espèces cristallisées de la couche mince. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que, sous air et sous l'effet de la température, le magnésium a plus à craindre du support en silicium que de l'oxygène ambiant. Cela indique que la réaction de formation de l'alliage avec Si est donc plus favorable que l'oxydation de la couche. En conclusion, les films minces de magnésium déposés par PLD disposent d'une excellente stabilité sous air, à la fois dans le temps, mais également jusqu'à une température de 275 °C.

En conclusion, la synthèse de films minces de magnésium par PLD a été optimisée afin d'obtenir les dépôts les moins oxydés possible. Néanmoins, il n'est pas aisé de conclure sur les conditions les plus favorables pour disposer d'un dépôt maximisant l'absorption d'hydrogène ou privilégiant la formation d'alliages. L'obtention d'un film de magnésium cristallisé s'est montrée très délicate et, dans les situations positives, s'est limitée à des nanocristallites difficilement identifiables. Néanmoins, les couches, une fois obtenues, se sont montrées très résistantes à l'oxydation.

## 6.2 Dépôts de nickel seul

Le nickel est également un métal que notre laboratoire n'avait encore jamais déposé par ablation laser pulsé. Aussi, nous avons également testé des synthèses de ce métal afin de déterminer les meilleures conditions de dépôt. La technique PLD présente les mêmes inconvénients avec le nickel qu'avec le magnésium, à savoir une vitesse de dépôt lente causée par la diffusivité thermique et la réflectivité importante du métal, ainsi qu'une adhérence de la couche difficile due au coefficient de diffusion de surface élevée.

Malgré tout, on trouve différentes études sur l'ablation de nickel ou d'oxyde de nickel par PLD.<sup>[161-166]</sup> De ces articles, on peut déduire qu'une fluence pour le laser de  $2 \text{ J cm}^{-2}$  (soit une énergie 200 mJ pour notre équipement) est optimale.<sup>[165]</sup> Au-dessous de cette valeur, le plasma formé est insuffisant pour avoir une croissance correcte du film de nickel. Au-delà, l'énergie est trop importante, le laser éjecte des morceaux de matière trop importants et il y a formation de gouttelettes de nickel à la surface du substrat qui polluent la couche mince. Par contre, les autres paramètres PLD restent à optimiser.

### Influence de la pression de base

La température de fusion du nickel ( $1455 \text{ °C}$ <sup>[167]</sup>) étant nettement plus élevée que celle du magnésium, les essais de dépôts ont été réalisés à  $700 \text{ °C}$  afin d'avoir la meilleure cristallisation possible des films et ainsi de pouvoir juger de l'influence des autres paramètres via l'analyse des diffractogrammes de rayons X.

Pour observer les changements induits par la pression de base dans l'enceinte, des films de nickel à trois pressions différentes, *i.e.*  $1 \times 10^{-4}$  mbar,  $1 \times 10^{-5}$  mbar et  $1 \times 10^{-6}$  mbar, ont été synthétisés. Le choix du substrat s'est porté dans un premier temps sur le titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  car c'est un substrat bien connu, disponible et très couramment employé dans notre laboratoire et pour la synthèse de couches minces en général. En effet,  $\text{SrTiO}_3$  dispose d'une forte stabilité thermique, de l'absence de macles au sein de sa structure et est peu coûteux, ce qui fait de lui un des substrats les plus utilisés. Concernant sa structure, le titanate de strontium est un oxyde à structure pérovskite de symétrie cubique, appartenant au groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  et dont le paramètre de maille est  $a = 3,905 \text{ Å}$ . Plus précisément, les substrats sélectionnés correspondent au  $\text{SrTiO}_3$  dans deux orientations différentes : (100) et (110).

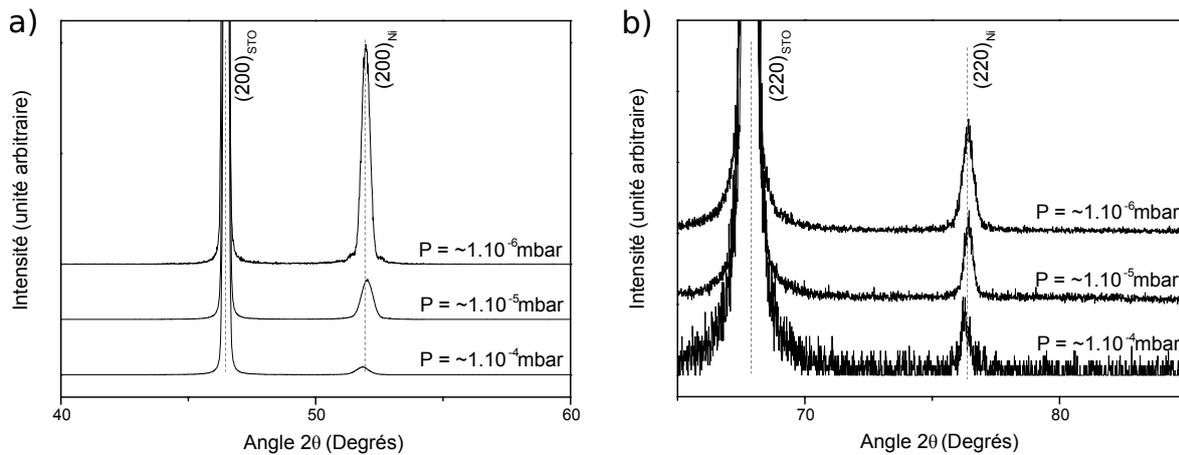


FIGURE 6.13 – Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de nickel déposés à différentes pressions sur des substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub> orientés (a) (100) et (b) (110).

À l'œil, les couches obtenues sont d'aspects similaires mais les diffractogrammes effectués (figure 6.13) indiquent un affinement de la raie du nickel à très basse pression. Cela signifie une meilleure cristallisation (domaines cristallins mieux résolus) lorsque la pression diminue.

Par ailleurs, contrairement aux films de magnésium, on n'observe aucune raie correspondant à l'oxyde du métal déposé (ici l'oxyde de nickel NiO). Cela indique bien que la nature du métal et la température de dépôt jouent un rôle sur le caractère oxydé ou pas de la couche mince.

Il est également très intéressant de noter que les raies du nickel observées sur les deux substrats correspondent à des orientations différentes. Il semble donc, *a minima*, que le métal présente des orientations préférentielles selon le substrat sur lequel il est déposé. Cette remarque, inédite dans la littérature, fait l'objet d'une étude plus approfondie (voir section section 6.2).

### Influence de la température

Comme décrit précédemment, la température a un effet sur la cristallisation, c'est-à-dire sur la mobilité et l'arrangement des atomes arrivant à la surface du substrat. En abaissant la température de 200 °C par rapport à la section précédente (soit un substrat porté à 500 °C), une seconde série de synthèses a été effectuée.

On constate que les films minces déposés à 500 °C ont le même aspect que ceux déposés à 700 °C mais que les diffractogrammes diffèrent (figure 6.14 page suivante).

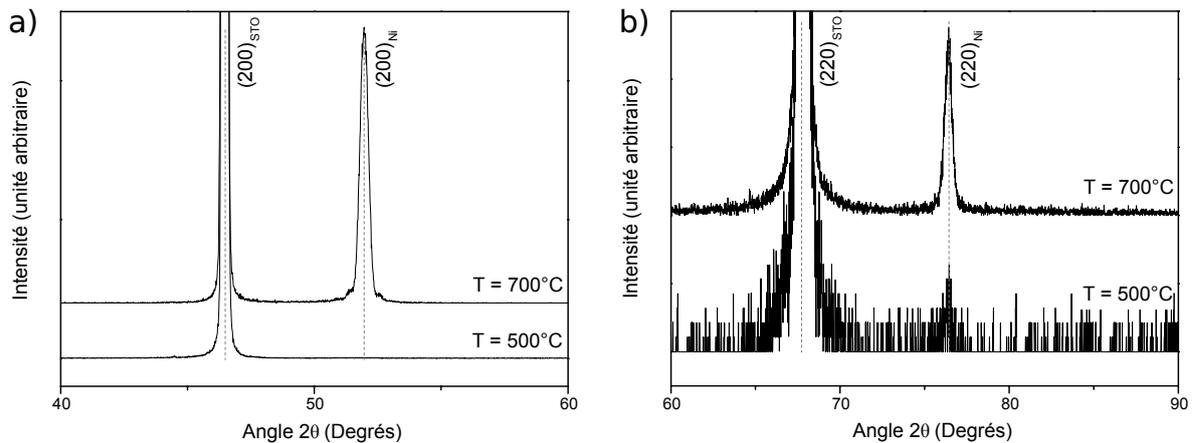


FIGURE 6.14 – Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de nickel déposés à différentes températures sur des substrats monocristallins de  $\text{SrTiO}_3$  orientés (a) (100) et (b) (110).

Ils présentent l'absence quasi-totale des raies du nickel.

Cela signifie que la température de 500 °C n'est pas suffisante pour permettre au nickel de cristalliser correctement et que ce dernier se présente alors sous forme amorphe ou polycristalline. La grande différence de température pour l'obtention d'une couche mince cristallisée de magnésium (100 °C) et de nickel (supérieure à 500 °C) laisse donc pressentir que la synthèse d'un alliage Mg–Ni ne va pas être évidente. Comme dans le cas de  $\text{MgB}_2$ ,<sup>[157]</sup> un dépôt à basse température suivi d'un recuit *in situ* peut être une expérience envisageable.

### Particularités des dépôts de nickel

L'étude préliminaire de l'ablation de nickel a montré que ce dernier se déposait de manière singulière sur les substrats utilisés. Ce fait est intéressant pour de nombreux domaines de recherche (nanotechnologie, électronique...)<sup>[168-170]</sup> où le nickel est employé et où ses propriétés structurales sont importantes. Cette section présente donc l'étude portée sur ces films minces de nickel particuliers. Même si cette analyse n'était pas indispensable pour la suite des expériences de cette thèse, elle est tout de même présentée par curiosité scientifique.

Les métaux avec des structures cristallographiques cubiques à faces centrées (comme le nickel) ont une tendance naturelle à croître selon la direction (111) puisque les plans {111} ont la plus faible énergie de surface.<sup>[171]</sup> Or les diffractogrammes des couches minces de nickel sur les substrats  $\text{SrTiO}_3$  orientés (100) et (110) (figure 6.14

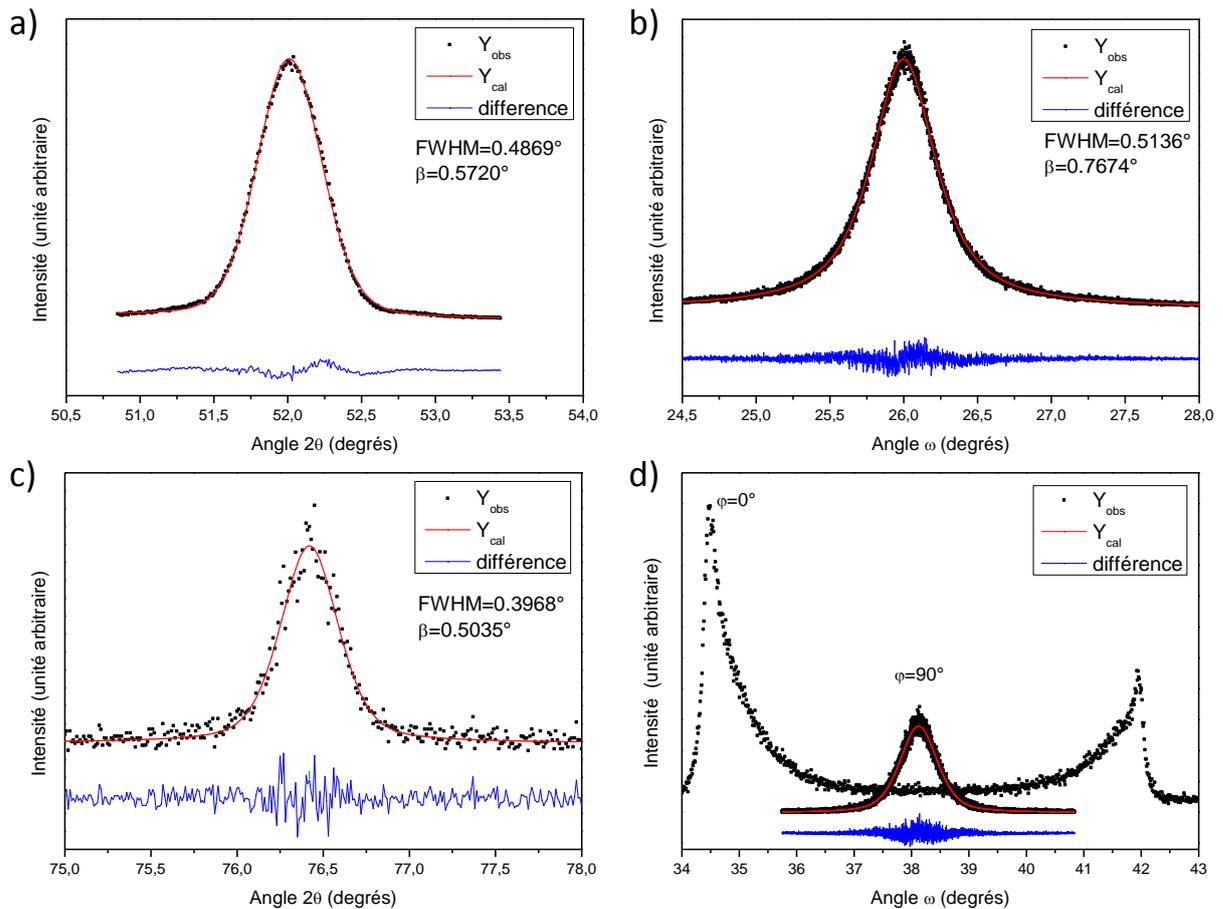


FIGURE 6.15 – Élargissement de la raie de diffraction obtenue à  $2\theta = 52,0^\circ$  (a) et rocking curve correspondante (b) pour le film de Ni sur  $SrTiO_3$  orientés (100) ainsi que de la raie de diffraction obtenue à  $2\theta = 76,4^\circ$  (c) et rocking curve correspondante (d) pour le film de Ni sur  $SrTiO_3$  orientés (110).

page précédente) ne présentent chacun qu'une seule raie de diffraction différente du nickel, et il ne s'agit pour aucun des deux de la direction (111). Il s'agit de la raie correspondant à l'orientation (100) du nickel pour le film déposé sur  $SrTiO_3$  orientés (100) et de la raie correspondant à l'orientation (220) du nickel pour le film déposé sur  $SrTiO_3$  orientés (110).

L'élargissement et la rocking curve de ces raies (figure 6.15) permet d'obtenir des informations sur les domaines cristallins, et les résultats obtenus pour les deux dépôts sont également très différents.

Dans le cas du nickel déposé sur  $SrTiO_3$  orientés (100), l'analyse est classique : la raie et sa rocking curve ont un élargissement similaire, ce qui permet de déduire

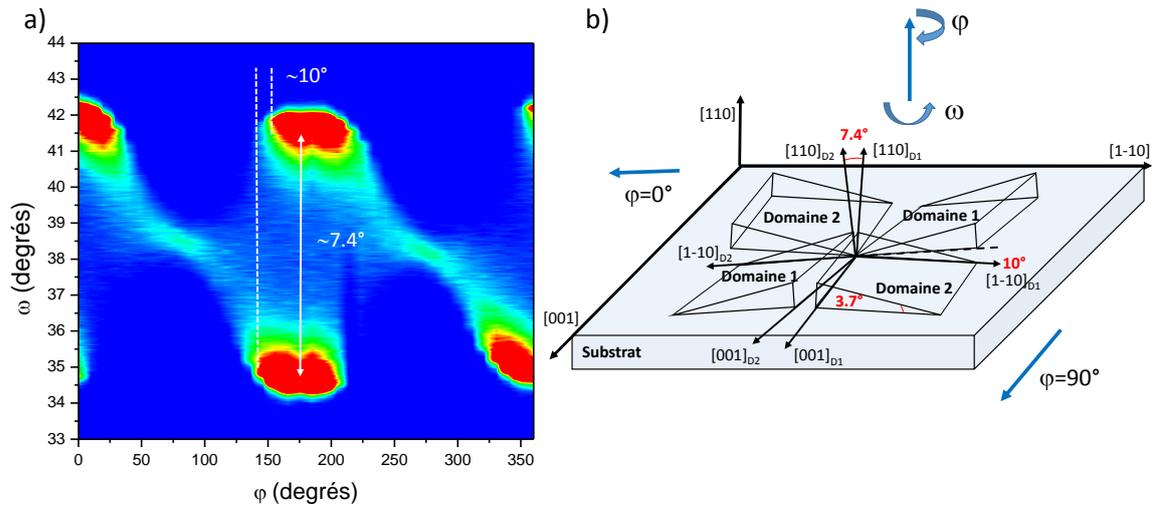


FIGURE 6.16 – Cartographie des rocking curves correspondant au balayage de l'angle  $\varphi$  (a) pour le film de Ni sur SrTiO<sub>3</sub> orientés (110) et schéma pouvant interpréter ces différents domaines (b).

des cristallites de forme sphérique. L'application de la formule de Scherrer ( 4.2.3 page 97) permet de déduire que la taille de ces cristallites est de l'ordre de 17(2) nm.

Concernant le nickel déposé sur SrTiO<sub>3</sub> orientés (110), l'apparence particulière de la rocking curve obtenue ne permet pas son exploitation directe. En effet, sur notre première mesure ( $\varphi = 0^\circ$ ) on observe l'existence de deux raies inégales avec des profils dissymétriques. Alors qu'en réalisant la même mesure après avoir tourné l'échantillon d'un quart de tour ( $\varphi = 90^\circ$ ), il n'apparaît plus qu'une seule raie. Il a donc été nécessaire de réaliser toute une série de rocking curves en balayant totalement l'angle  $\varphi$  (il s'agit de la cartographie à gauche de la figure 6.16).

Sur cette cartographie, on observe une tâche de faible intensité aux alentours de  $\varphi = 90^\circ$  et  $270^\circ$  qui se séparent en deux tâches plus intenses autour de  $\varphi = 0^\circ$  et  $180^\circ$ . Ces deux tâches sont écartées selon  $\omega$  d'un angle  $\sim 7,4^\circ$ , soit  $\sim 3,7^\circ$  de part et d'autre de l'angle  $\omega$  attendu dans le cas d'une orientation normale au plan du substrat. Cela indique, dans un premier temps, la présence de deux domaines qui sont inclinés de  $\sim 3,7^\circ$  par rapport au plan du substrat, et cela dans une seule direction du plan du substrat. D'autre part, il y a également un décalage de ces deux tâches de  $\sim 10^\circ$  selon  $\varphi$ , cela signifie qu'en supplément de l'inclinaison, les deux domaines sont tournés de  $\sim 10^\circ$  l'un par rapport à l'autre dans le plan du substrat. Une interprétation possible de cette analyse peut correspondre au schéma *b* de la figure 6.16.

De plus, la comparaison de l'élargissement de la raie obtenue à la figure (c) du

schéma 6.15 page 171 (en mode  $\theta - 2\theta$ ) et de la raie correspondant à la rocking curve enregistrée pour  $\varphi = 180^\circ$ ) indique une différence de largeur à mi-hauteur. Cela permet de déduire qualitativement que les cristallites ont deux dimensions différentes (par exemple de forme rectangulaire ou oblongue). Quantitativement, seule la figure (c)- 6.15 page 171 est exploitable et on peut estimer la plus petite dimension autour de 25(2) nm.

Pour déterminer si les films correspondent à des couches texturées ou à de réelles croissances épitaxiées, nous avons eu recours aux figures de pôles (figure 6.17 page suivante). Pour cela, nous avons enregistré les figures de pôles autour des nœuds (111) et (220) du nickel pour le film déposé sur SrTiO<sub>3</sub> orienté (100) et autour des nœuds (111) et (200) du nickel pour le film déposé sur SrTiO<sub>3</sub> orienté (110).

Sur ces figures, les index en bleu correspondent réflexions du nickel et ceux en rouge au substrat. L'observation de tâches ponctuelles indique qu'il s'agit de films épitaxiés dans les deux cas. et l'indexation de ces pics permet de déduire les relations d'épithaxie suivantes :

- $[010]_{\text{Ni}}//[010]_{\text{SrTiO}_3}$  et  $[001]_{\text{Ni}}//[001]_{\text{SrTiO}_3}$  pour le nickel déposé sur SrTiO<sub>3</sub> orientés (100).
- $[001]_{\text{Ni}}//[001]_{\text{SrTiO}_3}$  et  $[1-10]_{\text{Ni}}//[1-10]_{\text{SrTiO}_3}$  pour le nickel déposé sur SrTiO<sub>3</sub> orientés (110). Toutefois, l'observation d'un dédoublement de pôles (entourés sur la figure 6.17 page suivante, schéma c) indique la présence de deux domaines. La cartographie de l'espace réciproque (figure 6.18 page 175) autour de la réflexion (200) du nickel présente une séparation du nœud en deux nœuds séparés de  $5,2^\circ$ . Cette valeur est en accord avec la désorientation d'un angle de  $\sim 7,4^\circ$  trouvée par les rocking curves selon la direction  $[1-10]$  (correspondant à  $a_{\text{SrTiO}_3} \times \sqrt{2}$ ). En effet, dans le cas de cette cartographie de l'espace réciproque, les mesures sont selon la direction  $[001]$  (donc proportionnelles à  $a_{\text{SrTiO}_3}$  cette fois), et on retrouve la correspondance  $7,4^\circ/\sqrt{2} = 5,2^\circ$ . On confirme donc la présence des deux domaines ainsi que l'interprétation faite figure 6.16 page précédente. On note également un élargissement asymétrique des nœuds observés, ce qui atteste également d'une mosaïcité irrégulière.

