



Simulation de systèmes hétérogènes à base d'oxydes à l'aide de modèles atomiques empiriques à charges variables. Application à TiO₂ et ZrO₂.

Abdelmalek Hallil

► **To cite this version:**

Abdelmalek Hallil. Simulation de systèmes hétérogènes à base d'oxydes à l'aide de modèles atomiques empiriques à charges variables. Application à TiO₂ et ZrO₂. . Matériaux. Université Paris-Sud XI, 2007. Français. <NNT : 2007PA112307>. <tel-01383867>

HAL Id: tel-01383867

<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01383867>

Submitted on 19 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 8922

THÈSE de DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud XI

par

M. Abdelmalek HALLIL

Discipline : Physico-Chimie des Matériaux

Sujet de thèse :

**Simulation de systèmes hétérogènes à
base d'oxydes à l'aide de modèles
atomiques empiriques à charges variables.
Application à TiO_2 et ZrO_2 .**

Thèse soutenue publiquement le 18 décembre 2007 devant les membres du jury :

M. Gérard BOUREAU
M. Jean-Paul CROCOMBETTE
M. Mathieu FÈVRE
M. Jacek GONIAKOWSKI
M. Philippe LECOEUR (Président du jury)
M. Robert TÈTOT (Directeur de thèse)

Rapporteur
Examineur
Examineur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre (LEMHE) faisant partie de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), à l'Université Paris Sud XI. Je tiens à exprimer dans un premier temps ma sincère gratitude à MM. Marc Condat et Robert Tétot, directeurs successifs du laboratoire, de m'avoir bien accueilli au sein de leur unité de recherche, et grâce auxquels le déroulement de ce travail s'est effectué dans de bonnes conditions.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance aux membres du jury de ma soutenance de thèse qui m'ont fait l'honneur et le plaisir de juger mon travail. Je suis ravi que M. Philippe Lecoer ait accepté la qualité de président de jury. Je suis particulièrement honoré que MM. Gérard Boureau et Jacek Goniakowski aient accepté la tâche d'être rapporteurs de ce manuscrit, et suis sincèrement touché par l'enthousiasme et l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail de thèse. Je remercie vivement MM. Jean-Paul Crocombette et Mathieu Fèvre, examinateurs, pour le vif intérêt qu'ils ont porté à mon travail en participant à mon jury.

Je tiens à adresser ma reconnaissance et ma gratitude, ainsi, que mes sincères remerciements à M. Robert Tétot pour m'avoir accordé sa confiance et avoir assuré la direction de cette thèse de doctorat. Je lui suis infiniment reconnaissant pour la qualité et la convivialité de son encadrement au cours de ces années de thèse, pour les précieux enseignements et conseils qu'il m'a apportés, et pour le rôle moteur qu'il a tenu dans l'avancement et l'aboutissement de ce travail. A cette occasion, je salue son charisme, sa bonne volonté, sa rigueur, son dynamisme, son savoir...et son perfectionnisme, dont j'ai su profiter pendant ces années de thèse. Merci aussi d'avoir fortement contribué à une ambiance de travail spéciale, sympathique et agréable avec plein d'humour, tant sur le plan humain que sur le plan professionnel.

Je souhaite, également, remercier chaleureusement Mme. Fabienne Berthier, Mlle. Isabelle Braems et M. Jérôme Creuze pour le suivi particulier qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail, pour leurs remarques pertinentes et conseils qu'ils m'ont apportés, et pour toutes les précieuses discussions scientifiques qu'on a eues et qui m'ont été très bénéfiques durant cette période de thèse.

Je tiens à remercier encore tous ces chercheurs pour leur esprit de collaboration et d'orientation scientifique dont je cite Mme. Claudine Noguera et M. Bernard Legrand.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres du LEMHE, permanents et non-permanents, y compris ceux qui ne sont plus là, pour leurs qualités humaines et scientifiques, et avec lesquels j'ai partagé à divers titres des moments chaleureux et inoubliables. Le LEMHE, on l'aime... !

Enfin, je voudrais remercier chaleureusement toutes celles et tous ceux dont l'amitié d'aujourd'hui m'a été un soutien et encouragement incommensurables, durant les différentes étapes de mon aventure en tant que doctorant.

Je dédie ce travail en premier lieu à mes parents, à mes sœurs, à mes frères et à toute la famille. Je tiens à les remercier du fond du cœur pour le soutien et l'amour qu'ils m'ont toujours apportés, et dont j'espère aujourd'hui me montrer digne et reconnaissant en leur renouvelant mon amour et en couronnant ces longues années d'études par l'obtention du titre de docteur.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration de modèles semi-empiriques fiables permettant la simulation à l'échelle atomique de systèmes hétérogènes à base d'oxydes. Nous avons choisi les oxydes TiO_2 et ZrO_2 comme principaux objets d'étude. Après analyse, nous avons conclu que les modèles classiques ioniques, à charges fixes, basés sur la description de Born et abondamment utilisés dans la littérature, sont inadaptes, principalement du fait qu'ils surestiment largement l'énergie électrostatique. Nous avons donc travaillé à partir de modèles à charges variables basés sur le principe d'égalisation de l'électronégativité des diverses espèces chimiques. Ces modèles permettent aux charges ioniques de s'adapter à leur environnement et de prendre en compte de façon correcte la partie covalente de l'énergie de cohésion. Nous avons amplement amélioré les modèles existants en adaptant les potentiels courte portée de façon à rendre compte le mieux possible de la véritable nature de la liaison chimique dans les oxydes, liée à la structure électronique. En particulier, nous proposons une forme analytique originale, inspirée du modèle quantique du réseau alterné, couplant les deux caractères ionique et covalent de la liaison métal-oxygène. Ce modèle décrit bien les polymorphes de TiO_2 (rutile, anatase, brookite) et de ZrO_2 (cubique, quadratique, monoclinique). De plus, ce qui est tout à fait nouveau, des résultats très satisfaisants, par comparaison aux résultats expérimentaux ou aux calculs *ab initio*, ont été obtenus concernant les surfaces, ainsi que les propriétés liées à la lacune d'oxygène en volume et près de la surface (110) du rutile.

Mots-clés : TiO_2 , ZrO_2 , modèle à charge variable, équilibrage de charges, énergie de cohésion, défauts (lacunes, surfaces, et interfaces), simulation à l'échelle atomique, potentiels de paire et N-corps, oxydes.

Abstract

The aim of our work is to derive reliable semi-empirical models able to simulate heterogeneous oxide-based systems at atomic scale. The TiO_2 and ZrO_2 systems have been chosen as working examples. In a first step, energetic analysis showed that pure ionic models with fixed charges that are widely encountered in the literature are irrelevant to describe oxides, as they largely overestimate the electrostatic energy. We have then used variable-charge models that are derived from the electronegativity equalization principle. These models allow the ionic charges to dynamically adapt themselves to their structural or chemical environment, and also to evaluate the covalent part of the cohesive energy correctly. We strongly improved the existing models by modifying short-range potentials in order to describe the real nature of chemical bonding in oxides that is related to their electronic structure, as well as possible. In particular, taking advantage of the quantum alternating-lattice model, we derived an analytical expression that links the covalent and the ionic characters of the metal-oxygen bond. This model describes the three polymorphs of TiO_2 (rutile, anatase, brookite) and ZrO_2 (cubic, quadratic, monoclinic) correctly. Moreover, we obtained new results both for TiO_2 surfaces and oxygen vacancy in bulk and near the (110) surface of rutile, that are in a very satisfactory agreement with experimental results and *ab initio* calculations.