Le caractère épithaxié de ces films de nickel est surprenant car il n'y a pas de relation directe qui explique l'adaptabilité des deux structures. Les paramètres de mailles du substrat ( $a = 3,905 \text{ \AA}$ ) et du nickel ( $a = 3,520 \text{ \AA}$ ) sont fort différents pourtant la couche de nickel est correctement alignée avec le substrat dans les directions cristallographique dans le plan du film. On peut donc conclure qu'il s'agit

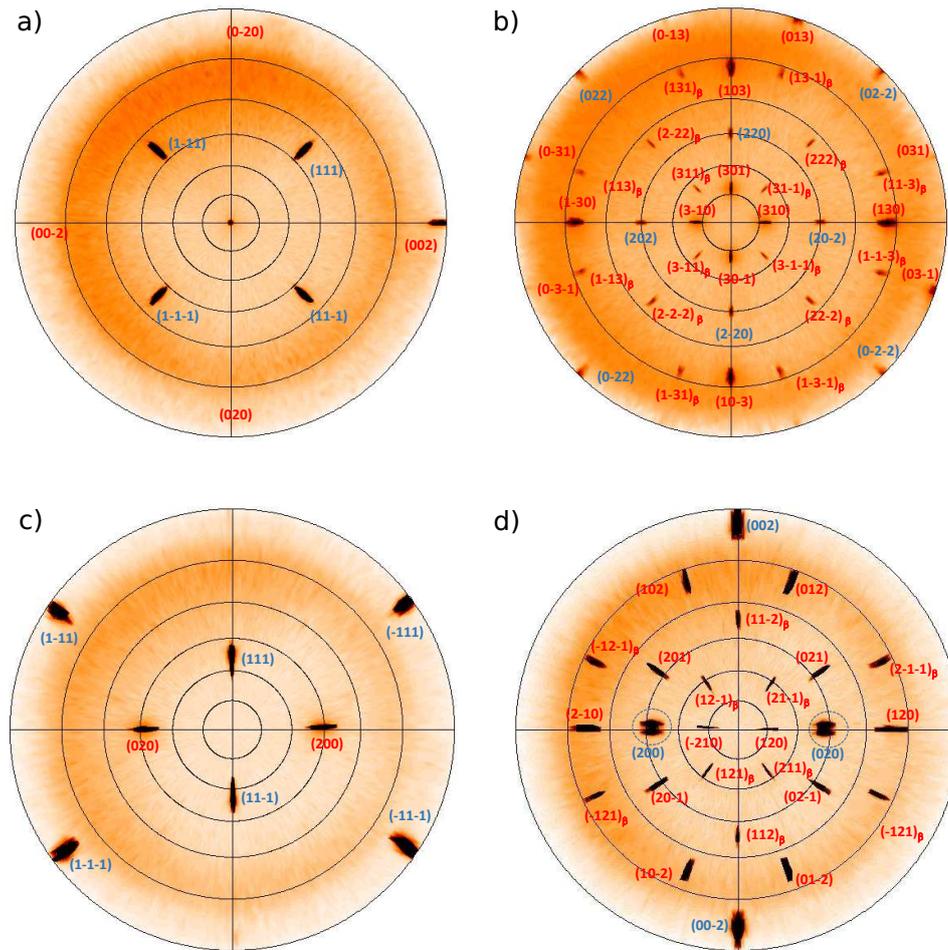


FIGURE 6.17 – Figures de pôles obtenues à  $2\theta = 44,53^\circ$  (a) et  $2\theta = 76,45^\circ$  (b) pour le film de Ni sur SrTiO<sub>3</sub> orientés (100) ainsi que celles obtenues à  $2\theta = 44,53^\circ$  (c) et  $2\theta = 51,89^\circ$  (d) pour le film de Ni sur SrTiO<sub>3</sub> orientés (110).

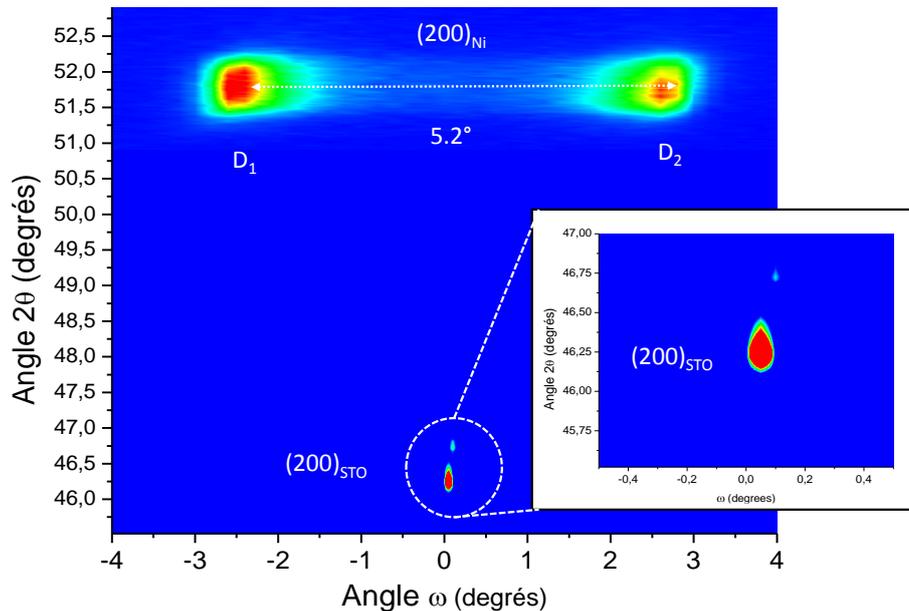


FIGURE 6.18 – Cartographie de l'espace réciproque réalisée sur un film de nickel déposé sur un substrat de  $SrTiO_3$  orienté (110) et enregistrée autour de la réflexion (200) du substrat.

de films épitaxiés avec une croissance relaxée.

Pour conclure l'étude des films de nickel, la morphologie a été analysée par le biais de la réflectométrie de rayons X (XRR) et de la microscopie à force atomique. La XRR a été réalisée sur deux séries des deux substrats où seul le nombre d'impulsions laser varie. Il est fixé à  $N = 6000$  coups pour l'un et  $N = 12000$  coups pour l'autre. Les profils obtenus figure 6.19 page suivante conduisent aux observations et aux conclusions suivantes :

- on observe sur la figure *a* que l'angle critique pour le dépôt de nickel orienté (100) est plus important que pour le nickel orienté (110). Cela signifie que ce dernier dépôt a une densité apparente moins importante. Les calculs effectués (voir formule de la sous-section 4.2.4) donnent des densités apparentes de  $8,3 \text{ g cm}^{-3}$  et  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$  pour les films de nickel orientés (100) et (110), respectivement (dans les tables usuelles, la densité du nickel est de 8,9). Les domaines désorientés trouvés pour le film de nickel orienté (110) contiennent *a priori* plus de défauts et sont donc en accord avec ces résultats.

Concernant l'analyse des franges, on peut qualitativement remarquer que

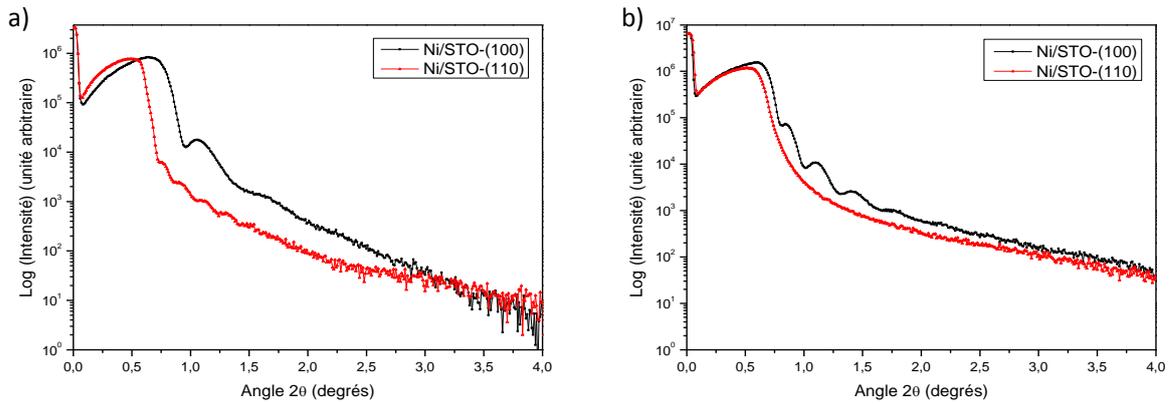


FIGURE 6.19 – Diagramme de réflectométrie de rayons X réalisées sur les films de nickel déposés avec un nombre d’impulsions laser égal à 6000 coups (a) et 12 000 coups (b) sur les substrats de SrTiO<sub>3</sub> orientés (100) et (110).

le film de nickel orienté (100) a une épaisseur moindre que celui orienté (110) et que la rugosité de ce dernier est plus importante. Ceci rejoint les observations précédentes : si un film est moins dense (en l’occurrence Ni(110)), une même quantité de matière correspondra à une plus grande épaisseur. Quantitativement, les calculs indiquent une épaisseur de 15 nm et 30 nm pour les films de nickel orientés (100) et (110), respectivement.

- sur la figure *b* : on observe que les franges sont plus serrées pour le nickel orienté (100). Cela signifie que l’épaisseur du film augmente avec le nombre d’impulsions laser. L’analyse précise de l’épaisseur (30 nm) montre, pour le nickel orienté (100), que doubler le nombre de coups du laser revient à doubler l’épaisseur du film. Ce n’est pas mesurable dans le cas du nickel orienté (110) pour qui la rugosité est trop importante pour observer les franges.

Les images de la surface des films par AFM sont présentées figure 6.20 page suivante. Ils confirment les analyses précédentes, à savoir que :

- les surfaces sont nanostructurées, avec une croissance en trois dimensions mais une rugosité faible.
- le film de nickel orienté (100) est clairement plus dense que celui orienté (110).
- le dépôt de nickel orienté (100) est extrêmement "plat" comparé à celui orienté (110). La rugosité moyenne (sur une zone de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) mesurée à la surface du film de nickel orienté (100) est de 5,7 nm alors qu’elle est de 12,3 nm pour

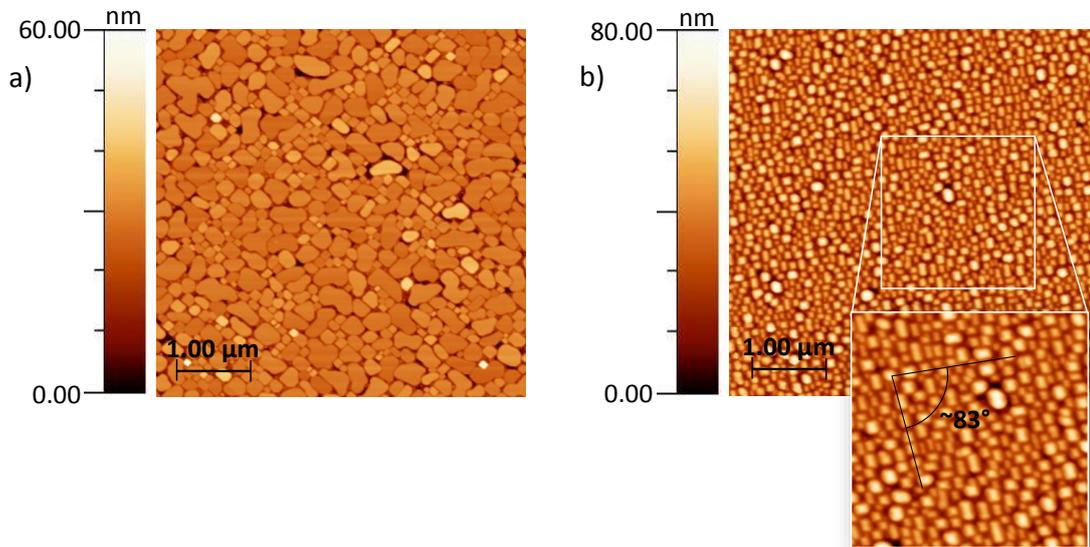


FIGURE 6.20 – Topographie de surface par AFM de films de nickel déposés sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  orientés (100) (a) et  $\text{SrTiO}_3$  orientés (110) (b).

celle mesurée à la surface du film de nickel orientée (110), ce qui est en accord avec la disparition des franges de Kiessig en XRR.

- le dépôt de nickel orienté (110) est particulièrement structuré : on observe des îlots de formes rectangulaires ou oblongues (comme attendu). Ces motifs ont deux orientations préférentielles dans le plan dont l'angle mesuré entre ces deux orientations est légèrement différent de  $90^\circ$ . Ce résultat est en accord avec les analyses en DRX.

Toutes ces mesures et observations indiquent que les films de nickel épitaxiés synthésés au cours de ces travaux ont des morphologies fort singulières qui dépendent de l'orientation du substrat utilisé.

### 6.3 Dépôts de magnésium et nickel

Cette partie s'intéresse aux dépôts communs de magnésium et de nickel. Dans un premier temps, nous avons cherché à obtenir la phase  $\text{MgNi}_3$  (qui n'est normalement stable qu'à haute pression) par l'action combinée de la PLD et de substrats adéquats. Par ailleurs, le nickel a également des effets cinétiques intéressants pour l'absorption et la désorption de l'hydrogène.<sup>[146,147]</sup> Ainsi, des films multicouches de Mg recouvert

de Ni ont été réalisés pour étudier l'influence du nickel.

### 6.3.1 Phase particulière $\text{MgNi}_3$

Comme nous l'avons soulevé dans les sections précédentes, les conditions expérimentales optimales pour réaliser les films de magnésium et de nickel sont très différentes. Néanmoins, la PLD a l'avantage de conduire à un transfert stœchiométrie entre la cible et le substrat. L'obtention de  $\text{MgNi}_3$  à partir d'une cible composée directement des bonnes proportions (c'est-à-dire 25 % de magnésium et 75 % de nickel) a donc été entreprise.

Le mélange magnésium-nickel présente les mêmes problématiques de dépôt par PLD que l'alliage  $\text{MgB}_2$  (fortes disparités dans les conditions de dépôt optimales de chaque élément). Pour ce dernier, la littérature est très exhaustive (voir section 6.1.1) et deux principales procédures pour son obtention ressortent. Il s'agit d'une synthèse directe de l'alliage par ablation à température relativement élevée<sup>[152,155]</sup> (autour de 400 °C) ou d'une synthèse par ablation à température ambiante suivie d'un recuit.<sup>[153,157]</sup> Ce recuit peut être directement *in situ* dans l'enceinte d'ablation pour éviter toute oxydation ou contamination au contact de l'air, ou *ex situ*. Dans ce dernier cas, les échantillons sont généralement scellés dans des tubes en quartz, sous atmosphère inerte d'argon.<sup>[172]</sup> Nous ne disposons pas de cette dernière méthode, aussi nous avons effectué les recuits *in situ* ainsi que des dépôts directement à haute température.

#### Dépôt à température élevée

Au regard des précédentes expériences de dépôts de magnésium et de nickel, un essai d'obtention direct de la phase  $\text{MgNi}_3$  a été entrepris à 300 °C. Cette température nous a semblé judicieuse : suffisamment importante pour observer une cristallisation et pas trop élevée pour éviter l'évaporation du magnésium ou sa diffusion dans le substrat. Les autres paramètres de dépôt ont été établis sur les précédentes optimisations (énergie et fréquence du laser à 300 mJ et 5 Hz, distance cible-substrat minimale : 3 cm, pression de base de  $1 \times 10^{-6}$  mbar et nombre d'impulsions laser fixé à 10 000 coups) et les substrats de silicium et d'aluminate de lanthane  $\text{LaAlO}_3$ , tous deux orientés (100), ont été choisis.

Les films obtenus ont un aspect gris foncé métallique et le test de conduction à l'ohmmètre est positif. L'analyse de ces couches par DRX (figure 6.22 page 180) ne

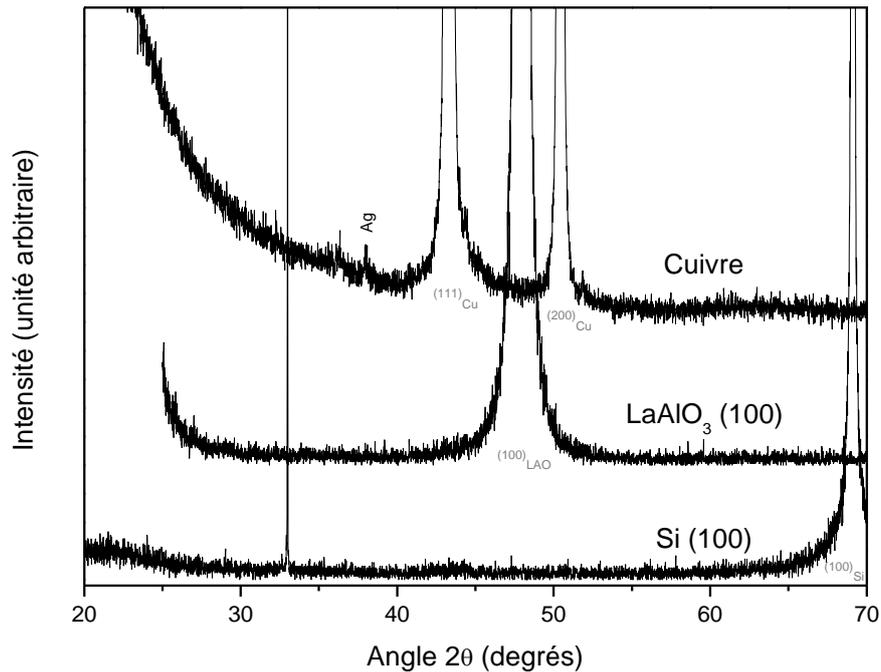


FIGURE 6.21 – Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des films minces de composition  $\text{MgNi}_3$ , déposés sur différents substrats à 300 °C.

montre aucune raie de diffraction (hormis celles des substrats). Ces conditions de dépôt ne semblent donc pas propices à la cristallisation du magnésium, du nickel ou d'un quelconque alliage.

Une étude au MEB et en microanalyse X (figure 6.22 page suivante) montre néanmoins que le dépôt obtenu est uniforme et on observe que la proportion de nickel par rapport au magnésium est approximativement maintenue.

Cette méthode de synthèse directe d'un alliage magnésium-nickel ne semble donc pas convenir. Cette voie n'a donc pas été poursuivie car augmenter encore la température pendant l'ablation pourrait entraîner une incidence sur la conservation de la stœchiométrie (évaporation du magnésium) et accroître la probabilité d'oxydation du magnésium.

#### Dépôt à basse température avec recuit *in situ*

Afin d'éviter les inconvénients d'une synthèse PLD à haute température avec le magnésium, mais d'obtenir tout de même la cristallisation du film, un dépôt à température ambiante avec recuit *in situ* a été réalisé. Les conditions de dépôt sont similaires aux précédentes expériences, hormis la température qui est celle de

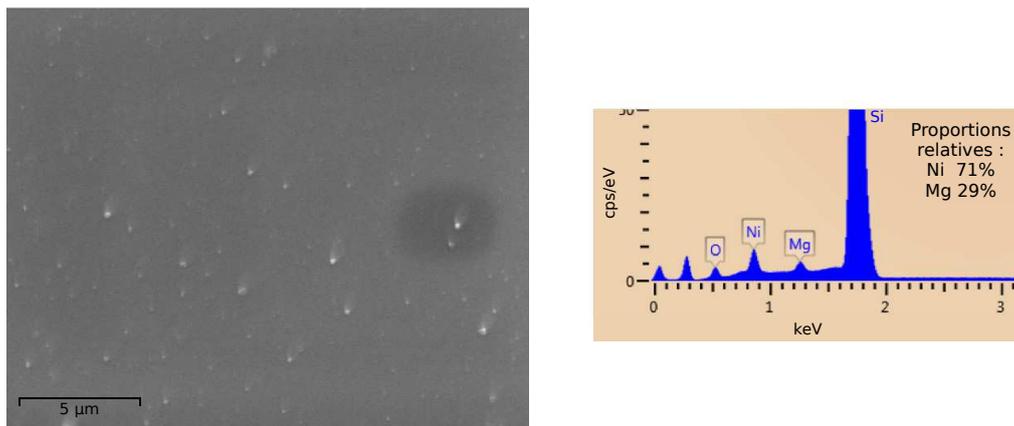


FIGURE 6.22 – Cliché au MEB (à droite) et microanalyse X (à gauche) d'un dépôt de  $\text{MgNi}_3$  sur silicium orientés (100) à 300 °C.

l'ambiante (20 °C) pendant l'ablation. Pour limiter les pertes en magnésium (par évaporation) du mélange pendant le recuit, ce dernier est recouvert d'une couche supplémentaire (d'un nombre d'impulsions de 4000 coups) de magnésium seul, à l'image de ce qui fait pour les films de  $\text{MgB}_2$ .<sup>[157]</sup>

Le recuit consiste à augmenter la température de l'échantillon jusqu'à 500 °C rapidement ( $50\text{ °C min}^{-1}$ ), à rester à cette température pendant 20 minutes et finir par un refroidissement rapide à la température ambiante (en coupant le système de chauffage). Durant toute la durée de ce recuit effectué dans l'enceinte d'ablation, celle-ci reste sous vide avec une pression résiduelle autour de  $1 \times 10^{-6}$  mbar.

Une fois la synthèse terminée, l'observation des films montre que les dépôts sont peu opacifiants (on voit encore la couleur ou la transparence du substrat à travers le film). À l'ohmmètre, les couches réalisées ne sont pas conductrices, et on peut imaginer que le magnésium s'est oxydé en surface lors du recuit. Sur l'analyse par DRX (figure 6.23 page ci-contre), aucun pic de diffraction de la couche mince n'est discernable... Cette méthode ne semble donc pas non plus convenir pour la formation d'alliages Mg–Ni.

En conclusion, la technique de l'ablation laser pulsé, avec l'équipement disponible dans notre laboratoire, n'est pas une méthode de synthèse adaptée pour la formation d'alliages métalliques à base de magnésium. Ce dernier est un métal avec des propriétés physiques fort différentes du nickel avec qui l'on a souhaité le faire cristalliser. Néanmoins la microanalyse X tend à montrer une conservation de la stœchiométrie de la cible dans le film mince et ce dernier présente un caractère amorphe ou polycristallin. Deux critères très intéressants dans le cadre de stockage

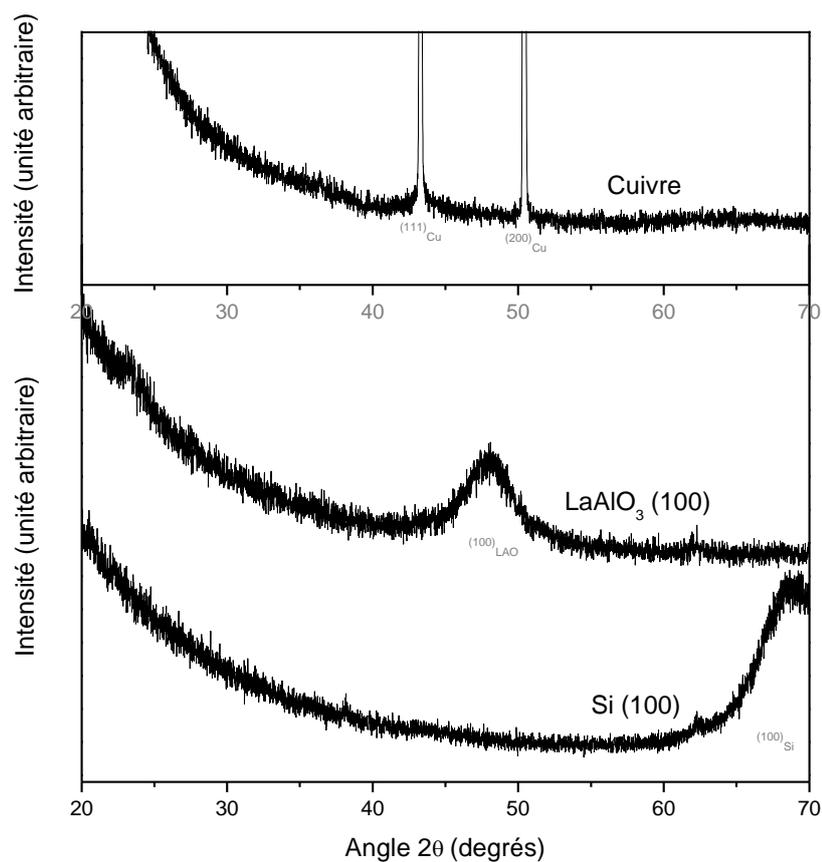


FIGURE 6.23 – Diagrammes de diffraction de rayons X (en mode microdiffraction décalée pour les substrats monocristallins) obtenus pour des films minces de composition  $\text{MgNi}_3$ , déposés à température ambiante suivis d'un recuit à 500 °C, sur différents substrats.

d'hydrogène. En effet l'absence de grands domaines cristallins implique la présence de nombreux joints de grains, défauts... qui ont un rôle avantageux dans l'absorption/désorption de l'hydrogène. En parallèle, le fait de pouvoir insérer et répartir du nickel dans le magnésium présente des avantages dans la diffusion des atomes d'hydrogène,<sup>[178]</sup> comme cela a également été montré pour le fer.<sup>[173]</sup>

### 6.3.2 Effet catalytique du nickel

Dans une grande majorité de la littérature, les couches minces de magnésium sont recouvertes de palladium; d'une part pour protéger la couche de magnésium de l'oxydation (si tant est qu'elle s'oxyde) et d'autre part pour catalyser les phénomènes d'absorption et de désorption du dihydrogène à la surface. Concernant ce dernier point, le palladium a la mauvaise idée de s'allier au magnésium pour former le composé  $Mg_6Pd$  à l'interface qui détériore l'effet catalytique.<sup>[174,175]</sup> Par ailleurs, le palladium a également l'inconvénient d'être un élément rare et coûteux. À l'inverse, le nickel est un élément beaucoup plus abordable et de récentes études ont démontré une capacité d'adsorption et de diffusion de l'hydrogène aussi intéressante que celle du palladium.<sup>[147,176-178]</sup> Des études sur l'influence du nickel dans le cas des couches minces de magnésium,<sup>[179-182]</sup> il est fait état, comme pour le palladium, de la formation d'alliages Mg-Ni à l'interface. Mais l'apparition de cette couche à l'interface n'est pas forcément néfaste et, à notre connaissance, aucune étude cinétique ou de cyclabilité n'a été faite. L'objectif de cette section n'est pas aussi ambitieux, il se restreint à la synthèse par PLD de film de magnésium recouvert de nickel afin d'en étudier les propriétés structurales et de réaliser un test d'hydrogénation.