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	5
------------------------------------	---

Chapitre I: Choix de TiO₂ pour la validation d'un modèle énergétique pour les oxydes

I-1. Introduction	9
I-2. Stabilité thermodynamique des polymorphes de TiO ₂	10
I-3. Structures cristallines des polymorphes de TiO ₂	11
I-3-1. Le rutile	11
I-3-2. L'anatase	13
I-3-3. La brookite	16
I-4. Les surfaces denses du rutile.....	17
I-4-1. Généralités sur la structure des surfaces d'oxydes.....	17
I-4-2. La surface (110) du rutile	17
I-4-3. La surface (100) du rutile	18
I-4-4. La surface (001) du rutile	19
I-5. Quelques aspects de structure électronique des oxydes	20
I-6. Formation et cohésion de TiO ₂ solide parfait et formation d'une lacune d'oxygène dans le rutile	25
I-6-1. Enthalpies de formation et de cohésion du cristal parfait	25
I-6-2. Enthalpie de formation d'une lacune d'oxygène dans TiO ₂	26
I-6-3. Ionisation et énergie réticulaire	27
Bibliographie du chapitre I	29

Chapitre II: Modèles ioniques

II-1. Introduction	31
II-2. Modèle classique de Born	31
II-2-1. Energie de Madelung	32
II-2-2. Energie à courte portée	33
II-3. Modèle ionique à charges partielles	40
II-3-1. Le modèle de Matsui et Akaogi	40
II-3-2. Analyse énergétique du modèle MA	41
II-3-2-1. Energie électrostatique	41
II-3-2-2. Energie à courte portée	43
II-4. Conclusions sur les modèles ioniques	44
Bibliographie du chapitre II	46

Chapitre III: Modèles à charges variables (QEq)

III-1. Introduction	47
III-2. Formalisme d'équilibre de charges QEq	48
III-2-1. Energie atomique en fonction de la charge	48
III-2-2. Energie électrostatique	49
III-2-3. Equilibre de charges	50
III-2-3-1. Cristal parfait de type MA (halogénure alcalin, monoxyde...)	51
III-2-3-2. Dioxyde MO ₂ parfait	52
III-2-3-3. Situation hétérogène	52
III-2-3-4. Traitement local autour d'un défaut	53
III-3. Modèles à charges variables existants	54
III-3-1. Le modèle MS-Q (Morse Strech-QEq model)	54
III-3-2. Autres modèles à charges variables	61
III-3-2-1. Modèle utilisant des potentiels courte portée de paires	61
III-3-2-2. Modèle utilisant des potentiels courte portée à <i>N</i> -corps	63
III-4. Conclusion du chapitre III	64
Bibliographie du chapitre III	66

Chapitre IV: Améliorations du modèle MS-Q :

- Le modèle MB-Q (interactions de paires)
- Le modèle SMB-Q (interactions à *N*-corps)

IV-1. Introduction	67
IV-2. Le modèle MB-Q (Morse + Buckingham + QEq)	68
IV-3. Le modèle SMB-Q (Second Moment + Buckingham + QEq).....	73
IV-3-1. Première version	73
IV-3-2. Seconde version	78
IV-3-2-1. Propriétés de volume du rutile	78
IV-3-2-2. La lacune d'oxygène	80
IV-3-2-3. Les surfaces du rutile	82
IV-4. Etude de la zirconne à l'aide du modèle SMB-Q.....	84
IV-4-1. Introduction.....	84
IV-4-2. Structures de la zirconne ZrO ₂ à pression ordinaire.....	85
IV-4-2-1. La zirconne cubique	85
IV-4-2-2. La zirconne quadratique	86
IV-4-2-3. La zirconne monoclinique	86
IV-4-2-4. Stabilité thermodynamique relative des différentes phases de la zirconne	87
IV-4-3. Application du modèle SMB-Q à la zirconne.....	88
IV-4-3-1. Paramètres QEq	88
IV-4-3-2. Ajustements des paramètres du modèle SMB-Q	89

IV-5. Etude du dépôt de Ti sur TiO₂(110) à l'aide du modèle SMB-Q	93
IV-5-1. Introduction	93
IV-5-2. Adsorbat de Ti sur TiO₂(110)	93
IV-5-2-1. Adsorption sur un site A.....	95
IV-5-2-2. Adsorption sur un site B.....	96
IV-5-2-3. Energies et stabilité relative des sites A et B.....	98
IV-5-2-4. Dépôt en monocouche.....	98
IV-6. Conclusion	104
Bibliographie du chapitre IV	106

Chapitre V: Le modèle SMB-ΔQ

Relation explicite entre l'énergie covalente métal-oxygène et la charge ionique

V-1. Introduction	109
V-2. La molécule diatomique hétéropolaire	110
V-3. Le modèle du réseau alterné	113
V-4. Calcul des dérivées de E_{COV} par rapport aux charges	115
V-5. Formalisme QEq incluant le terme ΔQ – Modèle SMB-ΔQ	118
V-5-1. Oxyde binaire simple.....	119
V-5-2. Application au cas de la zircon monoclinique.....	121
V-5-3. Situation hétérogène (surface).....	124
V-6. Résultats concernant TiO₂ rutile	127
V-6-1. Paramètres du modèle SMB-ΔQ.....	127
V-6-2. Lacune d'oxygène dans TiO ₂	129
V-6-2-1. Energie de formation de la lacune d'oxygène.....	129
V-6-2-2. Volume de formation et relaxations atomiques autour de la lacune d'oxygène.....	133
V-6-3. Les surfaces denses de TiO ₂	135
V-6-3-1. Energies de surfaces.....	135
V-6-3-2. Relaxations atomiques en surface (110).....	136
V-6-3-3. Relaxations atomiques en surface (100).....	138
V-6-3-4. Relaxations atomiques en surface (001).....	139
V-6-4. Lacunes d'oxygène en surface (110).....	140
V-6-4-1. Energies de formation des lacunes d'oxygène.....	141
V-6-4-2. Lacune en surface de type O (1).....	142
V-6-4-3. Lacune en surface de type O (6).....	143
V-6-4-4. Lacune en surface de type O (3).....	145
V-7. Transférabilité des modèles SMB-Q et SMB-ΔQ sur les polymorphes naturels de TiO₂ : l'anatase et la brookite	146
V-7-1. Propriétés de volume des polymorphes rutile, anatase et brookite.....	147

V-7-2. Analyse des propriétés structurales de l'anatase et du rutile.....	150
V-7-3. Analyse des propriétés structurales de la brookite.....	152
V-8. Universalité du modèle SMB- ΔQ : étude de la zircone ZrO_2	153
V-8-1. Ajustement des paramètres du modèle sur la zircone quadratique.....	153
V-8-2. Propriétés des structures cubique, quadratique et monoclinique de la zircone	154
V-9. Conclusion.....	158
Bibliographie du chapitre V	160
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	163

Annexes

A-I. Présentation de notre code de calcul SMASH.....	171
A-I-1. Généralités	171
A-I-2. Construction de la boîte de simulation.....	171
A-I-2-1. Généralités	171
A-I-2-2. Etude des surfaces et interfaces.....	172
A-I-3. Tabulation des potentiels et rayons de coupure.....	173
A-I-4. Algorithme de Monte Carlo pour les relaxations atomiques.....	174
A-II. Méthode de la sommation d'Ewald	176
A-III. Méthode de neutralisation de charges.....	178
A-III-1. Formulation	178
A-III-2. Calcul du potentiel de Coulomb J_{ij} dans le formalisme Q_{eq} avec la méthode de neutralisation de charges	179
A-IV. Modèle de la coquille (Shell Model).....	182
A-V. Energie de surface.....	183
A-VI. Calcul des constantes élastiques.....	184
A-VII. Linéarisation en Q_o des termes $\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o}$, $\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o}$ et $\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_c}$	188
Bibliographie des annexes	190

Introduction générale

Le contexte général dans lequel se situe ce travail de thèse est la simulation, à l'échelle atomique, des couches minces et autres objets de dimensions réduites à base d'oxyde, ainsi que les premiers stades d'oxydation. Une des motivations essentielles est de venir en appui de l'activité expérimentale développée au LEMHE/ICMMO* sur les couches minces d'oxydes. Cette activité concerne d'une part des couches déposées par voie chimique (MOCVD) pour des applications microélectroniques et optiques et d'autre part des couches croissant naturellement par oxydation qui trouvent des applications dans la corrosion, les protections de surface, les barrières thermiques... Au-delà de ces exemples, un grand nombre de dispositifs d'intérêt technologique comportent des interfaces métal/oxyde ou oxyde/oxyde : les piles à combustible, les détecteurs ou analyseurs de gaz, les métaux déposés sur des oxydes pour la catalyse, ou inversement les oxydes catalytiques déposés (TiO_2 , V_2O_5 , CeO_2 ...). L'étude de ces systèmes pose par ailleurs des questions fondamentales diverses qui sont loin d'être réglées actuellement. Il s'agit par exemple de la non-stœchiométrie en oxygène, qui dépend évidemment des conditions expérimentales, et son rôle dans la reconstruction des surfaces, dans les réactions chimiques aux interfaces et donc dans la structure et microstructure finale du dépôt, ou bien encore de la modification des diagrammes de phase avec l'épaisseur de la couche et les contraintes épitaxiales.

Les simulations réalistes des oxydes à l'aide de potentiels empiriques, et plus particulièrement pour des systèmes hétérogènes, sont encore actuellement très limitées. L'intérêt de telles simulations, par rapport aux calculs de structures électroniques plus fiables en principe, réside évidemment dans leur capacité à traiter un grand nombre d'atomes, ce qui est rendu nécessaire pour des systèmes complexes comme des multicouches par exemple. Deux types de modèles énergétiques sont le plus souvent exploités pour les oxydes. D'une part, les modèles classiques purement ioniques à charges fixes (entières ou partielles), qui sont encore, malgré leurs restrictions, largement utilisés car simples à mettre en œuvre. Ils ne prennent pas en considération l'aspect ionocovalent du matériau et ne permettent pas les variations de charges au voisinage d'un défaut (surface, interface). D'autre part, depuis plusieurs années, des modèles plus sophistiqués à charges variables fondés sur le principe d'égalisation de l'électronégativité (nommés modèles QEq par la suite) sont développés par

* LEMHE : Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre, faisant partie de l'ICMMO : Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (UMR 8182).

plusieurs groupes dans le monde. Ces modèles permettent d'adapter les charges des ions à leur environnement géométrique. Nous nous sommes donc investis dans un premier temps dans le développement d'un code de calcul [présenté dans l'annexe (A-I)] mettant en œuvre ces différents modèles et permettant d'étudier des systèmes variés. Il s'agit d'un programme utilisant les méthodes de Monte Carlo, que nous avons préférées à la dynamique moléculaire, afin de pouvoir effectuer des calculs grand-canoniques en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. De tels calculs n'ont pas été effectués pendant cette thèse et seules les relaxations atomiques ont été prises en compte. Précisons que l'introduction future d'un algorithme de dynamique moléculaire dans le code n'offre aucune difficulté de principe. Afin de tester les différentes étapes qui conduisent du volume parfait aux interfaces, en passant par les défauts ponctuels et les surfaces, nous avons choisi le dioxyde de titane, TiO_2 de structure rutile, comme premier objet d'étude. C'est sans doute en effet l'oxyde le plus étudié à la fois expérimentalement et théoriquement, aussi bien en volume qu'en surface, étant donné ses nombreuses applications pratiques. De plus, on possède des données expérimentales (bien reproduites par les calculs *ab initio*) sur la lacune d'oxygène dans le rutile, fait assez rare et qui revêt un très grand intérêt pour tester les modèles empiriques. Après une analyse approfondie, nous avons assez rapidement conclu que les modèles purement ioniques, bien que pouvant décrire les propriétés de volume de façon satisfaisante, n'étaient pas adéquats lorsque l'on veut traiter des défauts ou des structures hétérogènes où il y a présence de liaisons coupées. Nous nous sommes donc tournés vers des modèles QEq qui, couplés à des potentiels courte portée de Morse (modèle $MS-Q$, pour Morse-Strech-QEq) sont présentés dans la littérature comme étant aptes à décrire les surfaces du rutile. Ce fut un échec et nous avons dû reprendre ces modèles pas à pas pour les améliorer et développer dans le même temps dans notre code des procédures d'ajustement de potentiels divers. L'objectif premier de la thèse, qui était la simulation de systèmes bien ciblés intéressant les expérimentateurs, en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, s'est alors déplacé vers la recherche d'un modèle réellement fiable et transférable pour les systèmes hétérogènes à base d'oxydes.

Nous sommes donc partis d'un modèle $MS-Q$, utilisé par plusieurs groupes pour l'étude de différents oxydes : Ti_xO_y , SiO_2 , Al_2O_3 ... Devant les mauvais résultats obtenus pour les défauts dans le rutile, nous avons progressivement amélioré ce modèle dans trois directions :

- Les paramètres entrant dans le formalisme QEq ont été optimisés.

- Nous avons montré que l'utilisation d'un potentiel de Morse pour décrire les interactions *oxygène–oxygène* était inadaptée et conduisait à des artefacts sur l'énergie de cohésion et qu'il était plus correct d'utiliser un simple potentiel répulsif de type Buckingham.
- Nous avons remplacé le potentiel de paire pour la liaison *titane–oxygène* par un potentiel de type *N*-corps, ce qui a conduit à améliorer grandement les résultats concernant les défauts. Nous avons choisi une fonctionnelle dérivée du traitement de la structure électronique des métaux de transition par l'approximation au second moment des liaisons fortes.

Ces modifications ont conduit au modèle *SMB–Q* (pour Second-Moment-Buckingham-QEq) avec lequel nous avons étudié les propriétés de volume, la lacune d'oxygène et les surfaces denses du rutile ainsi que les premiers stades de dépôt du titane sur le substrat $TiO_2(110)$. Les résultats obtenus sont globalement très satisfaisants, excepté une valeur un peu faible pour l'énergie de formation de la lacune d'oxygène.