#### Conditions de synthèse

La synthèse de couches minces de magnésium par PLD a fait l'objet d'une étude au début de ce chapitre et les conditions d'ablation optimales ont été discutées; il en a été de même pour le nickel. Mais recouvrir un film de magnésium par du nickel dans ces meilleures conditions n'est pas trivial. En effet, pour obtenir une couche de nickel correctement cristallisée, il a fallu réaliser l'ablation à 700 °C. Or, à cette température, le magnésium s'évapore et/ou s'oxyde; il n'est donc pas possible de déposer une couche de nickel à cette température sur celle de magnésium. Nous avons donc fait le choix de recouvrir un film de magnésium (déposé dans les conditions de la sous-section 6.1.4, avec un nombre d'impulsions laser de 10 000 coups) par un film

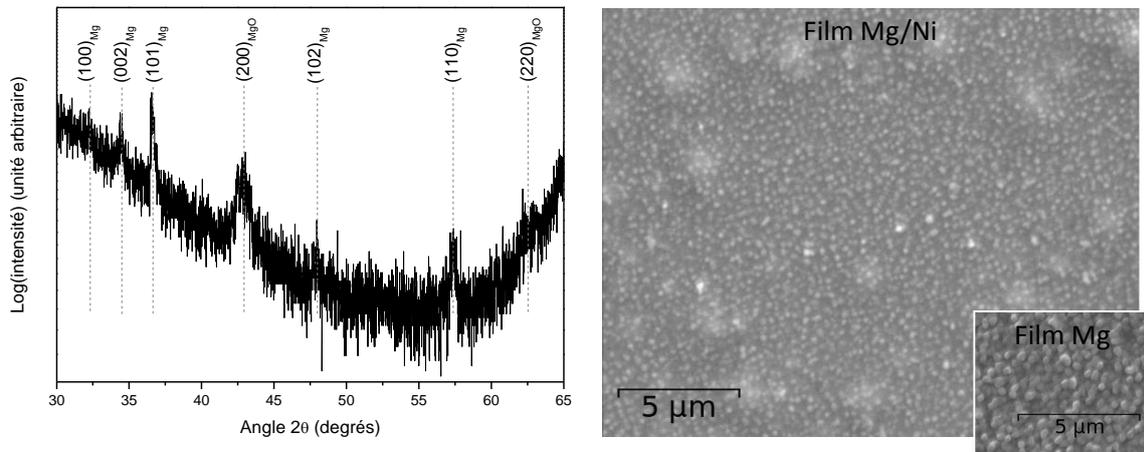


FIGURE 6.24 – À gauche : diagramme de diffraction de rayons X obtenu (en mode microdiffraction décalée) pour une multicouche Mg/Ni déposé sur un substrat de silicium orienté (100). À droite : image au MEB de la multicouche Mg/Ni et d'une couche de magnésium seul (encart) pour comparaison.

de nickel à la température de 100 °C (dans les conditions de la section 6.2 hormis pour la température, nombre d'impulsions laser de 6000 coups). En conséquence, la couche de nickel aura un caractère polycristallin ou amorphe, mais cette caractéristique pourrait même présenter un avantage pour l'adsorption et la désorption de l'hydrogène (voir la section 2.1). Ces deux couches ont été déposées sur un substrat monocristallin de silicium orienté (100).

### Étude du film Mg – Ni

La multicouche obtenue présente une couleur grise métallique, d'aspect mat et se révèle conductrice d'un point de vue électrique. L'analyse du film par DRX (figure 6.24) indique, comme attendu, la présence de magnésium et l'absence de nickel cristallisé. Les images réalisées au MEB (à droite de la figure 6.24) montrent que la couche supérieure de nickel semble venir combler les aspérités de la couche de magnésium et la surface obtenue paraît ainsi beaucoup moins rugueuse. Ce point est validé par l'analyse de la section suivante. Par ailleurs, on observe toujours la présence d'oxyde de magnésium (en DRX) et de gouttelettes de magnésium (au MEB), indissociables de notre technique de synthèse.

### Analyse par microscopie électronique en transmission

Un échantillon réalisé tout au début de nos synthèses en couche mince a été analysé par TEM. Il ne s'agit pas d'un dépôt optimal puisque les conditions de synthèse les plus adéquates n'étaient pas encore connues. Néanmoins, l'analyse des images obtenues a permis d'obtenir différentes informations. Il s'agit d'une multicouche Ni/Mg/Ni, déposé sur du silicium orienté (100), réalisé sous argon ( $p_{Ar} = 0,18$  mbar) et à une température 300 °C. Le nombre d'impulsions laser est de 2000 coups pour chaque couche de nickel et 8000 coups pour la couche de magnésium.

Les images obtenues par TEM (figure 6.25 page suivante) indiquent que le premier dépôt de nickel sur le substrat est régulier et d'une épaisseur d'environ 10 nm, ce qui est en accord avec les analyses de la section 6.2 page 170. Il est par contre difficile de donner une valeur précise de l'épaisseur de la couche de magnésium. En effet, le film de nickel censé recouvrir le magnésium se retrouve, par moment, à l'intérieur de celui-ci. Ceci signifie qu'à la température de dépôt (300 °C), il y a diffusion du magnésium à travers la couche de nickel supérieure (phénomène possible à cette température<sup>[175]</sup>). Néanmoins, au regard du profil de la seconde couche de nickel, on peut affirmer que le film de magnésium est très rugueux (autour de plusieurs dizaines de nm), en accord avec les analyses AFM. La microanalyse X effectuée (en bas de la figure 6.25 page suivante) sur cette coupe du film atteste également que ces conditions de dépôt ne sont pas idéales et favorise une formation importante de MgO.

### Hydrogénation de la multicouche Mg–Ni

Il s'agit ici vraiment d'une partie exploratoire ; le laboratoire n'a pas d'équipement spécifique et n'est pas du tout familier dans ce domaine. Néanmoins, comme décrit dans la sous-section 4.4.1, il est possible de réaliser une étape d'hydrogénation des films minces. Pour observer l'effet de la couche de nickel sur celle de magnésium, un essai d'hydrogénation (échantillons sous 60 bar d'hydrogène, température de 150 °C pendant une durée de 48 h) a été réalisé sur la multicouche Mg–Ni ainsi que sur un film de magnésium non recouvert pour comparaison. Cette étape n'est pas optimum : l'autoclave utilisé sert principalement à des synthèses liquides organiques et la mise sous atmosphère d'azote de cet autoclave (avant l'insertion d'hydrogène) se fait via une rampe de pompage sous vide et de distribution d'azote pouvant également présenter des impuretés et des traces d'oxygène. Il a été remarqué la

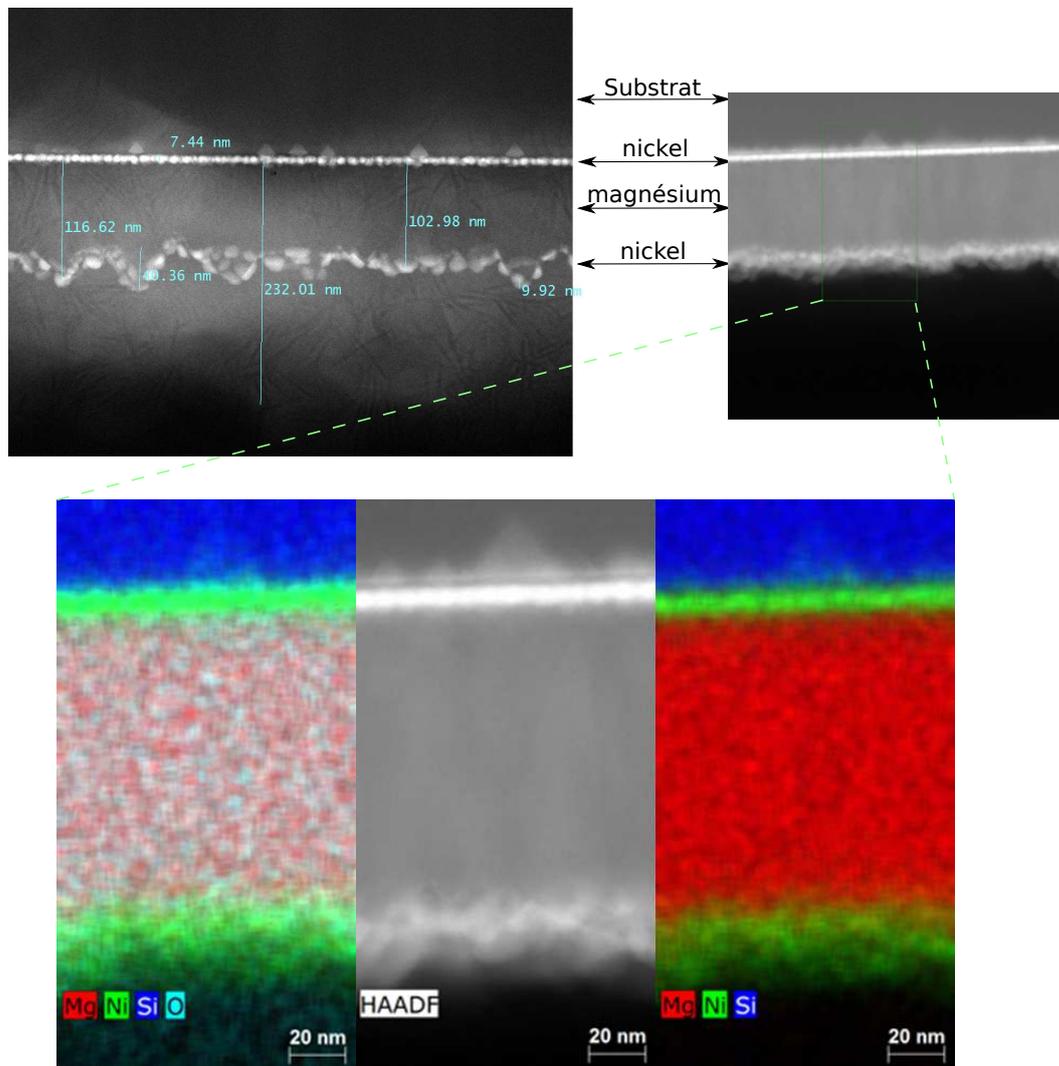


FIGURE 6.25 – Images en coupe transversale (réalisée par FIB) par microscopie électronique en transmission d'une hétérostructure Ni/Mg/Ni à différents endroits de l'échantillon (en haut) ainsi qu'une cartographie élémentaire par HAADF (en bas).

présence de petites traces d'évaporation (auréoles circulaires de quelques millimètres de diamètre) sur les échantillons après leur passage à l'autoclave, probablement suite à la présence de traces d'eau ou autres impuretés dans ce dernier.

Après cette étape d'exposition à l'hydrogène, les films ne semblent pas avoir changé d'aspect. Rappelons que l'obtention de raies de diffraction sur les couches minces réalisées n'est pas évidente et qu'il a été fait recours à la microdiffraction. Dans ces conditions, les diffractogrammes obtenus ne sont pas nécessairement représentatifs de l'ensemble du film mince et la comparaison des résultats peut donc porter à discussions.

L'analyse par DRX des films hydrogénés est présentée figure 6.26 page ci-contre. Malgré la faible intensité des raies de diffraction, la présence de l'hydruure de magnésium est néanmoins confirmée dans le film multicouche, alors qu'il ne semble pas présent sur le film de magnésium seul. Ce dernier résultat est inattendu compte tenu des conditions d'hydrogénation appliquées. On peut faire l'hypothèse que la présence d'oxyde de magnésium empêche une absorption correcte de l'hydrogène par ce film non recouvert de nickel.

L'observation au MEB de la multicouche Mg–Ni avant et après hydrogénation (figure 6.27 page suivante) indique également qu'une réaction a eu lieu. En effet, on observe que les gouttelettes de magnésium sont désormais craquelées. Cela est dû à la forte variation de volume lors de la formation de  $MgH_2$ . Mis à part cela, le film multicouche ne semble pas présenter de majeurs changements et aucune fissure ou brèche n'a été observée.

Ainsi, il est possible de réaliser l'hydrogénation des couches minces et le film de magnésium recouvert de nickel absorbe l'hydrogène. La réponse en diffraction de rayons X du film hydrogéné n'est pas suffisante pour permettre, par exemple, une étude de déshydrogénation en température. Par ailleurs, le laboratoire ne dispose pas d'équipements suffisamment sensible et permettant de travailler avec l'hydrogène (système d'analyse thermogravimétrique, de mesure calorimétrique ou de mesure de la résistance électrique sous hydrogène). Ces premiers essais d'hydrogénation sont néanmoins encourageants : ils indiquent d'ores et déjà que le nickel a une influence sur l'hydrogénation du magnésium et que le film semble supporter l'absorption, du moins à l'échelle micrométrique.

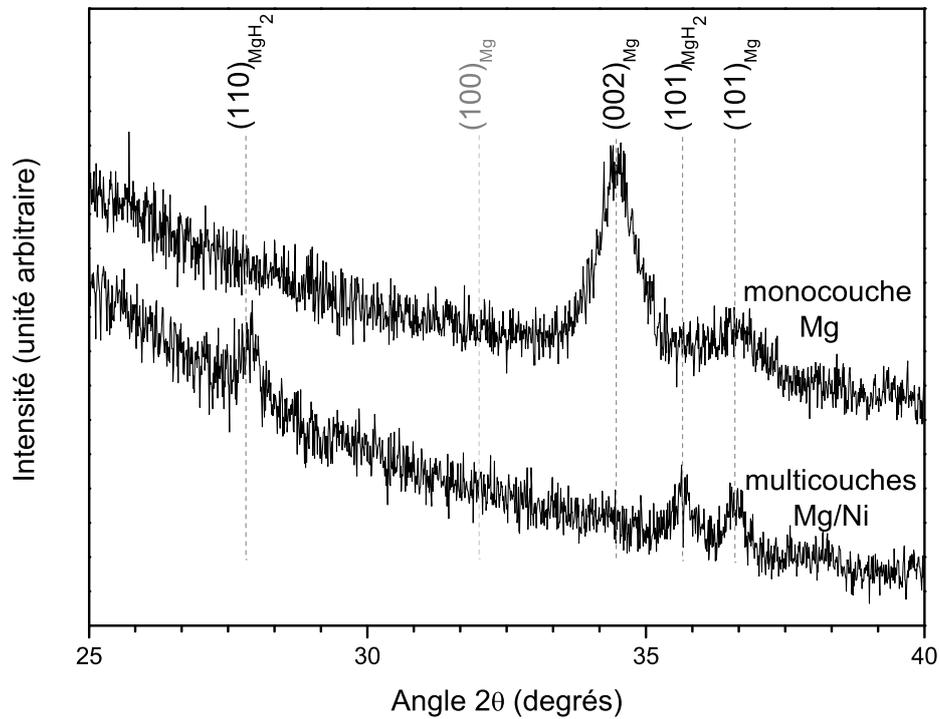


FIGURE 6.26 – Diagrammes de diffraction de rayons X, en mode microdiffraction décalée, obtenus après hydrogénation, pour un film multicouche Mg/Ni et pour un film de magnésium seul, déposés sur un substrat de silicium orienté (100).

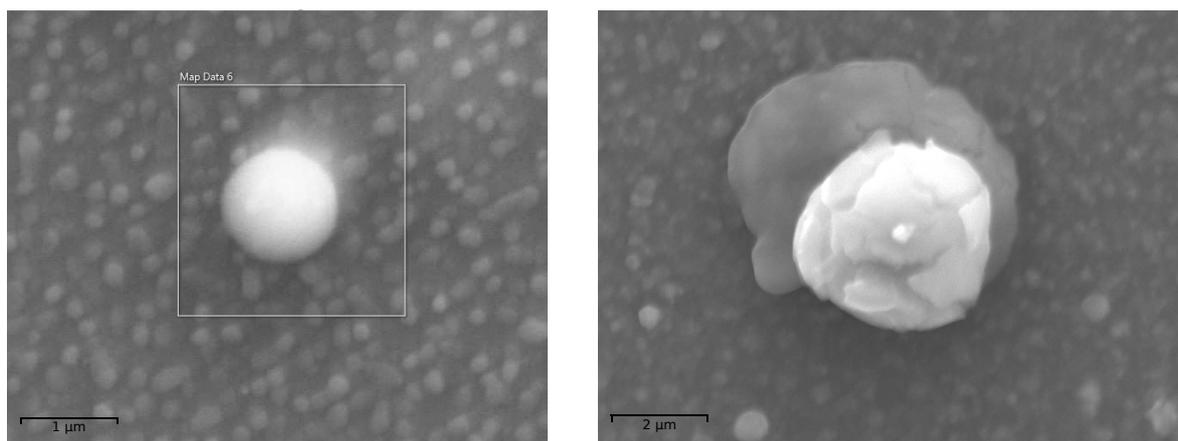


FIGURE 6.27 – Images au MEB de gouttelettes de magnésium du film multicouche avant (à gauche) et après (à droite) l'étape d'hydrogénation.

## 6.4 Conclusion

L'utilisation de l'ablation laser pulsé, système de dépôt particulier et délicat pour la synthèse de couche métallique a été expérimentée à travers cette partie. Les expériences menées n'ont pas permis la formation d'alliage magnésium-nickel et l'obtention de la phase  $\text{MgNi}_3$  via des contraintes du substrat n'a pas été possible. Néanmoins, le matériau amorphe formé et contenant magnésium et nickel, peut s'avérer intéressant pour la modification des caractéristiques d'absorption, désorption et de diffusion de l'hydrogène.

Le magnésium s'est montré un élément particulièrement difficile à déposer sous forme de couches minces par PLD, étant donné sa faible interaction avec l'impulsion laser et sa forte sensibilité à l'oxydation pendant la synthèse. La recherche des meilleurs conditions de dépôt a conduit à une limitation de l'oxyde de magnésium dans le film et à l'observation par DRX de domaines cristallins de magnésium. On peut également noter que les films polycristallins de magnésium obtenus ont une microstructure régulière et homogène, avec une excellente stabilité dans le temps et une résistance thermique dépassant les 250 °C.

À l'inverse, l'ablation par laser pulsé du nickel a permis de découvrir des comportements de croissance cristalline intéressants sur des substrats, *a priori*, défavorables à de telles interactions. La synthèse par PLD de films minces de nickel s'est montrée beaucoup moins laborieuse et délicate. Le nickel présente un mode de croissance défini comme une épitaxie avec couches relaxées sur des substrats de titanate de strontium, avec une orientation cristallographique dépendante de celle du substrat. Les films ont une morphologie extrêmement structurée à l'échelle nanométrique, ce qui présente un intérêt pour de nombreux domaines en nanotechnologie (dans le cadre de systèmes électroniques à spin contrôlé, conversion photo-thermique et autres applications utilisant les effets magnétiques).

Enfin, les expériences d'hydrogénation entreprises à titre qualitatif sur des multicouches Mg–Ni tendent à montrer l'effet catalytique du nickel sur l'adsorption de l'hydrogène, en accord avec la littérature. De plus, le caractère polycristallin, peu conventionnel, du film de magnésium, ainsi que sa morphologie granulaire à une échelle nanométrique, ajoute un attrait au matériau formé. Le matériel pour étudier spécifiquement le stockage d'hydrogène manque à notre laboratoire mais il semble intéressant d'approfondir l'étude de l'influence du nickel sur l'hydrogénation du magnésium.

# Discussion et conclusion générale

Cette thèse sur les nouveaux matériaux de stockage de l'hydrogène représente une ouverture, un pas franchi par le laboratoire uccs-artois vers un nouveau domaine de recherche. Le respect de l'environnement, la découverte et l'amélioration de procédés et/ou de matériaux à des fins écologiques font parties des objectifs premiers du laboratoire depuis sa création. Dans ce contexte, les technologies de l'hydrogène ont tout à fait leur place. L'essor progressif actuel de ce vecteur d'énergie a donc entraîné le laboratoire à user de son expertise dans le domaine des matériaux au profit du stockage solide d'hydrogène. Expertise qu'il a fallu adapter, convertir pour l'étude et la conception de ces "éponges" métalliques à hydrogène.

Il s'agissait donc d'initier une nouvelle voie de recherche, d'explorer un domaine sur le devant de la scène scientifique depuis des dizaines d'années et qui progresse difficilement vers le réservoir d'hydrogène idéal. L'objectif était de transposer les connaissances et savoir-faire de notre laboratoire en matière de chimie théorique et chimie des couches minces pour se positionner dans le contexte et essayer d'apporter de nouvelles informations.