Nous avons souhaité améliorer encore le modèle en décrivant de façon plus physique la liaison métal-oxygène. Pour ce faire nous avons introduit dans le potentiel second moment un terme dépendant de la charge ionique (ΔQ), permettant de coupler les caractères ionique et covalent de la liaison. Ce terme est issu du modèle « du réseau alterné » développé par Noguera et ses collaborateurs. Ce modèle analytique est une description de la structure électronique des oxydes isolants en liaisons fortes au second moment. Les résultats obtenus avec ce nouveau modèle, *SMB– ΔQ* , sont très prometteurs et ouvrent la voie, on le pense, à l'élaboration d'un modèle empirique transposable à toute forme d'oxyde.

La transférabilité des deux modèles (*SMB–Q* et *SMB– ΔQ*) que nous avons développés a été testée sur les deux autres polymorphes naturels de TiO_2 , l'anatase et la brookite. Nous en avons également vérifié l'universalité, c'est-à-dire leur aptitude à décrire d'autres systèmes, en étudiant les trois phases de la zirconne ZrO_2 (monoclinique, quadratique et cubique) stables à la pression ordinaire. Nous avons obtenu à cette occasion, il nous semble pour la première fois avec des potentiels empiriques, la bonne hiérarchie entre ces trois phases.

Ce mémoire comporte cinq chapitres, suivis d'une conclusion générale et de perspectives, puis de quelques annexes.

Dans le premier chapitre, nous présentons les propriétés structurales de nos principaux objets d'étude : rutile et autres polymorphes naturels de TiO_2 en volume, ainsi que les surfaces les plus stables du rutile. Nous consacrons ensuite un paragraphe à une rapide présentation des principales caractéristiques de la structure électronique des oxydes. Nous terminons par les aspects thermodynamiques, énergie de cohésion et de formation des défauts.

Dans le chapitre II, en nous appuyant sur les résultats de nos simulations et sur nos analyses énergétiques, nous établissons un bilan global concernant les modèles ioniques classiques appliqués à TiO_2 . Nous concluons à l'insuffisance de ces modèles pour décrire les solides iono-covalents.

Le chapitre III est consacré, dans une première partie, à la description du formalisme d'équilibre de charges QEq sur lequel est basée la suite de notre travail. Dans la seconde partie, nous faisons le bilan des modèles à charges variables utilisés dans la littérature.

Dans le chapitre IV, nous décrivons les améliorations qu'il a été nécessaire d'apporter au modèle $MS-Q$ existant, donnant ainsi naissance à notre modèle $SMB-Q$, ainsi que les résultats obtenus avec celui-ci concernant les propriétés structurales et de défauts de TiO_2 , ainsi que les premiers stades de dépôt de Ti sur $TiO_2(110)$. Nous avons en outre testé l'universalité de ce modèle en l'appliquant à l'étude des trois structures de la zirconne stables à pression ordinaire (monoclinique, quadratique, et cubique).

Le chapitre V est consacré à l'amélioration de la description de la nature iono-covalente de la liaison métal-oxygène dans un oxyde, afin d'accroître l'universalité des modèles empiriques. En nous appuyant sur le modèle du réseau alterné développé par Noguera et ses collaborateurs que nous décrivons en début de chapitre, nous développons un nouveau modèle, $SMB-\Delta Q$. La deuxième partie est ensuite dédiée à la validation de ce nouveau modèle sur les mêmes propriétés que celles étudiées au chapitre précédent.

Chapitre I

Choix de TiO_2 pour la validation d'un modèle énergétique pour les oxydes

I-1. Introduction

Afin de tester différents modèles empiriques et leur aptitude à décrire les situations hétérogènes, nous avons choisi d'étudier en premier lieu le dioxyde de titane TiO_2 , de structure rutile, qui offre une variété de propriétés faisant de lui un matériau modèle. Il existe par ailleurs deux autres polymorphes naturels de TiO_2 , l'anatase et la brookite, qui seront exploités pour tester la transférabilité des potentiels développés pour le rutile.

Le dioxyde de titane est l'un des oxydes isolants les plus étudiés. En effet, ses propriétés de volume et de surface sont exploitées dans un grand nombre d'applications industrielles [1]. On le trouve souvent comme substrat dans les processus de réactions catalytiques et dans les dispositifs en couches minces à base d'oxyde. Il sert de sonde à oxygène dans une large gamme de température et de pressions partielles d'oxygène [2] et permet, par exemple, de contrôler le mélange air/fuel dans les moteurs [3,4]. Il joue un rôle dans la biocompatibilité des implants d'os, est utilisé comme colorant blanc (sous la forme anatase), comme enduit anti-corrosion ou anti-microbien, comme enduit optique dans les dispositifs électriques tels que les varistances. Les électrodes nanostructurées de TiO_2 sont d'un grand intérêt dans les batteries à base de lithium [1].

De ce fait, on dispose de beaucoup de données expérimentales et théoriques concernant les paramètres de structure des différents polymorphes, les propriétés physiques et les propriétés de défauts (surfaces, lacunes d'oxygène en volume et en surfaces, reconstructions de surfaces, marches, dépôts et interfaces...).

Un fait important est que la valeur de l'énergie de formation de la lacune d'oxygène dans le TiO_2 rutile a été mesurée expérimentalement par une technique micro-calorimétrique [5, 6], ce qui est relativement rare dans les oxydes, et a été reproduite

parfaitement par des calculs *ab-initio* [7]. On reviendra en détail dans la section I-6 sur le processus thermodynamique de formation de cette lacune.

I-2. Stabilité thermodynamique des polymorphes de TiO_2

Les trois formes naturelles du dioxyde de titane TiO_2 sont : le rutile, l'anatase, et la brookite. L'anatase, comme le rutile, cristallise dans une structure quadratique, tandis que la brookite cristallise dans la forme orthorhombique. A noter aussi l'existence d'autres structures polymorphes de TiO_2 synthétisées à haute pression (columbite, baddeleyite, pyrite, fluorine et cotunnite). Plusieurs études prêtent un grand intérêt à ces phases obtenues sous hautes pressions depuis que la cotunnite a été révélée comme étant l'un des oxydes les plus durs [8]. Luo et coll. [9] situent la transition entre la brookite et la baddeleyite dans l'intervalle 15,8 – 22,8 *GPa*. Des calculs *ab initio* [10] montrent l'existence d'une transition de phase rutile-brookite et anatase-brookite à haute pression, l'anatase se transformant en brookite à 3,8 *GPa* alors que la transition rutile-brookite surviendrait à 6,2 *GPa*. Cette différence de pression caractérisant la stabilité des deux phases rutile et anatase est en accord avec d'autres études, théoriques [11] et expérimentales [12], qui prédisent que l'anatase subit une transformation de phase vers la brookite à une pression plus basse que le rutile.

Parmi les polymorphes naturels, seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle important dans les applications du dioxyde de titane et sont l'objet de nombreuses études, la brookite étant la phase la plus rare des trois et difficile à préparer expérimentalement [11,13].

En volume, la majorité des études expérimentales [14-18] montrent que le rutile est la structure la plus stable des trois, tandis que l'anatase et la brookite sont considérées comme étant métastables. Certaines mesures calorimétriques [19] mettent pourtant en évidence la stabilité de l'anatase par rapport au rutile. Pour les hautes températures, un consensus paraît se dégager en faveur de la phase rutile, l'anatase et la brookite se transformant en rutile d'une manière irréversible après chauffage [14,20-24]. Bokhimi et coll. [25] rapportent que la transformation de phase brookite vers la phase rutile survient à 800 °C. Mitsuhashi et Kleppa [14] indiquent une température de 870 K pour les transformations de l'anatase et de la brookite en rutile. D'après Burdett et coll. [22], l'anatase se transforme en rutile d'une manière irréversible aux environs de 1123 ± 40 K. En revanche, aux basses températures, la question de la stabilité relative de l'anatase et du rutile reste controversée.

De plus, le critère de stabilité dépend aussi de la taille des particules [10, 26]. En effet, à l'échelle nanocristalline, l'anatase est la structure la plus stable des polymorphes de TiO_2 aux basses températures [20, 26-27]. Les travaux de Hu et coll. [27] montrent que, même en

chauffant l'anatase sous forme de poudre entre 550 °C et 700 °C, la transformation de phase anatase-rutile ne survient qu'à partir d'une certaine taille critique des particules qui est de l'ordre de 15 nm.

I-3. Structures cristallines des polymorphes de TiO_2

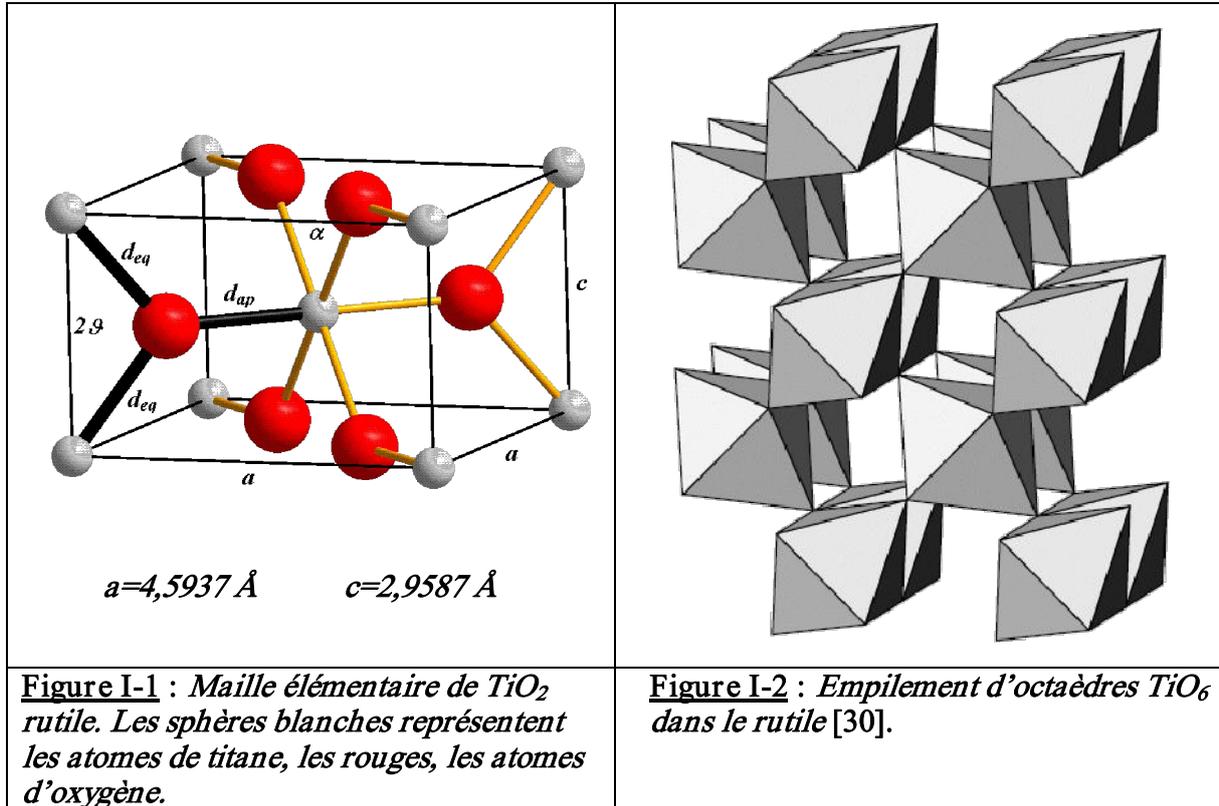
Les structures rutile, anatase, et brookite sont toutes formées d'octaèdres TiO_6 . La coordination du titane est donc 6 et celle de l'oxygène 3. Les distances d_{Ti-O} entre premiers voisins sont quasiment les mêmes. Les trois structures diffèrent selon l'empilement et l'enchaînement des octaèdres TiO_6 qui partagent soit des arêtes soit des sommets. Dans le cas du rutile et de l'anatase, l'octaèdre TiO_6 est étiré ou comprimé suivant sa direction axiale. Les deux longues distances $Ti-O$ apicales (d_{ap}) sur la direction axiale d'une part, et les quatre courtes distances $Ti-O$ équatoriales (d_{eq}) d'autre part sont identiques.

La structure rutile est la plus dense ($4,249 \text{ g.cm}^{-3}$), ensuite vient la brookite ($4,133 \text{ g.cm}^{-3}$) suivie de l'anatase ($3,893 \text{ g.cm}^{-3}$) [28]. Meagher et Lager [28] montrent que ceci est en relation avec le nombre d'arêtes d'octaèdres partagées dans chaque structure et de la décroissance de la distance entre $Ti-Ti$ premiers voisins. Plus la structure est dense, plus la distance entre $Ti-Ti$ premiers voisins est petite et moins il y a d'arêtes partagées. Les valeurs expérimentales des distances $Ti-Ti$ premiers voisins sont : 2,959, 3,024 et 3,039 Å pour le rutile, la brookite et l'anatase, respectivement. Les arêtes communes des octaèdres TiO_6 dans chaque structure correspondent aux distances les plus courtes (d_C^{O-O}) entre oxygènes $O-O$ premiers voisins. Il y a deux arêtes communes pour la structure rutile, trois pour la brookite et quatre pour l'anatase.

I-3-1. Le rutile

La structure rutile est définie par la maille représentée sur la figure (I-1). C'est une structure quadratique de symétrie $D_{4h}^{14} - P4_2 / mmm$. La symétrie des titanes est $D_{2h}(mmm)$ et celle des oxygènes $C_{2v}(2mm)$. La maille élémentaire contient un octaèdre déformé d'atomes d'oxygène entourant un atome de titane. La structure possède deux paramètres cristallins $a (= b)$ et c , et un paramètre interne u fixant les positions relatives des oxygènes et des titanes. Les valeurs de ces paramètres, donnés par Howard et coll. [29], sont : $a = 4,5937 \text{ Å}$,

$c = 2,9587 \text{ \AA}$ et $u = 0,30478$. Dans le cas d'empilement d'octaèdres réguliers, on peut démontrer l'égalité $\left(\frac{c}{a}\right)^2 = 8u - 2$.



La structure rutile est basée sur un empilement de chaînes d'octaèdres TiO_6 plus ou moins déformés montré sur la figure (I-2). Les octaèdres sont enchaînés sur deux colonnes identiques dont l'une est tournée par rapport à l'autre de 90° sur l'axe c . Cette configuration des octaèdres fait que la structure rutile est ouverte, laissant ainsi des canaux de diffusion le long de la direction $\langle 001 \rangle$. Les octaèdres TiO_6 partagent deux arêtes chacun, selon la direction $\langle 001 \rangle$ et sont liés par des sommets communs, avec l'arrangement *cation – anion – cation*, selon la direction $\langle 110 \rangle$.