C'est le domaine de la chimie théorique que nous avons d'abord confronté avec la recherche de nouveaux matériaux pour stocker l'hydrogène. En effet, le magnésium est un métal bien connu pour ses intéressantes capacités d'absorption de l'hydrogène. Mais il dispose d'une cinétique lente et de conditions de désorption sévères. Une solution pour remédier à ces défauts est l'utilisation d'alliages à base de magnésium. Certains alliages, comme  $Mg_2Ni$ , ont déjà montré des absorptions très rapides dans des conditions douces. Mais la contrepartie est une perte sérieuse des capacités de stockage. Néanmoins, l'avantage dans la recherche d'alliages est que les possibilités sont quasi-illimitées : alliages binaires, ternaires (voire beaucoup plus), conditions de synthèse, *et caetera*. Autant de paramètres qui rendent ce domaine immense et laissent imaginer qu'une "pépite" se cache à l'intérieur. Mais la recherche par l'expérimentation d'alliages stables est longue, fastidieuse et n'assure aucunement

que l'alliage découvert ait des propriétés de stockage de l'hydrogène intéressantes. C'est ici qu'intervient la chimie théorique et les nouvelles méthodes de prédiction structurale. Il est possible aujourd'hui de déterminer, directement par le calcul, la composition et la structure des alliages d'un système suivant les conditions de synthèse, et cela de manière fiable car basée directement sur les principes quantiques. Cela ne s'arrête pas là : il est ensuite possible de prédire la structure des potentiels hydrures de ces alliages et leurs propriétés physiques. C'est cette méthode que nous avons appliqué durant cette thèse, en se limitant à quelques systèmes binaires à base de magnésium et d'éléments légers (baryum, titane, vanadium, fer, cobalt, nickel, cuivre). Les résultats obtenus sont en accord avec les alliages connus, même les plus exotiques découverts dans des conditions très spécifiques. De nouvelles pistes d'alliages dans les systèmes Mg – Ni, Mg – Cu, Mg – Co et Mg – Fe ont été établies. Pour compléter l'étude, une recherche structurale d'hydrures sur les compositions  $\text{MgNi}_3$  et  $\text{MgCu}$  a permis de déterminer des candidats potentiels à l'absorption d'hydrogène :  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  et  $\text{MgCuH}_3$ . L'analyse théorique de ces composés a montré de grandes disparités, autant en termes d'interactions entre atomes, de structure électronique que de stabilité thermodynamique. L'étude confirme donc que les alliages présentent des possibilités infinies de façonnage de systèmes, et peuvent être exploités pour des applications de stockage d'hydrogène.

Fort des issues de ces schémas de prédiction, les compétences et équipements du laboratoire en synthèse de matériaux en couches minces ont ensuite été mis à profit pour expérimenter la formation d'alliage métallique. L'objectif de cette partie est plus prospectif. Il s'agit de s'essayer à la synthèse de films métalliques par ablation laser pulsé. En effet, la synthèse par PLD permet d'une part d'exercer des contraintes, via le choix du substrat, sur la couche déposée. Ainsi, il est possible d'obtenir des conditions particulières équivalentes à des synthèses sous haute pression. D'autre part, la technique de l'ablation laser pulsé permet également de produire des films avec des microstructures et des morphologies de surfaces particulières. Or ces caractéristiques peuvent être très intéressantes pour modifier les phénomènes d'hydrogénation. Nous nous sommes focalisés sur le système magnésium-nickel, le premier système étudié théoriquement au cours de cette thèse et qui a montré des résultats intéressants. L'essai, dans un premier temps, de synthétiser un film de magnésium seul a indiqué la difficulté à obtenir par PLD, un échantillon métallique non oxydé. La recherche des meilleures conditions opératoires fut délicate et l'étude réalisée montre que les paramètres optimaux sont vraiment propres et particuliers

à l'instrumentation utilisée. Dans notre cas, il est impossible de s'affranchir de la présence d'oxyde de magnésium. Les couches minces obtenues sont très singulières : elles ne présentent pas de vastes domaines cristallins de magnésium et ont une morphologie structurée à l'échelle submicrométrique. Autant de caractéristiques qui leurs donnent un attrait pour le stockage d'hydrogène, sans compter qu'elles ont également une bonne résistance à l'oxydation. À l'inverse, les tests de couches minces de nickel ont été beaucoup plus prolifiques, cristallographiquement parlant. Des films avec des croissances très particulières ont été obtenus : des épitaxies avec couches relaxées sur des substrats qui ne s'y prétaient *a priori* pas, avec des surfaces nanostructurées. Ces singularités des films de nickel peuvent potentiellement présenter un intérêt dans le cadre du stockage d'hydrogène, mais sont également profitables dans d'autres domaines de la nanotechnologie. Concernant les tentatives d'alliages Mg–Ni par PLD, on déplore l'inadéquation de la méthode de synthèse avec l'obtention de matériau cristallisé. Les propriétés physiques des deux métaux sont trop hétérogènes pour trouver des conditions convenables conjointement à ces deux éléments. L'objectif *in fine* d'obtenir la phase particulière MgNi<sub>3</sub> s'est évincé dès lors que même les alliages stables du système (comme MgNi<sub>2</sub>) n'ont pas vu le jour... Mais l'obtention d'une matrice amorphe ou polycristalline Mg–Ni peut présenter un intérêt face aux problèmes de cinétique et de diffusion des atomes d'hydrogène dans le magnésium. En parallèle, des multicouches Mg–Ni ont été expérimentés. Le dépôt de magnésium ne semble pas être modifié par le revêtement de nickel. Ce dernier, malgré son caractère amorphe/polycristallin, adhère correctement sur le film de magnésium et les essais d'hydrogénation (qualitatifs) laissent présager d'un caractère catalytique de ce recouvrement de nickel. Ces observations élémentaires ouvrent donc à des perspectives d'études futures.

En conclusion finale, ces travaux ont permis d'élargir le champ de recherche du laboratoire au domaine du stockage d'hydrogène. La recherche structurale théorique, approfondie au cours de cette thèse, se montre désormais comme une méthode éprouvée. Elle amorce ainsi des perspectives d'exploration d'autres alliages.

Le caractère majoritairement amorphe/polycristallin des films minces de magnésium obtenus par ablation laser pulsé, n'était pas souhaité dans le cadre de la synthèse d'alliages. Néanmoins, cela présente des avantages pour l'absorption d'hydrogène ou pour limiter l'interaction avec une couche recouvrante. De même, le nickel semble pouvoir jouer un rôle intéressant dans la cinétique du stockage d'hydrogène. Autant de nouvelles pistes qui restent à explorer...

Ces travaux ont également établi les limites actuelles, à la fois des méthodes utilisées, mais également des outils dont nous disposons. Du côté de la chimie des couches métalliques, le système d'ablation a confirmé certaines limitations. Côté chimie quantique, les recherches structurales globales telles que celles entreprises durant cette thèse, mais sur des systèmes ternaires (voire davantage) n'est pas encore imaginable. La recherche du nombre d'atomes d'hydrogène pouvant s'insérer dans un alliage et de la structure alors formée est également délicate : les limites qu'il convient de définir sont péniblement appréciables.

Bref, des pistes ont été soulevées et des jalons posés.

Les lignes blanches sont tracées,  
l'équipe est échauffée,  
la balle est au centre,  
il ne reste plus qu'à jouer!

# Bibliographie

- [1] J. E. SZULEJKO, P. KUMAR, A. DEEP, K.-H. KIM, *Atmospheric Pollution Research* **2017**, 8, 136-140.
- [2] *Key World Energy Statistics 2017*. OCLC : 1019928059, s.n., S.l., **2017**.
- [3] M. D. M. VIEIRA, M. A. J. HUIJBREGTS, *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2018**, 23, 840-850.
- [4] *Renewables 2017 : Global Status Report*. OCLC : 1001107309, **2017**.
- [5] OBSERV'ER, *L'électricité renouvelable dans le monde*, fr, **2012**.
- [6] MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE ET SOLIDAIRE, Indicateurs & Indices de la Commissariat général au Développement durable du Ministère de la Transition écologique et solidaire, Indicateurs et indices, Ministère de la Transition écologique et solidaire, **2017**.
- [7] ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, *CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2017*, OCLC : 1013820838, OECD Publishing, Paris, **2017**.
- [8] FRANCE, *Datalab*, ill. en coul. 30 cm., Commissariat général au développement durable, Service de l'observation et des statistiques, La Défense, **2016**.
- [9] A. ZUTTEL, A. REMHOF, A. BORGSCHULTE, O. FRIEDRICH, *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2010**, 368, 3329-3342.
- [10] A. ZÜTTEL, *Materials Today* **2003**, 6, 24-33.
- [11] DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles | Department of Energy, **2018**, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (visité le 26/06/2018).
- [12] S. ACEVES, G. BERRY, J. MARTINEZFRIAS, F. ESPINOSALOZA, *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, 31, 2274-2283.
- [13] D. ROSS, *Vacuum* **2006**, 80, 1084-1089.
- [14] S. KRASAE-IN, J. H. STANG, P. NEKSA, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 4524-4533.

- [15] S. S. HAN, J. L. MENDOZA-CORTÉS, W. A. GODDARD III, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1460.
- [16] Y. BASDOGAN, S. KESKIN, *CrystEngComm* **2015**, 17, 261-275.
- [17] J. REN, N. M. MUSYOKA, H. W. LANGMI, M. MATHE, S. LIAO, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 289-311.
- [18] A. M. ABDALLA, S. HOSSAIN, O. B. NISFINDY, A. T. AZAD, M. DAWOOD, A. K. AZAD, *Energy Conversion and Management* **2018**, 165, 602-627.
- [19] B. SAKINTUNA, F. LAMARIDARKRIM, M. HIRSCHER, *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1121-1140.
- [20] V. BÉRUBÉ, G. RADTKE, M. DRESSELHAUS, G. CHEN, *International Journal of Energy Research* **2007**, 31, 637-663.
- [21] Y. K. GAUTAM, R. JAIN, S. K. TANWAR, R. AGRAWAL, R. CHANDRA, *Sensors and Actuators B : Chemical* **2013**, 176, 453-459.
- [22] C. LEXCELLENT, G. GONDOR, *Intermetallics* **2007**, 15, 934-944.
- [23] *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, (éd. : L. SCHLAPBACH), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1988**.
- [24] Y. FUKAI, *The Metal-Hydrogen System : Basic Bulk Properties*, 2<sup>e</sup> éd., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [25] J. J. REILLY, G. D. ADZIC, J. R. JOHNSON, T. VOGT, S. MUKERJEE, J. MCBREEN, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* **1999**, 293-295, 569-582.
- [26] C. E. HOUSECROFT, A. G. SHARPE, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, **2008**, 1098 p.
- [27] E. A. OWEN, L. PICKUP, I. O. ROBERTS, M. Sc., *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1935**, 91, DOI 10.1524/zkri.1935.91.1.70.
- [28] n. OLIJNYK, n. HOLZAPFEL, *Physical Review. B Condensed Matter* **1985**, 31, 4682-4683.
- [29] P. VAJEESTON, P. RAVINDRAN, B. C. HAUBACK, H. FJELLVÅG, A. KJEKSHUS, S. FURUSETH, M. HANFLAND, *Physical Review B* **2006**, 73, DOI 10.1103/PhysRevB.73.224102.
- [30] V. PAIDAR, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 9769-9773.
- [31] T. MORIWAKI, Y. AKAHAMA, H. KAWAMURA, S. NAKANO, K. TAKEMURA, *Journal of the Physical Society of Japan* **2006**, 75, 074603.
- [32] J. VON PEZOLD, L. LYMPERAKIS, J. NEUGEBAUER, *Acta Materialia* **2011**, 59, 2969-2980.
- [33] K.-F. AGUEY-ZINSOU, J.-R. ARES-FERNANDEZ, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 526-543.

- [34] A. LÉON, E. KNYSTAUTAS, J. HUOT, R. SCHULZ, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 345, 158-166.
- [35] M. DORNHEIM, S. DOPPIU, G. BARKHORDARIAN, U. BOESENBERG, T. KLASSEN, O. GUTFLEISCH, R. BORMANN, *Scripta Materialia* **2007**, 56, 841-846.
- [36] Y. SUN, C. SHEN, Q. LAI, W. LIU, D.-W. WANG, K.-F. AGUEY-ZINSOU, *Energy Storage Materials* **2018**, 10, 168-198.
- [37] J.-C. CRIVELLO, B. DAM, R. V. DENYS, M. DORNHEIM, D. M. GRANT, J. HUOT, T. R. JENSEN, P. de JONGH, M. LATROCHE, C. MILANESE, D. MILČIUS, G. S. WALKER, C. J. WEBB, C. ZLOTEA, V. A. YARTYS, *Applied Physics A* **2016**, 122, DOI 10.1007/s00339-016-9602-0.
- [38] Z. ZHAO-KARGER, J. HU, A. ROTH, D. WANG, C. KÜBEL, W. LOHSTROH, M. FICHTNER, *Chemical Communications* **2010**, 46, 8353.
- [39] A. C. BUCKLEY, D. J. CARTER, D. A. SHEPPARD, C. E. BUCKLEY, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 17985-17990.
- [40] C. M. FRY, D. M. GRANT, G. S. WALKER, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, 982-990.
- [41] J. J. REILLY, R. H. WISWALL, *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 2254-2256.
- [42] J. ZHANG, Y. ZHOU, Z. MA, L. SUN, P. PENG, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, 3661-3669.
- [43] H. BLOMQUIST, E. RÖNNEBRO, D. KYOI, T. SAKAI, D. NORÉUS, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, 358, 82-86.
- [44] J. LANG, J. HUOT, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509, L18-L22.
- [45] G. GIRARD, Thèse financée dans le cadre du projet européen IP NESSY, Theses, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, **2009**.
- [46] V. SAHNI in, *Quantal Density Functional Theory*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, p. 99-123.
- [47] F. P. MILLER, A. F. VANDOME, J. MCBREWSTER, *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité : Physique de la matière condensée, Chimie quantique, Enrico Fermi, Densité électronique, État fondamental, Équation de Schrödinger, Pseudo-potentiel*, Alphascript Publishing, **2010**, 76 p.
- [48] P. E. BLÖCHL, *Physical Review B* **1994**, 50, 17953-17979.
- [49] G. KRESSE, The VASP site, **2018**, <https://www.vasp.at/> (visité le 21/06/2018).
- [50] P. BALL, *Nature* **1996**, 381, 648-650.
- [51] A. GAVEZZOTTI, *Accounts of Chemical Research* **1994**, 27, 309-314.
- [52] *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, (éd. : A. R. OGANOV), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.

- [53] D. P. NORTON, C. PARK, J. D. BUDAI, S. J. PENNYCOOK, C. PROUTEAU, *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 2134-2136.
- [54] J. PREMPER, D. SANDER, J. KIRSCHNER, *Applied Surface Science* **2015**, *335*, 44-49.
- [55] M. SLAMAN, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1084-1089.
- [56] K. YOSHIMURA, S. BAO, N. UCHIYAMA, H. MATSUMOTO, T. KANAI, S. NAKABAYASHI, H. KANAYAMA, *Vacuum* **2008**, *83*, 699-702.
- [57] T. MONGSTAD, C. PLATZER-BJÖRKMAN, J. P. MAEHLLEN, L. P. MOOIJ, Y. PIVAK, B. DAM, E. S. MARSTEIN, B. C. HAUBACK, S. Z. KARAZHANOV, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 3596-3599.
- [58] J. SELJ, T. MONGSTAD, B. HAUBACK, S. KARAZHANOV, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 6786-6792.
- [59] K. YOSHIMURA, Y. YAMADA, M. OKADA, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 4709-4711.
- [60] T. J. RICHARDSON, J. L. SLACK, R. D. ARMITAGE, R. KOSTECKI, B. FARANGIS, M. D. RUBIN, *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 3047-3049.
- [61] K. HIGUCHI, H. KAJIOKA, K. TOIYAMA, H. FUJII, S. ORIMO, Y. KIKUCHI, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *293-295*, 484-489.
- [62] L. PRANEVICIUS, D. MILCIUS, L. PRANEVICIUS, C. TEMPLIER, B. BOBROVAITE, I. BARNACKAS, *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 4202-4208.
- [63] S. SINGH, S. EIJT, M. ZANDBERGEN, W. LEGERSTEE, V. SVETCHNIKOV, *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, *441*, 344-351.
- [64] J. CHEN, H.-B. YANG, Y.-Y. XIA, N. KURIYAMA, Q. XU, T. SAKAI, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2834-2836.
- [65] N. ELIAZ, D. ELIEZER, *Advanced Performance Materials* **1999**, *6*, 5-31.
- [66] P. VERMEULEN, R. A. H. NIESEN, D. M. BORSA, B. DAM, R. GRIESSEN, P. H. L. NOTTEN, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*, A520.
- [67] A. BALDI, M. GONZALEZ-SILVEIRA, V. PALMISANO, B. DAM, R. GRIESSEN, *Physical Review Letters* **2009**, *102*, DOI 10.1103/PhysRevLett.102.226102.
- [68] A. BALDI, G. K. PÁLSSON, M. GONZALEZ-SILVEIRA, H. SCHREUDERS, M. SLAMAN, J. H. RECTOR, G. KRISHNAN, B. J. KOOL, G. S. WALKER, M. W. FAY, B. HJÖRVARSSON, R. J. WIJNGAARDEN, B. DAM, R. GRIESSEN, *Physical Review B* **2010**, *81*, DOI 10.1103/PhysRevB.81.224203.
- [69] H. M. SMITH, A. F. TURNER, *Applied Optics* **1965**, *4*, 147.
- [70] D. DIJKKAMP, T. VENKATESAN, X. D. WU, S. A. SHAHEEN, N. JISRAWI, Y. H. MIN-LEE, W. L. MCLEAN, M. CROFT, *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 619-621.
- [71] R. DIETSCH, T. HOLZ, D. WEISSBACH, R. SCHOLZ, *Applied Surface Science* **2002**, *197-198*, 169-174.

- [72] D. P. NORTON, S. J. PEARTON, H. CHRISTEN, J. BUDAI, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **2002**, *80*, 106-108.
- [73] A. MELLOS, M. KANDYLA, D. PALLES, M. KOMPITSAS, *physica status solidi (c)* **2016**, DOI 10.1002/pssc.201600088.
- [74] X. DAROK, A. ROUGIER, V. BHAT, L. AYMARD, L. DUPONT, L. LAFFONT, J.-M. TARASCON, *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1299-1306.
- [75] M. MURRAY, G. JOSE, B. RICHARDS, A. JHA, *Nanoscale Research Letters* **2013**, *8*, 272.
- [76] R. GRIMA, J. DEGRAFFENREID, J. A. VENABLES, *Physical Review B* **2007**, *76*, DOI 10.1103/PhysRevB.76.233405.
- [77] P. A. MULHERAN, *Europhysics Letters (EPL)* **2004**, *65*, 379-385.
- [78] E. BAUER, *Zeitschrift für Kristallographie* **1958**, *110*, 372-394.
- [79] J. TRANCHANT, Theses, Université de Nantes, **2007**.
- [80] J. A. THORNTON, D. HOFFMAN, *Thin Solid Films* **1989**, *171*, 5-31.
- [81] D. MAGNÉFÄLT, G. ABADIAS, K. SARAKINOS, *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 051910.
- [82] A. R. OGANOV, C. W. GLASS, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 244704.
- [83] A. R. OGANOV, A. O. LYAKHOV, M. VALLE, *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 227-237.
- [84] A. O. LYAKHOV, A. R. OGANOV, H. T. STOKES, Q. ZHU, *Computer Physics Communications* **2013**, *184*, 1172-1182.
- [85] B. ZHENG, *Journal of Applied Physics* **2017**, *121*, 195102.
- [86] X. SUN, Y. LEI, R. ZHOU, B. QU, D. LI, B. ZHANG, X. C. ZENG, *RSC Advances* **2017**, *7*, 40486-40498.
- [87] D. C. LANGRETH, M. DION, H. RYDBERG, E. SCHRÖDER, P. HYLDGAARD, B. I. LUNDQVIST, *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, *101*, 599-610.
- [88] T. van MOURIK, R. J. GDANITZ, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 9620-9623.
- [89] A. R. OGANOV, Y. MA, A. O. LYAKHOV, M. VALLE, C. GATTI, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2010**, *71*, 271-298.
- [90] Q. ZHU, A. R. OGANOV, X.-F. ZHOU in *Prediction and Calculation of Crystal Structures*, t. 345, (éd. : S. ATAHAN-EVRENK, A. ASPURU-GUZIK), Springer International Publishing, Cham, **2014**, p. 223-256.
- [91] I. WALLER, *Acta Crystallographica* **1956**, *9*, 837-838.
- [92] F. JENSEN, *Introduction to computational chemistry*, 3rd edition, OCLC : 972311510, Wiley, Chichester, West Sussex Hoboken, NJ Oxford, **2017**, 638 p.

- [93] S. GOEDECKER, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 9911-9917.
- [94] A. O. LYAKHOV, A. R. OGANOV, M. VALLE, *Computer Physics Communications* **2010**, *181*, 1623-1632.
- [95] A. TOGO, I. TANAKA, *Scripta Materialia* **2015**, *108*, 1-5.
- [96] J. F. NYE, *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, **1985**, 356 p.
- [97] Z.-j. WU, E.-j. ZHAO, H.-p. XIANG, X.-f. HAO, X.-j. LIU, J. MENG, *Physical Review B* **2007**, *76*, DOI 10. 1103/PhysRevB. 76. 054115.
- [98] S. ER, M. J. van SETTEN, G. A. de WIJS, G. BROCKS, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2010**, *22*, 074208.
- [99] C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, 8. ed, OCLC : 255250235, Wiley, Hoboken, NJ, **2005**, 680 p.
- [100] A. D. BECKE, K. E. EDGEcombe, *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 5397-5403.
- [101] S. K. HAU, K. H. WONG, P. W. CHAN, C. L. CHOY, *Applied Physics Letters* **1995**, *66*, 245-247.
- [102] C. EBERL, T. LIESE, F. SCHLENKRICH, F. DÖRING, H. HOFSSÄSS, H.-U. KREBS, *Applied Physics A* **2013**, *111*, 431-437.
- [103] P. GRAVEREAU, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », 3rd cycle, 3rd cycle, Université Bordeaux 1, France, **2011**.
- [104] M. COLMONT, L. PALATINUS, M. HUVÉ, H. KABBOUR, S. SAITZEK, N. DJELAL, P. ROUSSEL, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 2252-2260.
- [105] F. WAGNER, M. STOSSE, C. NAUER-GERHARDT, *Le Journal de Physique IV* **1996**, *06*, C4-307-C4-317.
- [106] M.-H. MATHON in, *t. 9*, EDP Sciences, **2008**, p. 49-64.
- [107] D8 DISCOVER Plus Application Report - Rapid Reciprocal Space Mapping, Bruker.com, <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-discover-family/d8-discover-plus/learn-more/application-report-xrd-34.html> (visité le 16/07/2018).
- [108] T. CARLIER, Thèse de doctorat en Chimie, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie Solide - UCCS Artois - Lens, **2016**, 214 p.
- [109] H. KIESSIG, *Annalen der Physik* **1931**, *402*, 715-768.
- [110] I. KOJIMA, B. LI, T. FUJIMOTO, *Thin Solid Films* **1999**, *355-356*, 385-389.
- [111] M. YASAKA, *The Rigaku Journal* **2010**, *26*, 1-9.
- [112] E. CHASON, D. T. WARWICK, *MRS Proceedings* **1990**, *208*, DOI 10. 1557/PROC-208-351.

- [113] Z. SHAO, S. SAITZEK, P. ROUSSEL, O. MENTRÉ, F. PRIHOR GHEORGHIU, L. MITOSE-RIU, R. DESFEUX, *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, 183, 1652-1662.
- [114] G. BINNIG, H. ROHRER, *Surface Science* **1983**, 126, 236-244.
- [115] F. SALVAN, F. THIBAUDAU, *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie* **1999**, base documentaire : TIB387DUO. fre.
- [116] D. RUGAR, P. HANSMA, *Physics Today* **1990**, 43, 23-30.
- [117] F. OHNESORGE, G. BINNIG, *Science* **1993**, 260, 1451-1456.
- [118] D. WU, L. OUYANG, C. WU, Q. GU, H. WANG, J. LIU, M. ZHU, *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 690, 519-522.
- [119] O. RECKEWEG, C. LIND, A. SIMON, F. J. DiSALVO, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 384, 98-105.
- [120] M. CALIZZI, D. CHERICONI, L. H. JEPSEN, T. R. JENSEN, L. PASQUINI, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 14447-14454.
- [121] D. KYOI, T. SATO, E. RÖNNEBRO, N. KITAMURA, A. UEDA, M. ITO, S. KATSUYAMA, S. HARA, D. NORÉUS, T. SAKAI, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 372, 213-217.
- [122] K. ASANO, H. ENOKI, E. AKIBA, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 478, 117-120.
- [123] D. KYOI, T. SATO, E. RÖNNEBRO, Y. TSUJI, N. KITAMURA, A. UEDA, M. ITO, S. KATSUYAMA, S. HARA, D. NORÉUS, T. SAKAI, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 375, 253-258.
- [124] D. MOSER, D. J. BULL, T. SATO, D. NORÉUS, D. KYOI, T. SAKAI, N. KITAMURA, H. YUSA, T. TANIGUCHI, W. P. KALISVAART, P. NOTTEN, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 8150.
- [125] M. RETUERTO, J. ALONSO, R. MARTÍNEZ, F. JIMÉNEZ-VILLACORTA, J. SÁNCHEZ-BENÍTEZ, M. FERNÁNDEZ-DÍAZ, C. GARCIA-RAMOS, T. RUSKOV, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 9306-9313.
- [126] S. ORIMO, A. ZÜTTEL, K. IKEDA, S. SARUKI, T. FUKUNAGA, H. FUJII, L. SCHLAPBACH, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 293-295, 437-442.
- [127] H. WATANABE, Y. GOTO, H. KAKUTA, A. KAMEGAWA, H. TAKAMURA, M. OKADA, *MATERIALS TRANSACTIONS* **2004**, 45, 1350-1354.
- [128] K. BUSCHOW, P. van ENGEN, R. JONGEBREUR, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1983**, 38, 1-22.
- [129] S. TODOROVA, T. SPASSOV, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 469, 193-196.
- [130] J. ZHANG, D.-w. ZHOU, J.-s. LIU, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, 19, 205-209.
- [131] P. SELVAM, K. YVON, *International Journal of Hydrogen Energy* **1991**, 16, 615-617.

- [132] M. NOREK, T. NIELSEN, M. POLANSKI, I. KUNCE, T. PŁOCIŃSKI, L. JAROSZEWICZ, Y. CERENIUS, T. JENSEN, J. BYSTRZYCKI, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10760-10770.
- [133] H. S. ALMATROUK, V. CHIHAI, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 5319-5325.
- [134] B. TORRES, M. MARTÍNEZ-LOPE, J. ALONSO, D. SERAFINI, M. FERNÁNDEZ-DÍAZ, R. MARTÍNEZ-CORONADO, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15264-15268.
- [135] J. SOUBEYROUX, D. FRUCHART, A. MIKOU, M. PEZAT, B. DARRIET, *Materials Research Bulletin* **1984**, *19*, 895-904.
- [136] S. F. MATAR, A. F. AL ALAM, N. OUAINI, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2013**, *68*, 44-50.
- [137] V. YARTYS, V. ANTONOV, A. BESKROVNYI, J.-C. CRIVELLO, R. DENYS, V. FEDOTOV, M. GUPTA, V. KULAKOV, M. KUZOVNIKOV, M. LATROCHE, Y. MOROZOV, S. SHEVEREV, B. TARASOV, *Acta Materialia* **2015**, *82*, 316-327.
- [138] S.-C. HAN, P. S. LEE, J.-Y. LEE, A. ZÜTTEL, L. SCHLAPBACH, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *306*, 219-226.
- [139] Y. KAMATA, T. KURIIWA, A. KAMEGAWA, M. OKADA, *MATERIALS TRANSACTIONS* **2009**, *50*, 2064-2068.
- [140] G. LIU, S. XI, G. RAN, K. ZUO, P. LI, J. ZHOU, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *448*, 206-209.
- [141] G. KRESSE, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 8295-8305.
- [142] K. MIWA, A. FUKUMOTO, *Physical Review B* **2002**, *65*, DOI 10.1103/PhysRevB.65.155114.
- [143] H. SMITHSON, C. A. MARIANETTI, D. MORGAN, A. VAN DER VEN, A. PREDITH, G. CEDER, *Physical Review B* **2002**, *66*, DOI 10.1103/PhysRevB.66.144107.
- [144] W. S. TANG, J.-N. CHOTARD, P. RAYBAUD, R. JANOT, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 3409-3419.
- [145] M. ABDELLAOUI, M. LAKHAL, H. BENZIDI, O. MOUNKACHI, A. BENYOUSSEF, A. EL KENZ, M. LOULIDI, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, DOI 10.1016/j.ijhydene.2018.04.225.
- [146] J. GREELEY, M. MAVRIKAKIS, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3460-3471.
- [147] G. W. WATSON, R. P. K. WELLS, D. J. WILLOCK, G. J. HUTCHINGS, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4889-4894.
- [148] S. BARCELO, M. ROGERS, C. P. GRIGOROPOULOS, S. S. MAO, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7232-7235.

- [149] S. H. MOON, J. H. YUN, H. N. LEE, J. I. KYE, H. G. KIM, W. CHUNG, B. OH, *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 2429-2431.
- [150] J. PAILLIER, L. ROUE, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 404-406, 473-476.
- [151] J. PAILLIER, S. BOUHTIYYA, G. ROSS, L. ROUÉ, *Thin Solid Films* **2006**, 500, 117-123.
- [152] G. GRASSANO, W. RAMADAN, V. FERRANDO, E. BELLINGERI, D. MARRÉ, C. FERDEGHINI, G. GRASSO, M. PUTTI, P. MANFRINETTI, A. PALENZONA, A. CHINCARINI, *Superconductor Science and Technology* **2001**, 14, 762-764.
- [153] A. BRINKMAN, D. MIJATOVIC, G. RIJNDERS, V. LECA, H. SMILDE, I. OOMEN, A. GOLUBOV, F. ROESTHUIS, S. HARKEMA, H. HILGENKAMP, D. BLANK, H. ROGALLA, *Physica C : Superconductivity* **2001**, 353, 1-4.
- [154] C. BUZEA, T. YAMASHITA, *Superconductor Science and Technology* **2001**, 14, R115-R146.
- [155] V. FERRANDO, S. AMORUSO, E. BELLINGERI, R. BRUZZESE, P. MANFRINETTI, D. MARR, R. VELOTTA, X. WANG, C. FERDEGHINI, *Superconductor Science and Technology* **2003**, 16, 241-245.
- [156] S. BOUHTIYYA, L. ROUÉ, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, 5778-5784.
- [157] H. CHRISTEN, H. ZHAI, C. CANTONI, M. PARANTHAMAN, B. SALES, C. ROULEAU, D. NORTON, D. CHRISTEN, D. LOWNDES, *Physica C : Superconductivity* **2001**, 353, 157-161.
- [158] J. CAMPBELL, *Castings*, Elsevier, **2003**.
- [159] G. P. HALADA, C. R. CLAYTON in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, **2012**, p. 443-480.
- [160] R. F. WOOD, J. N. LEOEUF, D. B. GEOHEGAN, A. A. PURETZKY, K. R. CHEN, *Physical Review B* **1998**, 58, 1533-1543.
- [161] J. KACHER, K. HATTAR, I. M. ROBERTSON, *Materials Science and Engineering : A* **2016**, 675, 110-119.
- [162] A. MATSUDA, S. AKIBA, M. KASAHARA, T. WATANABE, Y. AKITA, Y. KITAMOTO, T. TOJO, H. KAWAJI, T. ATAKE, K. KOYAMA, M. YOSHIMOTO, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 3873-3876.
- [163] Y. KAKEHI, S. NAKAO, K. SATOH, T. KUSAKA, *Journal of Crystal Growth* **2002**, 237-239, 591-595.
- [164] M. TACHIKI, T. HOSOMI, T. KOBAYASHI, *Japanese Journal of Applied Physics* **2000**, 39, 1817-1820.
- [165] W. SIEW, S. YAPL, T. YONG, C. NEE, T. TOU, *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2775-2778.

- [166] H. MOULKI, C. FAURE, M. MIHELČIČ, A. Š. VUK, F. ŠVEGL, B. OREL, G. CAMPET, M. ALFREDSSON, A. CHADWICK, D. GIANOLIO, A. ROUGIER, *Thin Solid Films* **2014**, 553, 63-66.
- [167] *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, 90. ed., 2009 - 2010, (éd. : D. R. LIDE, CHEMICAL RUBBER COMPANY), OCLC : 551868739, CRC Press, Boca Raton, FLA., **2009**.
- [168] V. V. ATUCHIN, T. I. GRIGORIEVA, L. D. POKROVSKY, V. N. KRUCHININ, D. V. LYCHAGIN, C. V. RAMANA, *Modern Physics Letters B* **2012**, 26, 1150029.
- [169] G. ATAK, Ö. D. COŞKUN, *Solid State Ionics* **2017**, 305, 43-51.
- [170] I. V. MALIKOV, V. A. BEREZIN, L. A. FOMIN, G. M. MIKHAILOV, *Russian Microelectronics* **2018**, 47, 181-186.
- [171] A. J. FRANCIS, Y. CAO, P. A. SALVADOR, *Thin Solid Films* **2006**, 496, 317-325.
- [172] S. X. DOU, S. SOLTANIAN, Y. ZHAO, E. GETIN, Z. CHEN, O. SHCHERBAKOVA, J. HORVAT, *Superconductor Science and Technology* **2005**, 18, 710-715.
- [173] S. ZHENG, K. WANG, V. P. OLESHKO, L. A. BENDERSKY, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 21277-21284.
- [174] C.-J. CHUNG, S.-C. LEE, J. R. GROVES, E. N. BROWER, R. SINCLAIR, B. M. CLEMENS, *Physical Review Letters* **2012**, 108, DOI 10.1103/PhysRevLett.108.106102.
- [175] E. JOHANSSON, C. CHACON, C. ZLOTEA, Y. ANDERSSON, B. HJÖRVARSSON, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2004**, 16, 7649-7662.
- [176] S. AMAYA-RONCANCIO, A. GARCÍA BLANCO, D. LINARES, K. SAPAG, *Applied Surface Science* **2018**, 447, 254-260.
- [177] X. SHA, B. JACKSON, *Chemical Physics Letters* **2002**, 357, 389-396.
- [178] H. NING, X. ZHOU, Z. ZHANG, W. ZHOU, J. GUO, *Applied Surface Science* **2018**, DOI 10.1016/j.apsusc.2018.09.047.
- [179] S. PACANOWSKI, A. MARCZYŃSKA, H. DAWCZAK-DĘBICKI, B. JABŁOŃSKI, B. SZYMAŃSKI, L. SMARDZ, *Acta Physica Polonica A* **2018**, 133, 617-619.
- [180] S. YE, L. OUYANG, M. ZHU, *Rare Metals* **2006**, 25, 295-299.
- [181] H. ZHANG, X. WANG, Y. QIAO, X. XIA, J. TU, *Applied Surface Science* **2011**, 257, 5759-5765.
- [182] B. FARANGIS, P. NACHIMUTHU, T. J. RICHARDSON, J. L. SLACK, R. C. C. PERERA, E. M. GULLIKSON, D. W. LINDLE, M. RUBIN, *Physical Review B* **2003**, 67, DOI 10.1103/PhysRevB.67.085106.

# Production scientifique

## Publications

- Crystal structure and hydrogenation properties of Pd<sub>5</sub>As.  
Kohlmann, H., Vasseur, M., Sayede, A., Lefevre, G., Sander, J.M., Doyle, S.  
Journal of Alloys and Compounds 664, 256–265, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.039>
- Electron-Phonon Coupling in Luminescent Europium-Doped Hydride Perovskites Studied by Luminescence Spectroscopy, Inelastic Neutron Scattering, and First-Principles Calculations.  
Lefevre, G., Herfurth, A., Kohlmann, H., Sayede, A., Wylezich, T., Welinski, S., Duarte Vaz, P., Parker, S.F., Blach, J.F., Goldner, P., Kunkel, N.  
Journal of Physical Chemistry C 122, 10501–10509, 2018.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01011>
- Microstructure and oxidation resistance of relaxed epitaxial nickel thin films grown on (100)- and (110)-SrTiO<sub>3</sub> substrates by pulsed laser deposition.  
Lefevre, G., Saitzek, S., Blanchard, F., Ferri, A., Roussel, P., Desfeux, R., Sayede, A.  
CrystEngComm 20, 5061–5073, 2018.  
<https://doi.org/10.1039/c8ce00797g>
- Hydrogen storage in MgX (X = Cu and Ni) systems - is there still news?  
Lefevre, G., Saitzek, S., Desfeux, R., Kunkel, N., Sayede, A.  
Journal of Power Sources 402, 394–401, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.043>

## Communications orales

Étude théorique du système Arsenic-Palladium et de ses hydrures. Sayede, A., Lefevre, G., Inauguration de la Maison de la Simulation de l'Université de Lille, 29 mars 2016, Villeneuve d'Ascq, France.

Étude théorique du système Arsenic-Palladium et de ses hydrures. Sayede, A., Lefevre,

G., Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2016), 9-10 Juin 2016, Villeneuve d'Ascq, France.

First-Principles Determination of the Structure of binary palladium rich compounds and their hydrides. *Sayedede, A., Lefevre, G.*, European Materials Research Society (EMRS) Fall meeting, 20 Septembre 2016, Warsaw University of Technology, Pologne.

Theoretical investigation of binary systems for hydrogen storage. *Lefevre, G., Kohlmann, H., Saitzek, S., Desfeux, R., Sayede, A.*, "Discovery of Novel Nanoparticles, Surfaces and bulk Materials : evolutionary structure prediction using the USPEX code" workshop (DN-NSM 2017), 11-13 Janvier 2017, Poitiers, France.

Theoretical and experimental investigations of binary systems for hydrogen storage. *Lefevre, G., Kohlmann, H., Saitzek, S., Desfeux, R., Sayede, A.*, 19th International Conference on Hydrogen Production and Storage (ICHPS 2017), 21-22 Mai 2017, Berlin, Allemagne.

Theoretical and experimental investigations of binary systems for hydrogen storage. *Lefevre, G., Kohlmann, H., Saitzek, S., Desfeux, R., Sayede, A.*, Journées "Théorie, Modélisation et Simulation" (JTMS 2017), 1-2 Juin 2017, Paris, France.

Étude théorique et expérimentale de systèmes binaires pour le stockage d'hydrogène. *Lefevre, G., Kohlmann, H., Saitzek, S., Desfeux, R., Sayede, A.*, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2017), 8-9 Juin 2017, Caen, France.

Microstructure et résistance à l'oxydation de couches minces de nickel déposées par ablation laser pulsé. *Lefevre, G., Saitzek, S., Blanchard, F., Ferri, A., Roussel, P., Desfeux, R., Sayede, A.*, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2018), 6-8 Juin 2018, Villeneuve d'Ascq, France.

## Hydrogen storage in MgX (X = Cu and Ni) systems - is there still news?

Gauthier Lefevre<sup>a</sup>, Sébastien Saitzek<sup>a</sup>, Rachel Desfeux<sup>a</sup>, Nathalie Kunkel<sup>b</sup>, Adlane Sayede<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), F-62300, Lens, France

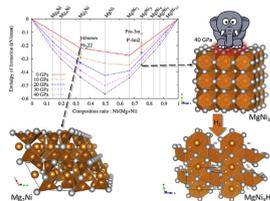
<sup>b</sup> Chair of Inorganic Chemistry with Focus on Novel Materials, Department of Chemistry, Technical University of Munich, Lichtenbergstr. 4, 85748, Garching, Germany



### HIGHLIGHTS

- Phase diagrams of Mg-Ni (-Cu) binary are studied by Evolutionary Algorithm and DFT.
- Pressure change the minimum energy compositions and new structures are predicted.
- MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> and MgCuH<sub>3</sub> seems to be very interesting for hydrogen storage applications.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
 Hydrogen storage  
 Magnesium based alloy  
 Metal hydrides  
 DFT prediction  
 Evolutionary algorithm

### ABSTRACT

Among lightweight materials, magnesium-containing systems are of interest for hydrogen storage. Here, we use an efficient prediction scheme at *ab initio* level in order to identify new magnesium-based alloys that are stable under elevated pressure. The calculations show that pressure can radically change the minimum energy compositions and various new Mg-rich compounds were found under these conditions. For these Mg-rich compounds, a careful investigation and a search for potential hydrides was carried out and our study on the electronic properties reveals interesting information on the behavior of hydrogen atoms. Our theoretical investigations are in good agreement with very recent experimental results and demonstrate a possibility to identify destabilized metal hydrides. Consequently, the present result encourages the use of similar prediction schemes in order to identify and design destabilized systems for hydrogen storage applications.

### 1. Introduction

Currently, environmental and political concerns regarding global warming and the search for alternative fuels greatly impact scientific research. As a consequence, hydrogen technology, which promises green energy producing only water as combustion product, is of great interest and highly efficient hydrogen fuel cells already exist [1]. However, despite many years of research - except for a few pilot projects - hydrogen technology has still not been established as a broadly used technology in the renewable energy sector. This is mainly because the requirements for an effective, safe and reliable way to store

hydrogen are not yet met. Next to storage in gas containers under high pressure, solid storage in form of metal hydrides seems to be one of the most promising options, because it is intrinsically safe and allows a volumetric capacity higher than liquid and compressed hydrogen and, all the more reason, it can operate at low pressure [2]. Recently, a lot of attention has been paid to novel solid state hydrogen storage systems, such as nano-structured materials [3] and Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) [4,5]. However, these methods still suffer from significant drawbacks and further developments remain challenging [6]. Thus, research on metal hydrides, such as MgH<sub>2</sub>, LiH and new ternary and quaternary alloys, is still ongoing and light-weight and reversible

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [adlane.sayed@univ-artois.fr](mailto:adlane.sayed@univ-artois.fr) (A. Sayede).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.043>  
 Received 20 July 2018; Received in revised form 6 September 2018; Accepted 14 September 2018  
 0378-7753/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

systems are intensively searched for. The use of hydrogen as a fuel would be convenient, because the only combustion product is water, no other exhaust fumes, that might be possibly toxic or detrimental for the climate, are emitted. Light metals, such as magnesium, are of particular interest due to their high gravimetric hydrogen density. However, their use remains limited because of their high thermodynamic stability and their slow dehydrogenation kinetics. Several ways to overcome this problem have been proposed, such as the use of solid solutions of hydride and fluoride [7,8] or the use of magnesium-based alloys [9–12]. For instance, in the system magnesium-nickel, it is known that the intermetallic compound  $Mg_2Ni$  shows a lower desorption temperature and improved hydrogenation kinetics [13,14]. However, the disadvantage of this system is the low hydrogen storage capacity that is less than 4%wt. It is also worth noting that the synthesis technics such as ball milling, infiltration in nano-scaffold and the use of selected additives can also influence the hydrogenation and dehydrogenation kinetics [15].

Recently, a new material,  $MgNi_3$ , which crystallizes in the cubic space group  $Pm\bar{3}m$ , has been synthesized by mechanochemistry [16,17]. Similarly, Watanabe et al. [18] showed that at high pressure syntheses, novel compositions of magnesium-copper system can appear, which may be potentially interesting for hydrogen storage applications. In this context, theoretical prediction of new structures, for instance of magnesium binary alloys, could support the experimental quest. With the substantial progress in computational science as well as in global structure search methods, it is nowadays possible to explore new crystalline phases using reliable calculations based on the electronic properties. In the present work, our aim is to investigate *in silico* the effect of pressure on  $MgX$  ( $X = Ba, Co, Cu, Ni, Ti, V$ ) systems. Using an evolutionary algorithm (EA) in combination with first-principles optimization, to explore the compositional and configurational space, allows mapping the high-pressure phase diagram of Mg-based binary systems. Particular attention is paid to the compositions  $MgNi_3$  and  $MgCu$ . For these compounds, new hypothetical crystalline phases of hydrides were found. Detailed structures, as well as electronic and mechanical properties are presented and our results are promising and encourage the search for hydrogen storage alloys.

## 2. Computational details

### 2.1. Crystal structure prediction approach

For many years, the resolution of a crystal structure by theoretical means has been an almost insolvable problem. Recently, the rapid improvement of computational resources and methods has led to the appearance of many new methods for crystal structure prediction [19], which use physical phenomena (simulated annealing) or mathematical algorithms (Basin Hopping, Genetic Algorithm ...). The widely used evolutionary algorithm (EA) belongs to one of the most effective methods and shows pertinent results [20,21].

In the present work, the USPEX code developed by Oganov et al. [22–24], a prediction code based on the variable-composition evolutionary algorithm (VC-EA) was used for the prediction of crystal structures. Depending on the size of the system, unit cells containing 8–16 (for Mg-Ba, Mg-Co and Mg-Cu systems) or 12–25 (for Mg-Ni, Mg-Ti and Mg-V systems) atoms were considered. The calculations were performed both at 0 and 40 GPa external pressure. To ensure an unbiased and complete prediction, the following parametrization of the USPEX code was used: an initial population of 150 structures was generated randomly and afterward, 60 generations of 80 candidates were generated and considered. These 60 generations were obtained by applying variation operators on previous structures found, including heredity operations (*i.e.* combination of slices of two parents lattices), random production, and mutation operators (*i.e.* random exchange of different atoms, distortion of the crystal lattice, atomic displacements along the softest phonon mode eigenvectors). Finally, the additional

inclusion of known crystal structures yielded an extra generation. Further and more detailed technical information on the USPEX evolutionary structural searches are given in the Supporting Information. Global searches for hydrides were carried out for the interesting alloys  $MgNi_3$  and  $MgCu$  and consisted of an exploration of various hydride compositions with hydrogen ratios ranging from 1 to 5 atoms per unit cell. In order to relax the crystal structures at *ab initio* level using the density functional theory (DFT), calculations were carried out with the VASP package [25–27]. The energy calculations were based on the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization [28]. Projected-augmented wave (PAW) potentials [29] were used, which had a [Ne] core (radius 2.0 u) for magnesium, [Ar] core (radius 2.3 u) for cobalt, copper, nickel, titanium, vanadium and [Pd] core (radius 2.8 u) for baryum. To improve the quality of the calculations, a multi-step relaxation of the structures was carried out using USPEX coupled with VASP. Once the final level of relaxation was reached, Monkhorst-Pack grid centered at the  $\Gamma$ -point with the resolution of  $2\pi \times 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  to describe the Brillouin zone and a energy cut-off of 500.0 eV were used. Convergence criteria of  $10^{-4}$  eV for the electronic properties and less than  $1 \text{ meV \AA}^{-1}$  for the ionic forces were applied. The Hellman-Feynman forces were minimized using a quasi-Newton algorithm. Such variable-composition calculations were executed both at 0 and 40 GPa external pressure.