Le plan formé par les quatre distances équatoriales d_{eq}^{Ti-O} de l'octaèdre est perpendiculaire à sa direction axiale de l'octaèdre. On peut distinguer trois distances différentes entre oxygènes ($O-O$) premiers voisins : la distance équatoriale la plus courte d_C^{O-O} représentant les arêtes de partage des octaèdres TiO_6 , la distance équatoriale la plus longue d_L^{O-O} liant deux oxygènes sur la direction c , et la distance médiane d_M^{O-O} liant un

oxygène du sommet de l'octaèdre à l'un des oxygènes du plan équatorial. En fonction des distances équatoriales d_{eq} et apicale d_{ap} , les paramètres de maille de la structure rutile sont définis comme suit :

$$a = \sqrt{2} (d_{ap} + d_{eq} \cos \theta), \quad (I-1)$$

$$c = 2 d_{eq} \sin \theta, \quad (I-2)$$

$$u = \frac{d_{ap}}{2(d_{ap} + d_{eq} \cos \theta)}. \quad (I-3)$$

Le volume total de la maille contenant deux molécules de TiO_2 , s'écrit :

$$V = a^2 c = 4 (d_{ap} + d_{eq} \cos \theta)^2 d_{eq} \sin \theta, \quad (I-4)$$

où, 2θ représente l'angle $Ti-O-Ti$ le plus petit de l'ensemble OTi_3 liant les deux distances équatoriales (d_{eq}) et $\alpha = \pi - 2\theta$ représente l'angle $O-Ti-O$ le plus petit de l'octaèdre TiO_6 liant les deux distances équatoriales d_{eq} [voir figure (I-1)]. Dans une structure à octaèdres réguliers, on a $\alpha = \theta$ et $d_{eq} = d_{ap}$.

D'après les formules (I-1) et (I-3), les distances d_{ap}^{Ti-O} et d_{eq}^{Ti-O} entre premiers voisins $Ti-O$ et l'angle 2θ s'expriment respectivement :

$$d_{ap}^{Ti-O} = \sqrt{2} u a, \quad d_{eq}^{Ti-O} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}}{2} - \sqrt{2} u\right)^2 a^2 + \frac{1}{4} c^2} \quad \text{et} \quad 2\theta = 2 \arcsin \frac{c}{2 d_{eq}^{Ti-O}}.$$

On peut aussi définir les distances entre oxygènes premiers voisins en fonction des paramètres de structure :

$$d_C^{O-O} = \sqrt{2} a (1 - 2u), \quad d_L^{O-O} = c \quad \text{et} \quad d_M^{O-O} = \sqrt{d_{ap}^2 + d_{eq}^2}.$$

I-3-2. L'anatase

La structure anatase, représentée par la maille élémentaire de la figure (I-4), cristallise dans le système quadratique de symétrie $D_{4h}^{19} - I4_1 / amd$. La maille allongée le long de la direction c est constituée d'un assemblage de deux blocs identiques l'un tourné par rapport à l'autre de 90° . Les octaèdres formés par les oxygènes et le titane au centre sont irréguliers et le plan équatorial est légèrement déformé par l'effet des angles contrairement au cas du rutile

[figure (I-3)]. Comme le rutile, l'anatase dispose de trois paramètres cristallins $a = b$ et c et d'un paramètre interne δ_z relatif à la position des oxygènes par rapport aux titanes. Selon Howard et coll. [29], les paramètres de la structure anatase sont : $a = 3,7845 \text{ \AA}$, $c = 9,5143 \text{ \AA}$ et $\delta_z = 0,20806$.

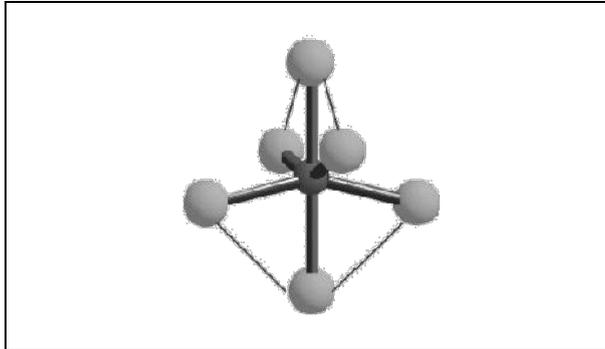


Figure I-3 : Octaèdre TiO_6 irrégulier caractéristique de la structure anatase [31].

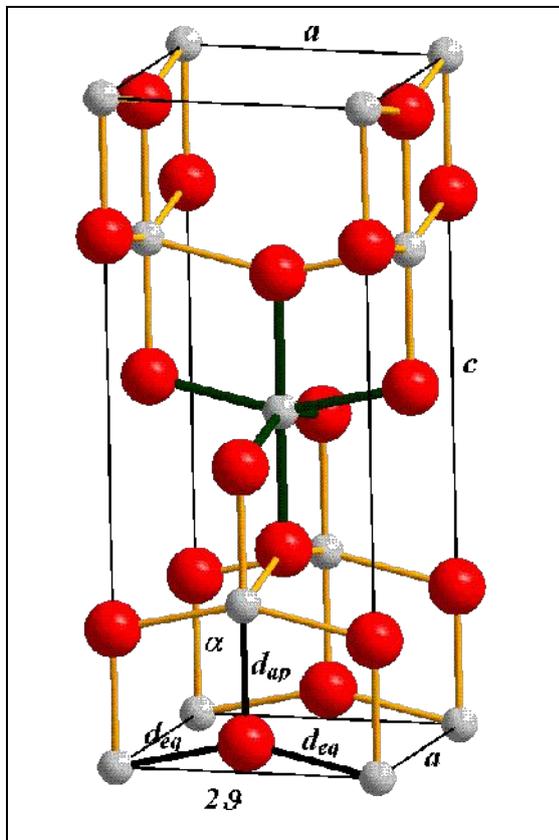


Figure I-4 : Maille élémentaire de la structure quadratique de l'anatase.

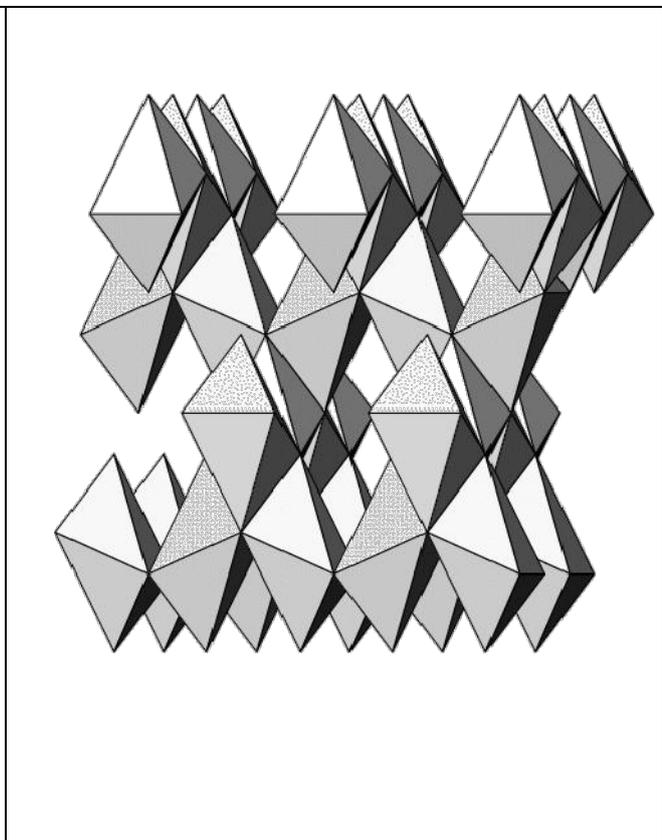


Figure I-5 : Empilement d'octaèdres TiO_6 sous la forme quadratique de l'anatase [30].

Comme on le voit sur la figure (I-5), chaque octaèdre de la structure anatase partage quatre arêtes avec ses voisins. Ces arêtes de partage représentent les quatre distances les plus courtes d_C^{O-O} entre premiers voisins $O-O$ [voir figure (I-3)].

Avec la forme des octaèdres de la structure anatase, on peut définir les trois paramètres de maille par :

$$a = 2 d_{eq} \sin \theta, \quad (I-5)$$

$$c = 4 (d_{ap} + d_{eq} \cos \theta), \quad (I-6)$$

$$\delta_z = \frac{d_{ap}}{4 (d_{ap} + d_{eq} \cos \theta)}. \quad (I-7)$$

Le volume de la maille quadratique contenant quatre molécules de TiO_2 est :

$$V = a^2 c = 16 (d_{ap} + d_{eq} \cos \theta) d_{eq}^2 \sin^2 \theta, \quad (I-8)$$

où 2θ , contrairement au cas du rutile, représente l'angle $Ti-O-Ti$ le plus grand de l'ensemble OTi_3 liant les deux distances d_{eq} et $\alpha = \theta$ représente l'angle $O-Ti-O$ le plus petit de l'octaèdre TiO_6 liant les deux distances équatoriale d_{eq} et apicale d_{ap} [figure (I-4)].

On peut également exprimer 2θ par : $2\theta = 2 \arcsin \frac{a}{2 d_{eq}}$

En plus des distances d_{eq} et d_{ap} entre $Ti-O$ premiers voisins, chaque octaèdre est caractérisé par trois distances entre oxygènes premiers voisins $O-O$ différentes. La distance médiane d_M^{O-O} correspondant à la séparation entre deux oxygènes équatoriaux (d_{eq}^{O-O}), la distance la plus courte (d_C^{O-O}) qui sépare un atome d'oxygène au sommet d'un autre atome plus proche situé sur le plan équatorial, et la distance la plus longue (d_L^{O-O}) qui représente la séparation entre un atome de sommet et un autre atome situé sur le même plan équatorial. Ces distances sont exprimées en fonction des paramètres de maille de la structure anatase par :

$$d_C^{O-O} = \sqrt{\frac{1}{4} a^2 + c^2 \left(2\delta_z - \frac{1}{4}\right)^2}, \quad d_M^{O-O} = d_{eq}^{O-O} = \sqrt{\frac{1}{2} a^2 + c^2 \left(2\delta_z - \frac{1}{2}\right)^2},$$

$$d_L^{O-O} = \sqrt{\frac{1}{4} a^2 + \frac{1}{16} c^2}.$$

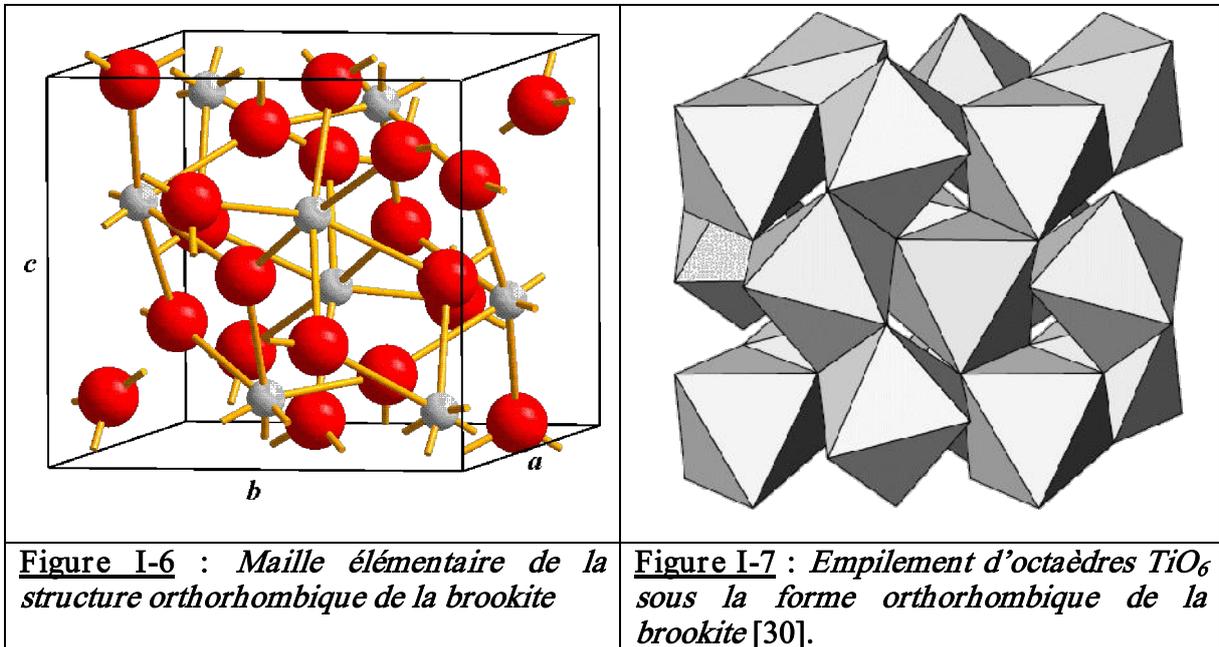
On exprime les distances entre premiers voisins $Ti-O$, $Ti-Ti$, et l'angle 2θ en fonction des paramètres de maille par :

$$d_{ap}^{Ti-O} = c\delta_z, \quad d_{eq}^{Ti-O} = \sqrt{\frac{1}{4}a^2 + c^2\left(\delta_z - \frac{1}{4}\right)^2}, \quad d^{Ti-Ti} = d_L^{O-O} = \sqrt{\frac{1}{16}c^2 + \frac{1}{4}a^2} \quad \text{et}$$

$$2\theta = 2\arcsin \frac{a}{2d_{eq}^{Ti-O}}.$$

I-3-3. La brookite

La structure brookite cristallise dans le système orthorhombique de symétrie $D_{2h}^{15} - Pbca$. La figure (I-6) montre la maille élémentaire de la brookite avec ses trois paramètres cristallins, donnés par Meagher et Lager [28] : $a = 9,174 \text{ \AA}$, $b = 5,449 \text{ \AA}$ et $c = 5,138 \text{ \AA}$.