### 2.2. Structure and electronic calculations

Once a set of candidate structures was identified (as discussed below), a more careful analysis was performed applying the criteria of 800.0 eV,  $10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$  and  $10^{-8}$  eV for the cut-off energy, the convergence of total energy and Hellmann-Feynman forces, respectively. Both spin and non-spin polarized calculations were performed for the structure that had been identified by the USPEX prediction calculations. The obtained energy difference were compared and since they were almost identical, a non-spin polarized state was assumed for all calculations. To obtain the accurate total energy as well as for the determination of the densities of states (DOS), the linear tetrahedron method with Blöchl corrections was used on the relaxed structures. In order to guarantee dynamic stability, phonon dispersion curves were calculated with the Phonopy code using density functional perturbation theory (DFPT) [30]. This allowed to apply the zero point energy (ZPE) correction for the calculation of formation energies. Additionally, the mechanical stability of the structures was examined based on the calculated elastic constants (bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$  and Poisson's ratio  $\nu$ ) and using the stress-strain relations implemented in the VASP code. Furthermore, the charge distribution on the atoms was evaluated using Baders topological analysis [31]. Within this approach, the electron density is partitioned into regions linked by the minima of the charge density. Electronic density charge transfer and electron localization function (ELF) mapping as well as the 3D visualization of crystal structures were performed using the VESTA code [32].

The enthalpy of formation of magnesium based alloys  $Mg_xX_y$  is defined as follows:

$$\Delta H = E_{el}(Mg_xX_y) - xE_{el}(Mg) - yE_{el}(X) \quad (1)$$

where  $E_{el}$  denotes the calculated energy of various compounds. For hypothetical hydrides, the enthalpies of absorption are deduced from the equation:

$$\Delta H_{abs} = E_{tot}(A_mH_n) - mE_{tot}(A) - \frac{n}{2}E_{tot}(H_2) \quad (2)$$

where  $E_{tot}(A)$  represents the total energy of the theoretical and experimental structures  $MgNi_3$  or  $MgCu$  and  $E_{tot}(H_2)$ ,  $E_{tot}(A_mH_n)$  are the total energies of the hydrogen molecule and the magnesium-based hydrides, respectively. These total energies include the contributions from the zero point energies (ZPE) [33] of compounds in the following way:

$$E_{\text{tot}}(X) = E_{\text{el}}(X) + E_{\text{ZPE}}(X) \quad (3)$$

The ZPE correction is of great importance for the correct calculation of hydride formation energies since the ZPE correction from hydrogen atoms in compounds present a substantial value and has a stabilizing effect, which is due to the low mass of hydrogen atom [34].

The energy of a  $\text{H}_2$  molecule is approximated by DFT calculations using the molecule in a box approach, where hydrogen dimer was placed in a box with edges of  $10 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$  using  $\Gamma$ -point sampling. The results  $E_{\text{ZPE}}(\text{H}_2) = 0.29 \text{ eV}$ ,  $d_{\text{H-H}} = 0.757 \text{ \AA}$  and  $E_{\text{binding}}(\text{H}_2) = 4.51 \text{ eV}$  are in good agreement with those reported in previous works [35,36].

### 3. Results and discussions

Extensive structural searches on numerous magnesium-based binary alloys were carried at simulated pressures of 0 and 40 GPa. Since hydrogen storage for mobile applications, such as transportation, requires compounds with densities as low as possible, light elements of the first row Transition Metals (TM) have been studied, as well as an element of the alkaline earth metals for comparison. The goal of simulations at 40 GPa, a pressure that is difficult to reach experimentally, was rather to investigate if these systems were more favorable for alloys formation in a severe and drastic environment. These predictions could then give insight to scrutinize new alloys for systems sensitive to pressure. In this perspective, we investigate  $\text{MgX}$  ( $X = \text{Ba}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{V}$ ) systems and the results for transition metals show that the pressure effect tends to stabilize new combinations with magnesium. At low pressure, a high number of  $3d$  electrons of the transition metal seems to favor mixing with magnesium. Moreover, at high pressure, enthalpy of formation of simulated Mg-TM alloys decreases further. In contrast, attempts with an alkaline earth metal, namely barium, shows a destabilization of the simulated alloys with increasing pressure, leading to a complete immiscible system where even the composition  $\text{Mg}_2\text{Ba}$  is unstable. Even though we have studied a number of Mg-TM systems in our work, we could not identify stable intermetallic phases for all of them. In the magnesium-titanium and magnesium-vanadium systems (see Fig. S1 and S2), for example, no compounds were estimated as stable, even though at 40 GPa metastable intermetallics were found. In contrast, the magnesium-transition metal systems with cobalt, nickel and copper showed a radically different behavior with a wide range of new compositions at high pressure. Novel alloys, especially in the magnesium-rich area, are found and may serve as starting points for further experimental or theoretical examinations. We then focused on Mg-Ni and Mg-Cu systems in order to seek for positive effects of pressure on the stability of new phases and possible applications for hydrogen storage. It is worth noting that in spite of the extensive searches carried out in our study, we are not able to predict all the possible stable structures of the present systems. Since complex phases may be composed of more than thirty atoms in their primitive cell, and supposing that hydrides with high hydrogen ratio may exist, current predictions lack the necessary computational power to deal with phases that require high computational costs. High pressure new phases discussed here might be obtained experimentally using approaches such as high energy ball milling, and therefore in conditions far from equilibrium. It therefore should be noted that their utilization might be limited by the fact that upon cycling their re-formation might be hindered or not possible.

#### 3.1. Structure prediction in the magnesium-nickel system

Fig. 1 shows the enthalpy of formation of the generated structures in the magnesium-nickel system according to their composition. Without taking pressure into account, theoretical and experimental results are in perfect agreement: only the two well-known structures, the hexagonal phases  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  and  $\text{MgNi}_2$  with the space groups  $P6_3/22$  and  $P6_3/mmc$  respectively, are on the thermodynamic convex hull. This latter is a

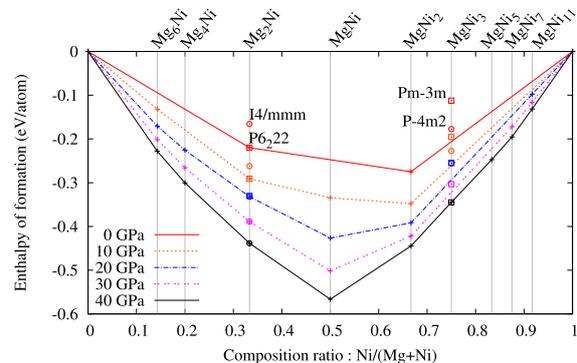


Fig. 1. Stability of predicted structures in the Mg-Ni system with respect to pressure.

complete set of phases stable against transformation or decomposition into any other phases. Interestingly, we can note a metastable phase closest to stability with the  $\text{MgNi}_3$  composition, which will be discussed later.

Under pressure of 40 GPa (Fig. 1), a broad variety of new compositions appeared to be stable, meaning that all structures are mechanically and dynamically stable according to calculations, even if some of them exhibit no particular geometry (see Table 1). Only the hexagonal phase  $\text{MgNi}_2$  remains identical to the low pressure stable alloys.

As mentioned previously, stable phases could have a particular and complex structure, as it is the case for the metastable  $\text{Mg}_{10}\text{Ni}$  [39] phase that have been experimentally identified as a  $\text{Mg}_6\text{Pd}$ -type structure containing more than a hundred atoms in its unit cell. Due to computational limits, one could not predict such an important structure in variable-composition studies. Nevertheless, a  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  low symmetry phase has been found on the convex hull, demonstrating the efficiency of *ab initio* prediction for obtaining the right stable compositions, in default of the right structures. The composition  $\text{MgNi}_3$  has also been synthesized experimentally under severe conditions [16,17]. In the present study, depending on pressure, two competing phases for the ground state structure are found, a metastable phase at 0 GPa (with tetragonal structure, space group  $P\bar{4}m2$ ) and a stable cubic phase at 40 GPa (space group  $Pm\bar{3}m$ , which is also found experimentally). The structural changes between the Ambient-(AP) and High-Pressure (HP) phases of  $\text{MgNi}_3$  should be related by group-subgroup relations. The Bärnighausen tree is generally employed in order to illustrate these structural modifications [40,41]. Using the symmetry group analysis [42,43], there is no direct group-subgroup relation between AP and HP space groups. But there is a possible way using a hypothetical intermediate structure according to the following sequence:  $Pm\bar{3}m$  (HP phase)  $\rightarrow P4/mmm \rightarrow P\bar{4}m2$  (AP phase). This pathway seems perfectly consistent with the model prediction.

A careful theoretical examination of all possible phases was also carried out in the range of 0–40 GPa. With a step size of 10 GPa, a number of structures (ground state phases found by prediction and some interesting metastable phases) was completely relaxed to observe the convex hull aspect with respect to pressure (Fig. 1). Interestingly, from 10 GPa simulated pressure, one can observe the formation of the  $\text{Mg}_6\text{Ni}$  composition, in good agreement with the mild conditions of synthesis [39].

By mechanical alloying, Liu et al. found a new cubic phase  $\text{MgNi}_3$  with the space group  $Pm\bar{3}m$  and conclude that their process reached a pressure higher than 8 GPa, which is high enough for Mg to substitute Ni in its cubic phase with space group  $Fm\bar{3}m$ . The EA prediction performed at 40 GPa confirms this cubic phase of  $\text{MgNi}_3$  as the global minimum energy structure. However, as mentioned previously, another

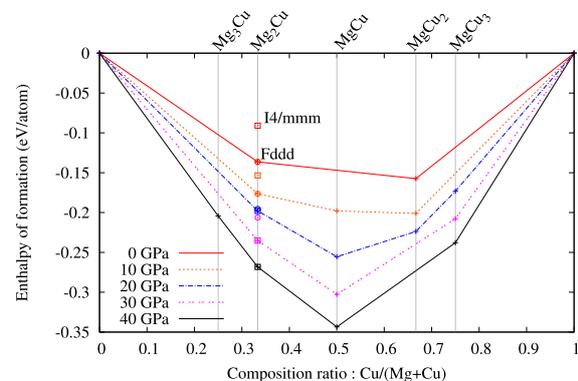
**Table 1**  
Calculated enthalpy of formation, structural and elastic parameters of stable and metastable phases in Mg-Ni system.

Structure and Space group	Lattice parameters	B (GPa)	G (GPa)	$\nu$	$\Delta H$ (eV/atom)
0 GPa					
$Mg_2Ni$ $P6_222(180)$	$a = 5.20$ (5.205 [37]) Å $c = 13.18$ (13.236 [37]) Å	65.47	30.80	0.297	-0.20
$MgNi_3$ $P4m2(115)$	$a = 4.75$ Å ; $c = 6.74$ Å	136.7	67.92	0.287	-0.17
40 GPa					
$Mg_6Ni$ $P\bar{1}(2)$	$a = 4.95$ Å ; $b = 4.96$ Å $c = 7.76$ Å ; $\alpha = 80$ , $\beta = 86$ , $\gamma = 84$ , $9^\circ$	246.8	73.29	0.365	-0.22
$Mg_4Ni$ $P2_1/m(11)$	$a = 4.93$ Å ; $b = 8.34$ Å $c = 6.41$ Å ; $\beta = 101$ , $2^\circ$	122.7	72.40	0.253	-0.25
$Mg_2Ni$ $I4/mmm(139)$	$a = 2.87$ Å ; $c = 8.77$ Å	163.1	74.30	0.302	-0.43
$MgNi$ $P4/mmm(123)$	$a = 2.72$ (2.99 [38]) Å $c = 2.97$ (3.13 [38]) Å	204.5	103.3	0.284	-0.56
$MgNi_2$ $P6_3/mmc(194)$	$a = 4.50$ (4.826 [17]) Å $c = 14.78$ (15.832 [17]) Å	256.0	103.7	0.322	-0.44
$MgNi_3$ $Pm\bar{3}m(221)$	$a = 3.72$ (3.7163 [17]) Å	264.3	96.68	0.337	-0.34
$MgNi_5$ $Cmmm(65)$	$a = 3.40$ Å ; $b = 10.24$ Å $c = 3.38$ Å	280.8	115.6	0.319	-0.25
$MgNi_7$ $Cmcm(63)$	$a = 4.78$ Å ; $b = 13.56$ Å $c = 4.78$ Å	163.1	74.30	0.302	-0.19
$MgNi_{11}$ $C2/m(12)$	$a = 8.25$ Å ; $b = 4.77$ Å $c = 7.16$ Å ; $\beta = 125$ , $1^\circ$	326.9	121.4	0.335	-0.13

structure, a tetragonal phase  $MgNi_3$  with space group  $P4m2$ , was predicted without pressure consideration. According to the low value of the energy of formation (see Table 1), this tetragonal phase may be seen as a potential phase. The theoretical change of the ground state phase from the tetragonal to the cubic phase occurs between 20 and 30 GPa (see Fig. 1) whereas the cubic phase was experimentally formed at 8 GPa. This lead us to think, in agreement with Liu et al., that kinetic effects aided by the grinding energy are governing this phase formation rather than pressure and thermodynamic. The formation of other Mg-Ni compositions seems to require drastic synthesis conditions, because a minimum pressure of 20 GPa is calculated. Moreover, the found Ni-rich alloys are not interesting in terms of light systems for hydrogen storage, and some of the structures found seem questionable given their low symmetry structure.

### 3.2. Structure prediction in the magnesium-copper system

The previous study has been repeated in the Mg-Cu system. From prediction at 40 GPa (Fig. 2), three new compositions in addition to known  $Mg_2Cu$  and  $MgCu_2$  intermetallics, and an alternative structure



**Fig. 2.** Stability of predicted structures in the Mg-Cu system with respect to pressure.

**Table 2**  
Calculated enthalpies of formation, structural and elastic parameters of stable and metastable phases in the Mg-Cu system at 40 GPa.

Structure and Space group	Lattice parameters	B (GPa)	G (GPa)	$\nu$	$\Delta H$ (eV/atom)
$Mg_3Cu$ $P6_3/mmc(194)$	$a = 5.30$ Å ; $c = 4.25$ Å	152.1	50.12	0.352	-0.197
$Mg_2Cu$ $I4/mmm(139)$	$a = 2.95$ Å ; $c = 8.64$ Å	161.2	79.02	0.289	-0.261
$MgCu$ $Pm\bar{3}m(221)$	$a = 2.85$ Å ; $a = 3.16$ Å	326.9	121.4	0.335	-0.338
$MgCu_2$ $Fd\bar{3}m(227)$	$a = 6.49$ Å	220.4	84.89	0.329	-0.237
$MgCu_3$ $I4/mmm(139)$	$a = 3.49$ Å ; $c = 7.03$ Å	228.8	79.56	0.344	-0.233

for  $Mg_2Cu$  were found. For this system, all predicted structures exhibit reasonable geometry and are also determined to be stable (see Table 2). Calculated values of the elastic moduli for  $MgCu$  and  $MgCu_2$  in Table 2 differ from those reported in references [44,45]. These discrepancies are related to the high value of cut-off energy and k-points sampling we found necessary to obtain for a good convergence of elastic moduli (see Supporting Information section 3). Stabilities of Mg-Cu compositions are shown in Fig. 2 and the stabilizing effect of pressure on considered alloys can clearly be seen. It also indicates that significant pressure stresses is needed to obtain a spontaneous formation of these compounds.

We have not been further interested by the study of the hexagonal Mg-rich phase  $Mg_3Cu$  since it becomes stable only for high pressure superior to 30 GPa. However, it is interesting to note that  $Mg_3Cu$  hydride has already been synthesized [46] at 3.5 GPa and  $\sim 1100$  K but the hydrogen free alloy was not observed. In contrast, the CsCl-type phase  $MgCu$  is the easiest affordable new composition and was experimentally discovered by Okada et al. under 6 GPa pressure at 1073 K [18]. Hydrogenation of this phase was not achieved but the authors assumed hydrogenation may be possible under suitable conditions. According to them, the experimental temperature of 423 K during their hydrogenation attempt was likely too high for the hydride synthesis, meaning that

an interesting low stability hydride might exist. This hypothesis is in excellent agreement with our present results shown in the next section. Furthermore, the calculated stability of the MgCu compound suggests that a direct and lower temperature synthesis is possible if the pressure conditions are set to approximately 10 GPa. At such pressure, hydrogenation at low temperature could be likely achieved. Okada et al. have also synthesized a novel compound  $\text{Mg}_{51}\text{Cu}_{20}$  similar to the  $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$  phase with space group *Immm*. This structure with numerous atoms in the primitive cell is out of range of our proof of principle calculations. However its composition ratio  $\text{Cu}/(\text{Mg} + \text{Cu})$  of 0.28 is closed to the 0.25 of the  $\text{Mg}_3\text{Cu}$  predicted crystal and demonstrates that genetic algorithm method are a efficient tool to predict possible mixed compounds.

### 3.3. The hypothetical hydrides of $\text{MgNi}_3$ and $\text{MgCu}$

As mentioned previously, the novel compounds  $\text{MgNi}_3$  and  $\text{MgCu}$  have been synthesized recently and particular attention has been paid to these compositions in the present study in order to shed more light on possible hydrogenation. The electronic structure calculations show that the two alloys exhibit a metallic character as can be seen in the total and partial electronic densities of states (DOS and PDOS) (Fig. 3). Due to the low electronegativity of magnesium compared to copper and nickel, Mg acts as a partial electron donor. This observation is confirmed by the Bader charge analysis, which yields a 0.20 *e* and 0.89 *e* electron transfer from Mg to Ni and Cu, respectively. In Ni-based alloy, the excess electron on Ni is located in the *d*-band and the Fermi surface lies in the highest metal *d*-states. In  $\text{MgCu}$ , the *d*-states of Cu are filled so that the Fermi level lies beyond them. The magnesium-metal atom distance is smaller for  $\text{MgNi}_3$  ( $d_{\text{Mg-Ni}} = 2.58 \text{ \AA}$  compared to  $d_{\text{Mg-Cu}} = 2.74 \text{ \AA}$  for  $\text{MgCu}$ ). In spite of a shorter distance, the ionic bond for  $\text{MgNi}_3$ , denoted by the charge transfer between atoms, is very weak and one could then expect an easier distortion of the lattice for the latter compound.

To ensure totally unbiased searches of hydrides, no starting geometry was given or recommended to the genetic algorithm. More than six thousand different structures were generated and among the most stable hydrides predicted, two were kept for further investigations since they exhibit high symmetry structures (see Table 3), namely  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  and  $\text{MgCuH}_3$  with a trigonal structure.

To explore hydrogenation, one usually considers the process as presented into different contributions [47,48]: conversion of the crystal, expansion of the structure and hydrogen insertion; the first two being destabilizing steps compared to the third. Particularly, the

conversion step is really energy demanding when alloy and hydride have a rather different crystal structure, as, for instances, shown in our previous work on the arsenic-palladium system [34].

Interestingly, a simple *ab initio* relaxation of hydride structures with hydrogen atoms removed leads directly to the ground state structure of  $\text{MgNi}_3$  and  $\text{MgCu}$ , meaning that structures of hydride and hydrogen hosts are very close to each other in the energy landscape. For  $\text{MgNi}_3$  and its hydride (Fig. 7), this point was confirmed with further calculations and is in agreement with the work of Miwa and Fukumoto [47] who showed that the lattice expansion is a dominant factor for *d*-metals around the 8<sup>th</sup> column. The hydride structure can be considered as a distorted Cs-Cl structure. In contrast, it is somewhat surprising to see how easily  $\text{MgCuH}_3$  hydride structure relaxes to Cs-Cl ground state symmetry. Nevertheless, the compound crystallizes in the strongly distorted cubic closest packing, as can be seen on Fig. 4.

The calculated absorption enthalpies of the studied hydrides (Table 3) are singularly different regarding the fact that both hydrides and alloys have the same structure type. It is worth noting that neglecting the ZPE correction would lead to incorrect enthalpies, especially for  $\text{MgCuH}_3$  hydride where its omission leads to a non-spontaneous formation. Furthermore, one could expect the hydrogen richest compound  $\text{MgCuH}_3$  to be the most stable since hydrogen has generally a stabilizing effect. To explain the difference, a precise study on electronic structures was carried out, especially using electron localization function (ELF) and electron charge density transfer. In ELF, electrons localization information is given by the probability of finding a second like-spin electron near a reference point. It allows to view the system in more chemical aspects, particularly different bonding interactions. The charge density transfer is an efficient way to visualize changes in electron density upon hydrogen insertion into alloys. It is obtained by calculating the difference in charge density between the hydride and the same hydride structure with hydrogen atoms removed.

Overall, the stabilization of both hydrides is confirmed by the strong electron gain (transfer) and electron localization around the hydrogen sites (Fig. 6). The densities of states (Fig. 5) also demonstrate that the stabilization occurs by interaction of metals states with hydrogen *s*-states in wide energy range below the Fermi level, causing delocalization of metal states in the low-energy region. A medium loss of the *d*-orbital occupation of the transition metals is seen in the electron charge density in the direction pointing towards the hydrogen atoms, which arises from the formation of a bonding-antibonding pair between the directly overlapping H *s* and Ni or Cu *e<sub>g</sub>* orbitals. Nevertheless, the electron density change on transition metals is weak, because the *d*-states are filled or almost filled. The Bader charge analysis also

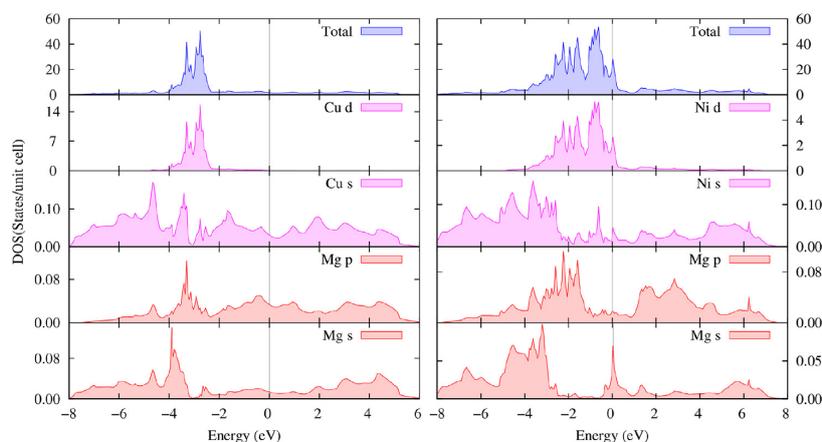
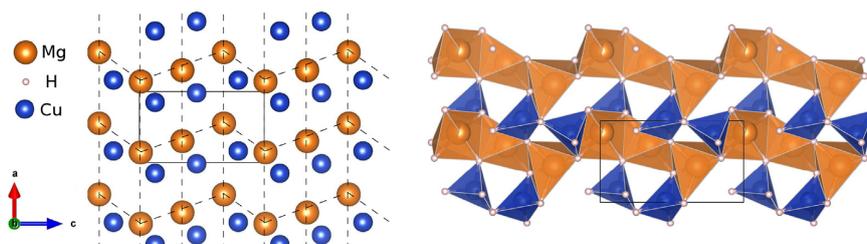


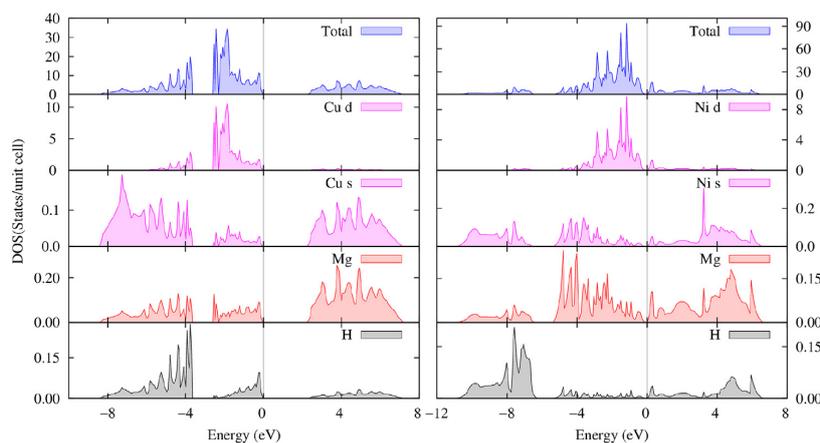
Fig. 3. Total and partial density of states of  $\text{MgCu}$  (left) and  $\text{MgNi}_3$  (right).

**Table 3**  
Enthalpy of absorption, structural and elastic parameters of predicted hydrides.

Structure and Space group	Lattice parameters	B (GPa)	G(GPa)	$\nu$	$\Delta H$ (eV/atom)/(kJmol <sup>-1</sup> .H <sub>2</sub> )
MgNi <sub>3</sub> H <sub>2</sub> P <sub>3</sub> 121(152)	$a = 5.30 \text{ \AA}$ $c = 6.47 \text{ \AA}$	31.83	24.96	0.189	-0.134/-77.7
MgCuH <sub>3</sub> P <sub>3</sub> 2(145)	$a = 4.92 \text{ \AA}$ $c = 7.41 \text{ \AA}$	139.3	71.93	0.280	-0.00971/-0.312



**Fig. 4.** Left: Relationship of the hydrogen free crystal structure of MgCuH<sub>3</sub> to cubic closest packing. Trigonal unit cell is indicated by solid lines, pseudo-cubic cells by dashed lines. Right: Structure of MgCuH<sub>3</sub>, as seen as a stack of Mg hydride pyramid and Cu hydride tetrahedron.



**Fig. 5.** Total and partial density of states of MgCuH<sub>3</sub> (left) and MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (right).

confirms the hydridic behavior by the negative charge of the hydrogen atoms, and the values of  $-0.58 e$  for MgCuH<sub>3</sub> and  $-0.85 e$  for MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> are consistent with the electronegativity of metals and results reported in other works [49,50]. In addition, the Bader analysis indicates that electron transfer originates mainly from Mg atoms (Mg net charges are respectively  $1.59 e$  and  $0.80 e$  for MgCu and MgNi<sub>3</sub> hydrides) and that a large transfer for MgCuH<sub>3</sub> may be a reason for the large structure distortion.

In MgCuH<sub>3</sub>, five H atoms form a deformed square-based pyramid around the Mg atoms and Cu atoms are surrounded by four hydrogen atoms in a distorted tetrahedral environment, with the resulting polyhedra constituting of puckered sheets. Thus, the hydrogen atoms interact with copper as well as with magnesium, which leads to an overlap between hydrogen and metals orbitals, as indicated by the PDOS. The electronic structure shows a non-metallic character with a band gap of 2 eV. Compared to the DOS of the MgCu alloy, one can see clearly that this band gap results from the displacement of Mg-states to lower energy levels due to Mg-H interactions, and the down-shift of the Fermi level to the top of the copper *d*-band. The overall DOS appearance is comparable to the DOS found for the intermediate, but not the late 3d transition metal hydrides as described in the detailed study of

Smithson et al. [48]. Here, the destabilizing effect of hydrogen atoms on copper is counteracted by the partial substitution of Cu by Mg in the structure.

Moreover, the average ELF value between Mg or Cu and H is less than 0.3, which suggests the absence covalent bonding but the presence of ionic bonds. The latter is confirmed by the difference in the charge density and Bader charge analysis, as described previously.

In the MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> structure, hydrogen atoms are partially filling octahedral sites of the distorted Cs-Cl structure (Fig. 7). The PDOS shows a dominant interaction of hydrogen with magnesium at a new low-energy region, which leads, apart from this new region, to a similar DOS as the hydrogen-free MgNi<sub>3</sub>. The hydride then keeps a metallic character. The main interaction between Mg and H is also indicated by the ELF where electron localization around hydrogen are pointing preferentially towards Mg atoms. The large region where the ELF value is 0.5 in volume separating atoms clearly corresponds to an electron-gas-like pair probability, as expected within a metallic network. Finally, the significant  $0.85 e$  charge transfer to H and the weak contribution of structure conversion and lattice expansion steps complete the explanation of the difference of the enthalpy of absorption of the two considered hydrides. It is nonetheless important to emphasize that the

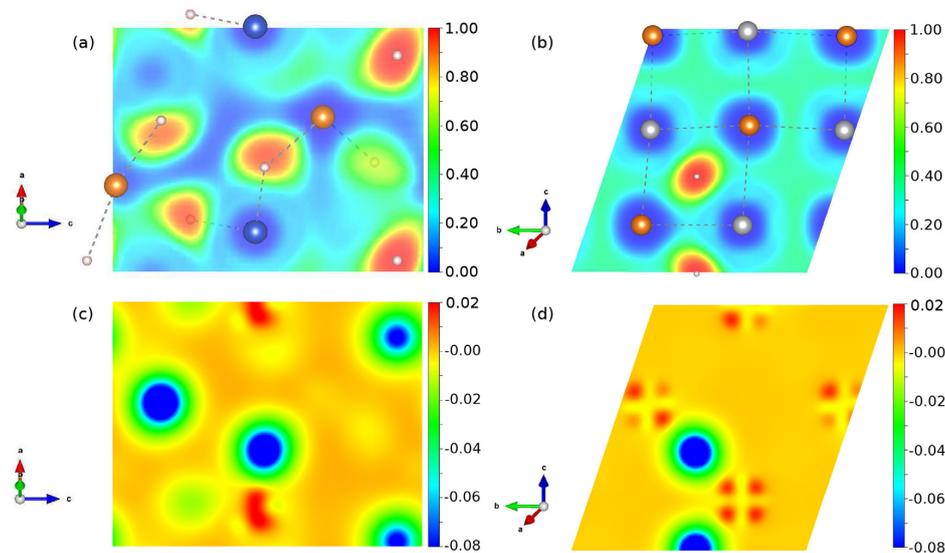


Fig. 6. Electron localization function (ELF) (a,b) isosurface and electron charge density transfer (c,d) on (010) plane for MgCuH<sub>3</sub> (left), on (101) for MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (right).

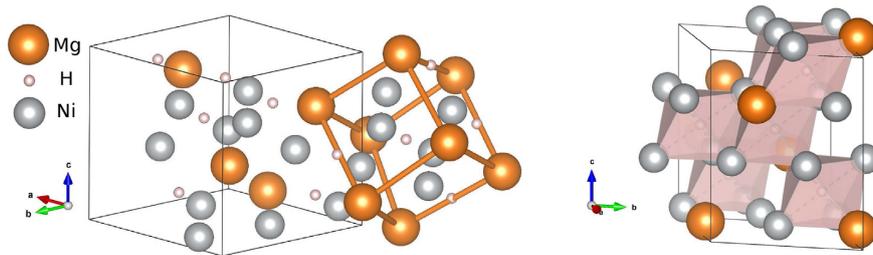


Fig. 7. Left: Trigonal unit cell of MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (in solid lines) and its distorted Cs-Cl type structure (in orange lines). Right: Representation of octahedra sites containing hydrogen atoms. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

enthalpy of formation of MgNi<sub>3</sub>H<sub>2</sub> is of the same magnitude as MgH<sub>2</sub> hydride. More generally, the calculated enthalpies for both studied hydrides make these last very interesting for hydrogen storage applications.

#### 4. Conclusions

We have performed a systematic study on the phases stability of the binary alloys of magnesium and a number of 3d-transition metals systems at ambient and high pressure, using the USPEX code with *ab initio* calculations. Novel structures were predicted for the systems Mg-Ni and Mg-Cu and the calculations indicate that the new predicted phases are dynamically and mechanically stable. Moreover, our investigation points out the existence of possible hydrides of MgNi<sub>3</sub> and MgCu. The results obtained are in agreement with the electronic study concerning their structure and relative stability. As expected, there is a stronger hybridization between hydrogen and magnesium atoms than hydrogen and transition metals. For the considered systems, hydrogen interactions have stabilizing effects. The presence of magnesium plays a crucial role on the stability of the hydride of MgCu. The impact is lower in MgNi<sub>3</sub> since the Ni – 3d states are not completely filled. The fundamental destabilizing factor in hydride formation remains the phase change and this step can be tailored by alloying different elements to form an appropriate host for hydrogen. In this context, finding the ground-state of hydride is an important point and genetic algorithms

represent an efficient approach.

Besides the limitations of evolutionary algorithms for structure investigations such as crystals with large unit cells or amorphous phases, it can be clearly seen that this approach is a powerful tool to screen the composition variations of binary alloys, as shown in the present study with respect to pressure modifications. At least, a stable composition range can be highlighted and give useful insights and trends as shown for the predicted Mg<sub>6</sub>Ni and Mg<sub>3</sub>Cu alloys. The found theoretical hydrides seem to reflect experimental expectations. That is the reason why the genetic algorithm approach should belong to every rigorous structural study since it allows tailoring exotic and non conventional structures, which are common, especially in compounds composed of highly heterogeneous atom combinations.

Results and outlooks presented here are encouraging and motivate for further studies on the design of hydrogen storage alloys.

#### Acknowledgment

The authors thank the Centre de Ressources Informatiques of the Université de Lille (CRI) for computational facilities. Furthermore, N.K. would like to thank the Fonds der Chemischen Industrie for a Liebig and a doctoral fellowship (Li 197/02).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.043>.

## References

- [1] A. Zulkapli, H. Ibrahim, A. Alias, Z. Azran, F. Basrawi, Review on the recent developments of photovoltaic thermal (PV/T) and proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) based hybrid system, MATEC Web of Conferences, 74 (2016), p. 00019.
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [3] K.-J. Jeon, H.R. Moon, A.M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan, J.J. Urban, Air-stable magnesium nanocomposite provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts, *Nat. Mater. Lett.* 10 (2011) 286–290.
- [4] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, Liquid organic hydrogen carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy, *Int. J. Hydrog. Energ.* 37 (2012) 18118–18132.
- [5] C. Wulf, P. Zapp, Assessment of system variations for hydrogen transport by liquid organic hydrogen carriers, *Int. J. Hydrog. Energ.* 43 (2018) 11884–11895.
- [6] N. Rusman, M. Dahari, A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (2016) 12108–12126.
- [7] M.S. Tortozza, T.D. Humphries, D.A. Sheppard, M. Paskevicius, M.R. Rowles, M.V. Sofianos, K.-F. Aguey-Zinsou, C.E. Buckley, Thermodynamics and performance of the Mg-H-F system for thermochemical energy storage applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 2274–2283.
- [8] D.A. Sheppard, C. Corgnale, B. Hardy, T. Motyka, R. Zidan, M. Paskevicius, C.E. Buckley, Hydriding characteristics of  $\text{MgH}_2$  with preliminary technical and cost evaluation of magnesium-based metal hydride materials for concentrating solar power thermal storage, *RSC Adv.* 4 (2014) 26552–26562.
- [9] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2220–2223.
- [10] J. Bobet, Study of Mg-M (M = Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying hydrogen sorption properties, *Int. J. Hydrogen Energ.* 25 (2000) 987–996.
- [11] C. Pistidda, N. Bergemann, J. Wurr, A. Rzeszutek, K. Mller, B. Hansen, S. Garroni, C. Horstmann, C. Milanese, A. Girella, O. Metz, K. Taube, T. Jensen, D. Thomas, H. Liermann, T. Klassen, M. Dornheim, Hydrogen storage systems from waste Mg alloys, *J. Power Sources* 270 (2014) 554–563.
- [12] R. Hardian, C. Pistidda, A.-L. Chaudhary, G. Capurso, G. Gizer, H. Cao, C. Milanese, A. Girella, A. Santoru, D. Yigit, H. Diering, K. Kainer, T. Klassen, M. Dornheim, Waste Mg-Al based alloys for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018) 16738–16748.
- [13] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254–2256.
- [14] J.L. Iturbe-García, B.E. López-Muñoz, R. Basurto, S. Milln, Hydrogen desorption process in  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  hydrides, *Revista Mexicana de Física* 52 (2006) 365–367.
- [15] J. Mao, D.H. Gregory, Recent advances in the use of sodium borohydride as a solid state hydrogen store, *Energies* 8 (2015) 430–453.
- [16] G. Liu, S. Xi, G. Ran, K. Zuo, P. Li, J. Zhou, A new phase  $\text{MgNi}_3$  synthesized by mechanical alloying, *J. Alloy. Comp.* 448 (2008) 206–209.
- [17] V. Yartov, V. Antonov, A. Beskrovnyy, J.-C. Crivello, R. Denys, V. Fedotov, M. Gupta, V. Kulakov, M. Kuzovnikov, M. Latroche, Y. Morozov, S. Shevrev, B. Tarasov, Hydrogen-assisted phase transition in a trihydride  $\text{MgNi}_2\text{H}_3$  synthesized at high  $\text{H}_2$  pressures: thermodynamics, crystallographic and electronic structures, *Acta Mater.* 82 (2015) 316–327.
- [18] H. Watanabe, Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, High pressure synthesis of novel compounds in Mg-TM systems (TM = Ti ~ Zn), *Mater. Trans.* 45 (2004) 1350–1354.
- [19] A.R. Oganov (Ed.), *Modern Methods of Crystal Structure Prediction: CRYSTAL - METHODS O-BK*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.
- [20] B. Zheng, Pressure-induced phase transition and electronic properties of  $\text{MgB}_2\text{C}_2$ , *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 195102.
- [21] X. Sun, Y. Lei, R. Zhou, B. Qu, D. Li, B. Zhang, X.C. Zeng, New phases of 3d-transition metal-cerium binary compounds: an extensive structural search, *RSC Adv.* 7 (2017) 40486–40498.
- [22] A.R. Oganov, C.W. Glass, Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: principles and applications, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 244704.
- [23] A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle, How evolutionary crystal structure prediction works and why, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 227–237.
- [24] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu, New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 1172–1182.
- [25] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [29] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758–1775.
- [30] A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Mater.* 108 (2015) 1–5.
- [31] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 084204.
- [32] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [33] P.W. Milonni, C. Eberlein, The quantum vacuum: an introduction to quantum electrodynamics, *Am. J. Phys.* 62 (1994) 1154.
- [34] H. Kohlmann, M. Vasseur, A. Sayede, G. Lefevre, J. Sander, S. Doyle, Crystal structure and hydrogenation properties of  $\text{Pd}_5\text{As}$ , *J. Alloy. Comp.* 664 (2016) 256–265.
- [35] S.V. Alapati, J. Karl Johnson, D.S. Sholl, Using first principles calculations to identify new destabilized metal hydride reactions for reversible hydrogen storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1438.
- [36] G. Kresse, Dissociation and sticking of  $\text{H}_2$  on the Ni(111), (100), and (110) substrate, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8295–8305.
- [37] J. Soubeyroux, D. Fruchart, A. Mikou, M. Pezat, B. Darriet, Etude structurale du système  $\text{Mg}_2\text{NiH}_2$  1 - La solution solide  $\text{Mg}_2\text{NiH}_x$  (x = 0, 30), *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 895–904.
- [38] S.F. Matar, A.F. Al Alam, N. Ouaini, Hydrogen Insertion Effects on the Electronic Structure of Equiatomic MgNi Traced by *Ab Initio* Calculations, (2013), p. 68.
- [39] S. Todorova, T. Spassov,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  formation in rapidly quenched amorphous MgNi alloys, *J. Alloy. Comp.* 469 (2009) 193–196.
- [40] H. Bärmighausen, Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry, *MATCH, Commun. Math. Comput. Chem.* 9 (1980) 139–175.
- [41] M. Weil, The phase transition of  $\text{Pb}_8\text{F}_{14}$ , *Monatshfte für Chemie - Chem. Mon.* 148 (2017) 183–189.
- [42] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and Crystallographic Computing Programs, (2006), p. 221.
- [43] U. Müller, Relating crystal structures by group subgroup relations, in: C.P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopsk, D.B. Litvin, M.G. Rossmann, E. Arnold, S.R. Hall, B. McMahon, H. Wondratschek, U. Müller (Eds.), *International Tables for Crystallography*, 2011, pp. 44–56.
- [44] M.A. Rahman, M.Z. Rahaman, M.A.R. Sarker, The structural, elastic, electronic and optical properties of MgCu under pressure: a first-principles study, *Int. J. Mod. Phys. B* 30 (2016) 1650199.
- [45] P. Mao, B. Yu, Z. Liu, F. Wang, Y. Ju, First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of AB2 type intermetallics in MgZnCaCu alloy, *J. Magnes. Alloy.* 1 (2013) 256–262.
- [46] B. Torres, M. Martínez-Lope, J. Alonso, D. Serafini, M. Fernández-Daz, R. Martínez-Coronado, Short communication: high-pressure synthesis and crystal structure of a novel  $\text{Mg}_3\text{CuH}_3$  ternary hydride, *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 15264–15268.
- [47] K. Miwa, A. Fukumoto, First-principles study on 3d transition-metal dihydrides, *Phys. Rev. B* 65 (2002).
- [48] H. Smithson, C.A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, G. Ceder, First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides, *Phys. Rev. B* 66 (2002).
- [49] S. Aboud, J. Wilcox, A density functional theory study of the charge state of hydrogen in metal hydrides, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10978–10985.
- [50] K. Batalovi, J. Radakovi, V. Koteski, M. Savi, Density functional theory guide to structure and thermodynamics of metal hydrides. Case study of (Ti, Zr, Hf)Ni intermetallic compounds, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 13029–13038.

# Supporting Information: Hydrogen storage in MgX ( $X =$ Ba, Co, Cu, Ni, Ti, V) systems - is there still news?

Gauthier Lefevre<sup>a</sup>, Sébastien Saitzek<sup>a</sup>, Rachel Desfeux<sup>a</sup>, Nathalie Kunkel<sup>b</sup>,  
Adlane Sayede<sup>a,\*</sup>,

<sup>a</sup>*UCCS-UMR CNRS 8181, Université d'Artois, Faculté de Sciences Jean Perrin, Rue Jean  
Souvraz, 62300 Lens, France*

<sup>b</sup>*Chair for Inorganic Chemistry with Focus on Novel Materials, Department Chemistry,  
Technical University of Munich, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching*

---

## 1. Methodology

### 1.1. USPEX evolutionary algorithm

USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) is a method developed by the Oganov laboratory since 2004. This code is an efficient crystal structure predictor based, on the one hand, an algorithm inspired by Darwin's evolution: a fully random population of structures evolves by coupling, natural selection of the fittest and mutations. On the other hand, relaxation (shape, volume, atomic positions) and stability of each structure are done by quantum-mechanical methods (DFT level interfaced with VASP), thus insuring reliable results. The Evolutionary Algorithm (EA) permits the prediction of stable and metastable structures knowing only the chemical composition, for example 1 Mg – 3 Ni. Furthermore, the Variable Composition Evolutionary Algorithm (VC-EA) is a simultaneous search for stable compositions and structures, i.e. prediction of (meta)stable compounds in a binary or ternary phase diagram. This VC-EA is used to search ground-state structures in the MgX ( $X =$  Ba, Co, Cu, Ni, Ti, V) phase diagrams at 0 and 0 GPa, all at zero kelvin. The initial population, here 150 structures, were randomly produced using space group sampled over different configurations. The next generations were obtained by applying variation operators (heredity, mutation and transmutation): 40 % of each new generation was obtained from heredity, 20 % produced randomly by space groups, and 40 % from mutation. The heredity is the combination of crystal slices obtained from random directions (with randomly shifted atomic positions) of two parents lattices (structures from

---

\*Corresponding author

*Email address:* `adlane.sayede@univ-artois.fr` (Adlane Sayede)

the previous generation). Mutations can be done by applying a symmetric strain matrix on the lattice (lattice mutation), by large atomic displacements along the eigenvectors of the softest phonon modes (soft mutation) and by the transformation of randomly chosen atoms into another chemical species present in the system (transmutation, this operation is possible only for systems with different types of atoms). Selection of fittest structures is based on the computed free enthalpie derived from VASP calculations. In addition, the code has implemented an automatic modulation of these variation operators, which allows an evolution of this operators ratios depending on their retained structures. Enabling this automatic parameters control speeds up the ground-state convergence by up to 2 times.

For hydrides prediction, a fixed-composition EA is employed to locate the lowest structure for the given  $\text{MgCuH}_2$  and  $\text{MgNi}_3\text{H}_2$  compositions. Each USPEX job is run at least twice to ensure the convergence to a global minimum.

### 1.2. Phonon and Zero Point Energy (ZPE) calculations

In this work, phonon calculations were done using the open source package Phonopy (<https://atztogo.github.io/phonopy/>). Force constants were calculated in real space using the density functional perturbation theory (DFPT) implemented in the VASP code. Perfect supercell structures are created from a unit cell fully considering crystal symmetry. At least, a  $2 \times 2 \times 2$  supercell is used. For calculations of thermal properties (ZPE in our case), a mesh sampling of 48 points in each axis was used.

## 2. predicted convex hulls at 0 and 0 GPa

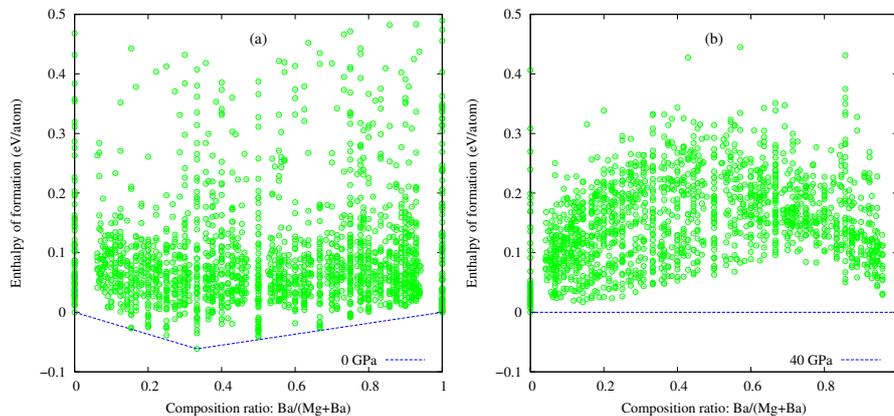


Figure S1: Stability of predicted structures in the Mg–Ba system with respect to pressure

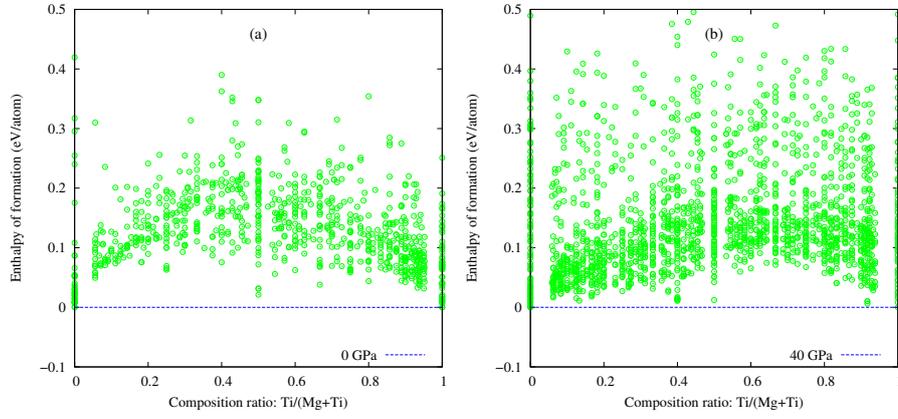


Figure S2: Stability of predicted structures in the Mg–Ti system with respect to pressure

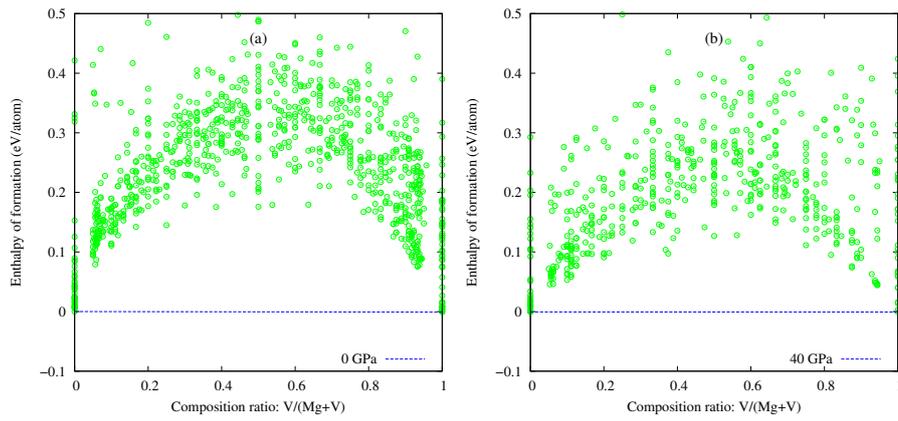


Figure S3: Stability of predicted structures in the Mg–V system with respect to pressure

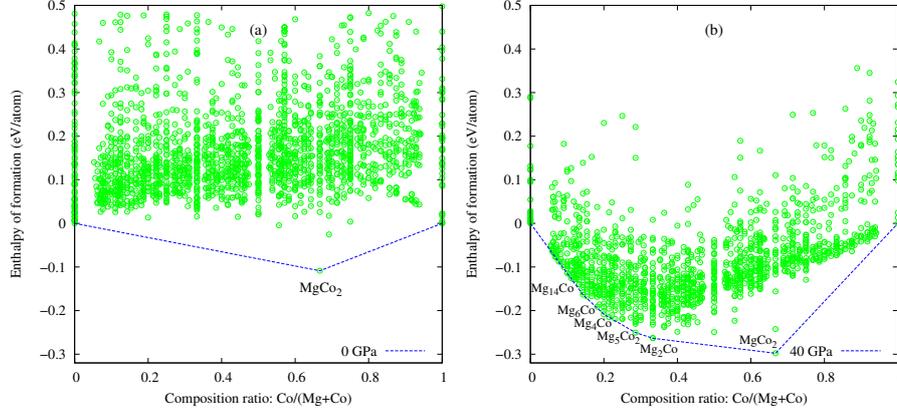


Figure S4: Stability of predicted structures in the Mg–Co system with respect to pressure

### 3. Physical properties calculations

#### 3.1. Elastic properties

For the calculations of elastic moduli using the strain-stress relationship of the VASP code, a careful attention has been paid to convergence criteria. The elastic tensor is determined by performing six finite distortions of the lattice and deriving the elastic constants. It's well known that GGA overestimates the lattice constants and underestimates the elastic constants. It has also been reported that for a right convergence of elastic moduli, an important basis set as well as a fine reciprocal space mapping are advisable.

The calculated bulk and shear moduli are from the Voigt-Reuss-Hill approximations [1, 2, 3]. And the formulas of elastic moduli and mechanical stability criteria for the considered crystal systems, according to Voigt and Reuss, are from [4]. The arithmetic average of Voigt and Reuss bounds is termed as the Voigt-Reuss-Hill approximations :  $M_H = \frac{1}{2}(M_R + M_V)$ ,  $M = B, G$ . And Poisson's ratio is obtained by the following formula:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (1)$$

An example of convergence tests of elastic moduli, for MgCu, are shown in fig.S5. Investigations clearly indicate that at least 200  $k$ -points in the irreducible first Brillouin zone and a cutoff energy set as 700 eV are requisite. These severe criteria explain discrepancies observed with other studies [5, 6].

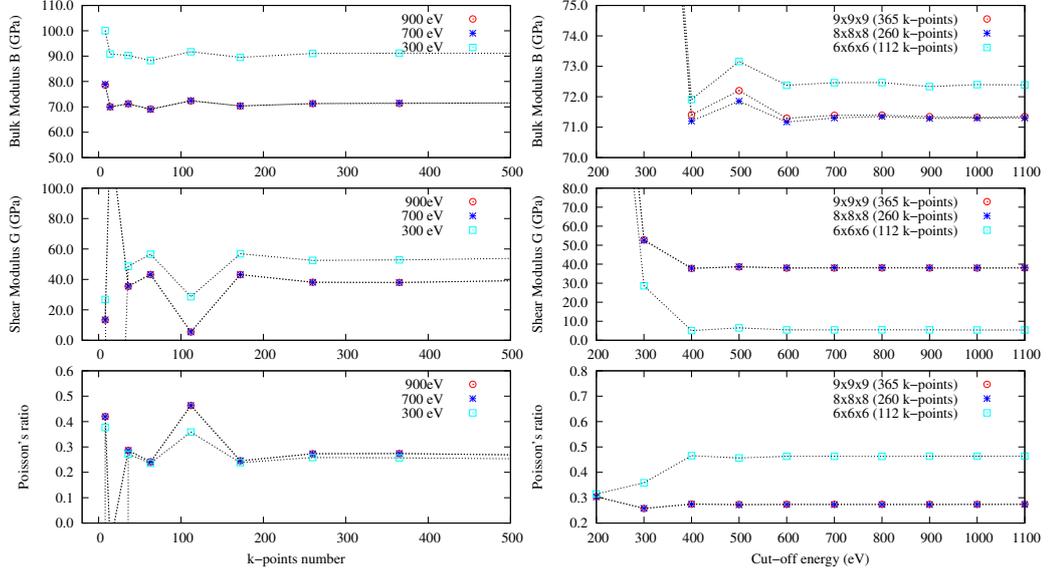


Figure S5: Convergence tests of elastic moduli for the MgCu structure

### 3.2. Structural parameters

Table 1: Structural parameters of predicted compounds in the Mg–Ni system at 0 GPa

Structure and Space group	Formula unit Z	Lattice parameters	Atomic coordinates (Å)	Bond length (Å)		
				Mg-Mg	Mg-Ni	Ni-Ni
Mg <sub>2</sub> Ni <i>P6<sub>2</sub>22</i> (180)	2	$a = 5.20(5.205[7])\text{Å}$ $b = 13.18(13.236[7])\text{Å}$	Mg(0.83563 0.67126 0.00000)	3.03	2.69	2.61
			Mg(0.50000 0.00000 0.88404)			
			Ni(0.00000 0.00000 0.50000)			
			Ni(0.50000 0.00000 0.50000)			
MgNi <sub>2</sub> <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (194)	4	$a = 4.81(4.826[8])\text{Å}$ $b = 15.80(15.832[8])\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.40686)	2.95	2.83	2.44
			Mg(0.33333 0.66667 0.15586)			
			Ni(0.50000 0.00000 0.00000)			
			Ni(0.83551 0.67102 0.25000)			
MgNi <sub>3</sub> (metastable) <i>P4m2</i> (115)	3	$a = 4.75\text{Å}$ $b = 6.74\text{Å}$	Mg(0.00000 0.50000 0.23488)	2.98	2.91	2.40
			Mg(0.50000 0.50000 0.50000)			
			Ni(0.24764 0.00000 0.37226)			
			Ni(0.75199 0.50000 0.87619)			
			Ni(0.00000 0.00000 0.00000)			

Table 2: Structural parameters of predicted compounds in the Mg–Ni system at 40 GPa

Structure and Space group	Formula unit Z	Lattice parameters	Atomic coordinates (Å)	Bond length (Å)		
				Mg-Mg	Mg-Ni	Ni-Ni
Mg <sub>6</sub> Ni $P\bar{1}(2)$	3	$a = 4.95\text{Å}$ $b = 4.96\text{Å}$ $c = 7.76\text{Å}$ $\alpha = 80.1^\circ$ $\beta = 86.9^\circ$ $\gamma = 84.8^\circ$	Mg(0.76145 0.52878 0.75346)	2.68	2.52	3.06
			Mg(0.23855 0.47122 0.24654)			
			Mg(0.11052 0.20353 0.54939)			
			Mg(0.88948 0.79647 0.45061)			
			Mg(0.17299 0.32500 0.90639)			
			Mg(0.82701 0.67500 0.09361)			
			Mg(0.31277 0.64961 0.61809)			
			Mg(0.68723 0.35039 0.38191)			
			Mg(0.35728 0.79528 0.96773)			
			Mg(0.64272 0.20472 0.03227)			
			Mg(0.44102 0.92098 0.31359)			
			Mg(0.55898 0.07902 0.68641)			
			Ni(0.96697 0.93213 0.81544)			
			Ni(0.03303 0.06787 0.18456)			
			Mg(0.62048 0.51185 0.19755)			
Mg(0.28562 0.25000 0.07565)						
Mg(0.47829 0.25000 0.49821)						
Mg <sub>4</sub> Ni $P2_1/m(11)$	3	$a = 4.93\text{Å}$ $b = 8.34\text{Å}$ $c = 6.41\text{Å}$ $\beta = 101.2^\circ$	Mg(0.18609 -0.00896 0.37906)	3.01	2.52	
			Mg(0.74470 0.25000 -0.09795)			
			Mg(0.89718 0.25000 0.30881)			
Mg <sub>2</sub> Ni $I4/mmm(139)$	2	$a = 2.87\text{Å}$ $c = 8.77\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.84806)	2.67	2.43	
			Ni(0.00000 0.00000 0.50000)			
MgNi $P4/mmm(123)$	1	$a = 2.72(2.99[9])\text{Å}$ $c = 2.97(3.13[9])\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.50000)	2.72 (2.99[9])	2.43 (2.63[9])	2.72 (2.99[9])
			Ni(0.50000 0.50000 0.00000)			
MgNi <sub>2</sub> $P6_3mmc(194)$	4	$a = 4.50\text{Å}$ $c = 14.78\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.40711)	2.77	2.65	2.27
			Mg(0.33333 0.66667 0.15580)			
			Ni(0.50000 0.00000 0.00000)			
			Ni(0.83678 0.67356 0.25000)			
			Ni(0.33333 0.66667 0.87452)			
MgNi <sub>3</sub> $Pm\bar{3}m(221)$	1	$a = 3.72(3.7163[8])\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.40711)		2.43	2.43
			Mg(0.33333 0.66667 0.15580)			
			Ni(0.50000 0.00000 0.00000)			
			Ni(0.83678 0.67356 0.25000)			
			Ni(0.33333 0.66667 0.87452)			
MgNi <sub>5</sub> $Cmmm(65)$	2	$a = 3.40\text{Å}$ $b = 10.24\text{Å}$ $c = 3.38\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.50000)	2.44	2.44	
			Ni(0.00000 0.17070 0.00000)			
			Ni(0.00000 0.66967 0.50000)			
			Ni(0.50000 0.00000 0.00000)			
MgNi <sub>7</sub> $Cmcm(63)$	2	$a = 4.78\text{Å}$ $b = 13.56\text{Å}$ $c = 4.78\text{Å}$	Mg(0.00000 0.62397 0.25000)		2.41	2.40
			Ni(0.00000 0.87356 0.25000)			
			Ni(0.25000 0.25000 0.00000)			
			Ni(0.24234 0.00000 0.00000)			
			Ni(0.00000 0.12709 0.25000)			
MgNi <sub>11</sub> $C2/m(12)$	1	$a = 8.25\text{Å}$ $b = 4.77\text{Å}$ $c = 7.16\text{Å}$ $\beta = 125.1^\circ$	Mg(0.00000 0.00000 0.00000)		2.42	2.39
			Ni(0.16824 0.00000 0.66999)			
			Ni(0.33499 0.00000 0.33321)			
			Ni(0.25000 0.25000 0.00000)			
			Ni(0.58460 0.24805 0.33811)			
Ni(0.00000 0.50000 0.00000)						

Table 3: Structural parameters of predicted compounds in the Mg–Cu system at 0 GPa

Structure and Space group	Formula unit Z	Lattice parameters	Atomic coordinates (Å)	Bond length (Å)		
				Mg-Mg	Mg-Cu	Cu-Cu
Mg <sub>2</sub> Cu <i>Fddd</i> (70)	4	$a = 18.37(18.328[10])\text{Å}$ $b = 5.27(5.275[10])\text{Å}$ $c = 9.03(9.044[10])\text{Å}$	Cu(0.25170 0.12500 0.12500) Mg(0.70847 0.12500 0.12500) Mg(0.12500 0.12500 0.29116)	3.03 3.034[10]	2.74 2.740[10]	2.61 2.618[10]
MgCu <sub>2</sub> <i>Fd3m</i> (227)	8	$a = 7.05(7.082[11])\text{Å}$	Cu(0.00000 0.00000 0.00000) Mg(0.37500 0.37500 0.37500)	3.06	2.93 2.936[11]	2.50 2.504[11]

Table 4: Structural parameters of predicted compounds in the Mg–Cu system at 40 GPa

Structure and Space group	Formula unit Z	Lattice parameters	Atomic coordinates (Å)	Bond length (Å)		
				Mg-Mg	Mg-Cu	Cu-Cu
Mg <sub>3</sub> Cu <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (194)	2	$a = 5.30\text{Å}$ $c = 4.25\text{Å}$	Cu(0.33333 0.66667 0.25000) Mg(0.82881 0.65761 0.25000)	2.73	2.66	
Mg <sub>2</sub> Cu <i>I4/mmm</i> (139)	2	$a = 2.95\text{Å}$ $c = 8.64\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.50000) Cu(0.00000 0.00000 0.84535)	2.68	2.48	
MgCu <i>Pm3m</i> (221)	1	$a = 2.85(3.159[12])\text{Å}$	Mg(0.00000 0.00000 0.00000) Cu(0.50000 0.50000 0.50000)		2.47 2.736[12]	
MgCu <sub>3</sub> <i>I4/mmm</i> (139)	2	$a = 3.49\text{Å}$ $c = 7.03\text{Å}$	Cu(0.00000 0.50000 0.25000) Cu(0.00000 0.00000 0.00000) Mg(0.00000 0.00000 0.50000)		2.48	2.48

Table 5: Structural parameters of predicted hydrides at 0 GPa

Structure and Space group	Formula unit Z	Lattice parameters	Atomic coordinates (Å)	Bond length (Å)				
				Mg-Mg	Mg-TM	TM-TM	Mg-H	TM-H
MgNi <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <i>P3<sub>1</sub>21</i> (152)	3	$a = 5.30\text{Å}$ $c = 6.47\text{Å}$	Ni(0.84908 0.00000 0.83333) Ni(0.15924 0.66751 0.50557) H(0.82966 0.00000 0.33333) H(0.33678 0.00000 0.33333) Mg(0.37064 0.00000 0.83333)	3.61	2.58	2.58	2.01	1.80
MgCuH <sub>3</sub> <i>P3<sub>2</sub></i> (145)	3	$a = 4.92\text{Å}$ $c = 7.41\text{Å}$	Cu(0.01507 0.85114 0.45905) H(0.87865 0.86677 0.25043) H(0.09726 0.45564 0.17683) H(0.73557 0.24962 0.82257) Mg(0.85628 0.55506 0.01089)	3.04		2.81	1.93	1.62

## References

- [1] W. Voigt, Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluß der kristalloptik), B.G. Teubner [J.W. Edwards, 1946. OCLC: 23322264.
- [2] A. Reuss, Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle . 9 (1929) 49–58.

- [3] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate 65 (1952) 349–354.
- [4] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard ir n 2 and ir n 3 from first principles 76 (2007).
- [5] P. Mao, B. Yu, Z. Liu, F. Wang, Y. Ju, First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of AB<sub>2</sub> type intermetallics in Mg–Zn–Ca–Cu alloy, *Journal of Magnesium and Alloys* 1 (2013) 256–262.
- [6] M. A. Rahman, M. Z. Rahaman, M. A. R. Sarker, The structural, elastic, electronic and optical properties of MgCu under pressure: A first-principles study, *International Journal of Modern Physics B* 30 (2016) 1650199.
- [7] J. Soubeyroux, D. Fruchart, A. Mikou, M. Pezat, B. Darriet, Etude structurale du systeme Mg<sub>2</sub>NiH<sub>2</sub> I - La solution solide Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> (x=0, 30), *Materials Research Bulletin* 19 (1984) 895–904.
- [8] V. Yartys, V. Antonov, A. Beskrovnyy, J.-C. Crivello, R. Denys, V. Fedotov, M. Gupta, V. Kulakov, M. Kuzovnikov, M. Latroche, Y. Morozov, S. Sheverev, B. Tarasov, Hydrogen-assisted phase transition in a trihydride MgNi<sub>2</sub>H<sub>3</sub> synthesized at high H<sub>2</sub> pressures: Thermodynamics, crystallographic and electronic structures, *Acta Materialia* 82 (2015) 316–327.
- [9] S. F. Matar, A. F. Al Alam, N. Ouaini, Hydrogen insertion effects on the electronic structure of equiatomic MgNi traced by ab initio calculations 68 (2013).
- [10] F. Gingl, P. Selvam, K. Yvon, Structure refinement of mg2cu and a comparison of the mg2cu, mg2ni and al2cu structure types 49 (1993) 201–203.
- [11] S. De Negri, P. Solokha, A. Saccone, V. Pavlyuk, The y–cu–mg system in the 0–66.7at.% cu concentration range: The isothermal section at 400°C 17 (2009) 614–621.
- [12] Q. Wang, J. H. Li, B. X. Liu, Computation assisted design of favored composition for ternary mg–cu–y metallic glass formation 17 (2015) 14879–14889.

# Sommaire

<b>Résumé</b>	<b>xiii</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xv</b>
<b>Table des matières</b>	<b>xix</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>15</b>
<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>1 Modélisation en chimie quantique</b>	<b>37</b>
<b>2 Couches minces</b>	<b>59</b>
<b>II Techniques numériques et expérimentales</b>	<b>75</b>
<b>3 Algorithme évolutionniste et méthodes d'exploitation</b>	<b>77</b>
<b>4 Techniques expérimentales</b>	<b>93</b>
<b>III Présentation et exploitation des résultats</b>	<b>111</b>
<b>5 Résultats théoriques et interprétation</b>	<b>113</b>
<b>6 Élaboration et caractérisation des couches minces</b>	<b>149</b>
<b>Discussion et conclusion générale</b>	<b>189</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>193</b>
<b>Production scientifique</b>	<b>203</b>

<b>A</b>	<b>205</b>
<b>Sommaire</b>	<b>221</b>



### Résumé

Le stockage d'hydrogène est sans doute "le" dernier verrou au développement à grande échelle des piles à combustible. Utiliser l'hydrogène (gaz non nocif, non polluant et potentiellement issu de l'eau) comme vecteur énergétique représente la prochaine révolution technologique, écologique et qui signera peut-être la fin des problèmes environnementaux en terme d'énergie.

L'hydrogène est fortement explosif et le stockage à l'état solide, sous forme d'hydrures métalliques, représente une solution à ce problème mais au détriment de la quantité d'hydrogène stockée et entraîne des conditions de libération du gaz dures. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène avec des propriétés physico-chimiques nouvelles est souhaitable. Cette thèse s'inscrit donc dans cette démarche d'investigation. Le but de ce travail exploratoire est double : d'une part mettre en œuvre et utiliser des techniques de recherche structurale théorique pour explorer toutes les possibilités qu'offrent les alliages métalliques ; ensuite réaliser la synthèse de couches minces de métaux et d'alliages à base de magnésium au moyen de l'ablation laser pulsé.

L'étude théorique menée au cours de cette thèse a permis de montrer l'impact des contraintes de pression sur la formation et la stabilité d'alliages dans de nombreux systèmes métalliques binaires. De nouvelles structures intéressantes, notamment dans les systèmes binaires magnésium-nickel, magnésium-cuivre ont été découvertes et des pistes sur l'hydrogénation possible de nouvelles structures ont également été présentées. D'autre part, l'ablation laser pulsé pour la synthèse de couches minces métalliques a permis de parvenir à des morphologies singulières sur des films de magnésium et de mélange magnésium-nickel avec un caractère amorphe/polycristallin, ouvrant ainsi à des perspectives dans la conception de ces nouveaux matériaux pour le stockage d'hydrogène. De plus, des films de nickel épitaxiés avec des surfaces nanostructurées totalement inédites ont également été réalisés et étendent les perspectives dans des domaines actuels de la nanotechnologie.

**Mots clés :** modélisation *ab initio*, dft, recherche structurale, couches minces, ablation laser pulsé, alliages riche en magnésium, stockage d'hydrogène

---

**Abstract**

Hydrogen storage is probably the last lock facing the large expand of fuel cells system. Hydrogen is a non-harmful, non-polluting and (potentially) water-based gas that can be used as an energy vector. It could trigger the next technological and green revolution, marking the end of environmental concerns related to energy.

The double-edged characteristics of hydrogen makes it extremely attractive and very unsafe at the same time. Solid state storage can be seen as a solution in spite of a moderate hydrogen uptake and a poor desorption process. In this context, research of new materials for hydrogen storage with enhanced physico-chemical properties is desirable and represent the aim of this work. This thesis is an investigation study. On the one hand, with the help of efficient theoretical structural prediction methods, an exploration of the infinite possibilities offered by metal alloys has been performed. On the other hand, pulsed laser deposition of metal thin films has been implemented.

The present theoretical study has highlighted the influence of external strains on stability and emergence of alloys in numerous binary magnesium-based systems. Novel and interesting structures, in Mg–Ni and Mg-Cu particularly, have been discovered. In addition, a search for potential hydrides was carried out. Informations obtained are encouraging the use of similar prediction schemes in order to identify new systems for hydrogen storage applications. From metallic thin films made by pulsed laser ablation, singular morphologies for magnesium and magnesium-nickel films with amorphous/polycrystalline characteristics and have been achieved, opening new insights for designing novel materials. In addition, relaxed epitaxial growth of nickel thin films has been successfully performed and extend outlooks to the attractive field of nanotechnology.

**Keywords:** *ab initio* study, dft, structural prediction, thin films, pulsed laser deposition, magnesium-rich alloys, hydrogen storage

---