Dans cette structure, l'empilement des octaédres [figure (I-7)] est plus complexe que dans le cas des structures rutile et anatase. L'enchaînement des octaédres TiO_6 sur les trois arêtes de partage a une forme de zig-zag. La distribution des ces arêtes est asymétrique tandis que les titanes au centre des octaédres sont légèrement déplacés de leur position centrale.

Dans un octaèdre de la brookite, il y a deux distances moyennes $\langle d^{Ti-O} \rangle$ entre $Ti-O$ premiers voisins. A la température ambiante, le déplacement des titanes vers le centre des octaédres fait apparaître trois distances interatomiques $Ti-O$ courtes et trois longues [28].

I-4. Les surfaces denses du rutile

I-4-1. Généralités sur la structure des surfaces d'oxydes

Les surfaces de plus bas indices sont généralement les plus denses et les plus stables. Comme pour le cas des composés semi-conducteurs, la stabilité des structures des surfaces d'oxydes isolants est définie selon deux concepts.

1- Le concept de Tasker [32] est basé sur des considérations purement électrostatiques et définit la stabilité des surfaces à caractère ionique ou partiellement ionique selon trois catégories :

- Dans le type 1, chaque plan parallèle à la surface est neutre et comporte un nombre égal d'anions et de cations. Les surfaces sont neutres et stables.
- Dans le type 2, qui caractérise la plupart des structures d'oxydes, les plans de la surface sont chargés car les anions et les cations ne sont pas coplanaires. Néanmoins, les surfaces de ce type sont stables puisque le moment dipolaire total du motif est nul.
- Les surfaces de type 3, avec des plans chargés et un moment dipolaire perpendiculaire à la surface non nul, sont instables. Elles sont appelées polaires.

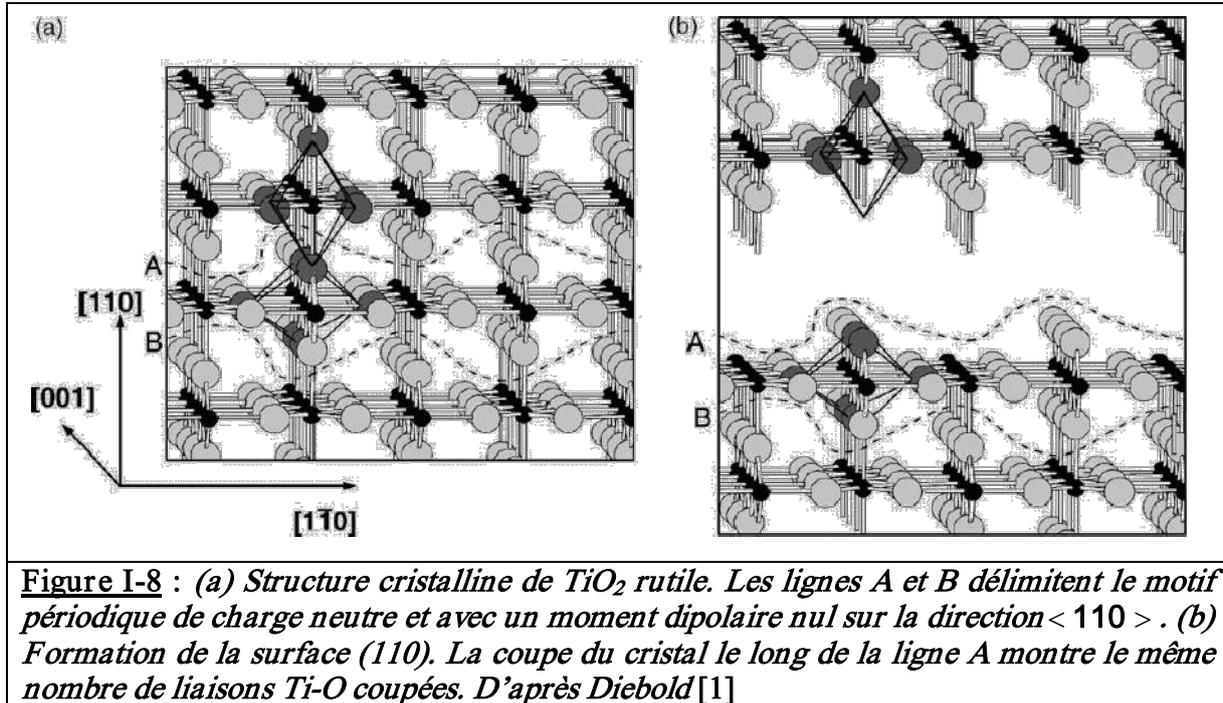
2- Le deuxième concept est l'autocompensation, développé par LaFemina [33] pour les surfaces des composés semi-conducteurs et appliqué aux surfaces d'oxydes. La plupart des surfaces les plus stables sont celles qui sont autocompensées en transférant l'excès de charge du cation en surface, ayant perdu une liaison, aux anions ayant, eux aussi, perdu une liaison.

Ces deux concepts sont complémentaires et représentent les critères nécessaires mais pas suffisants pour les terminaisons des surfaces les plus stables.

I-4-2. La surface (110) du rutile

On considère la structure en volume du rutile TiO_2 composée d'un empilement de plans orientés selon la direction (110) représentée sur la figure (I-8(a)). Le plan le plus haut de la figure (I-8(a)) comporte un nombre égal de titanes et d'oxygènes. Dans un modèle purement ionique où les charges des espèces sont entières, $q_{Ti} = +4$ et $q_O = -2$, ce plan prend une charge nettement positive. Les deux plans au dessous portent des charges négatives car ils ne sont constitués que d'oxygènes. La terminaison la plus stable de la surface (110) du rutile consiste à situer le plan mixte, comportant des oxygènes et des titanes coplanaires, entre les deux autres plans d'oxygènes. La surface (110) est constituée d'un motif périodique (couche surfacique) compris entre les deux lignes pointillées A et B de la figure (I-8(a)). En coupant au niveau des lignes A ou B, on obtient la surface la plus stable sur la direction $\langle 110 \rangle$. Le

moment dipolaire induit sur la direction $\langle 110 \rangle$ est nul car la somme totale des charges du motif de la surface est nulle. Selon la classification de Tasker [32], la surface (110) de TiO_2 rutile, terminée par des oxygènes pontants [voir figure (I – 8(b))] est de type 2.



La même structure pour cette surface est prédite par les règles de l'autocompensation. La figure (I-8(b)) montre le même nombre de liaisons coupées pour les oxygènes et les titanes. Par transfert de charge, les cations ayant perdu une liaison compenseraient la perte de charge des oxygènes pontants.

En surface, selon la direction $\langle 110 \rangle$, les titanes sont alternés sur deux rangées différentes : l'une avec une coordinence de 6, comme en volume, et l'autre avec une coordinence de 5, en perdant une liaison perpendiculaire à la surface. Même cas de figure pour les oxygènes qui se retrouvent, sur une rangée, avec une coordinence 3 comme en volume et avec une coordinence 2 sur une autre rangée. Ces derniers sont appelés oxygènes pontants et nous verrons que leur relaxation est une question largement débattue.

I-4-3. La surface (100) du rutile

La surface (100) du TiO_2 rutile est la deuxième surface la plus stable après la surface (110). Les concepts d'autocompensation et de création des surfaces non polaires prédisent la structure représentée sur la figure (I-9). Comme les oxygènes pontants, les titanes, en dessous, perdent leurs liaisons longues.

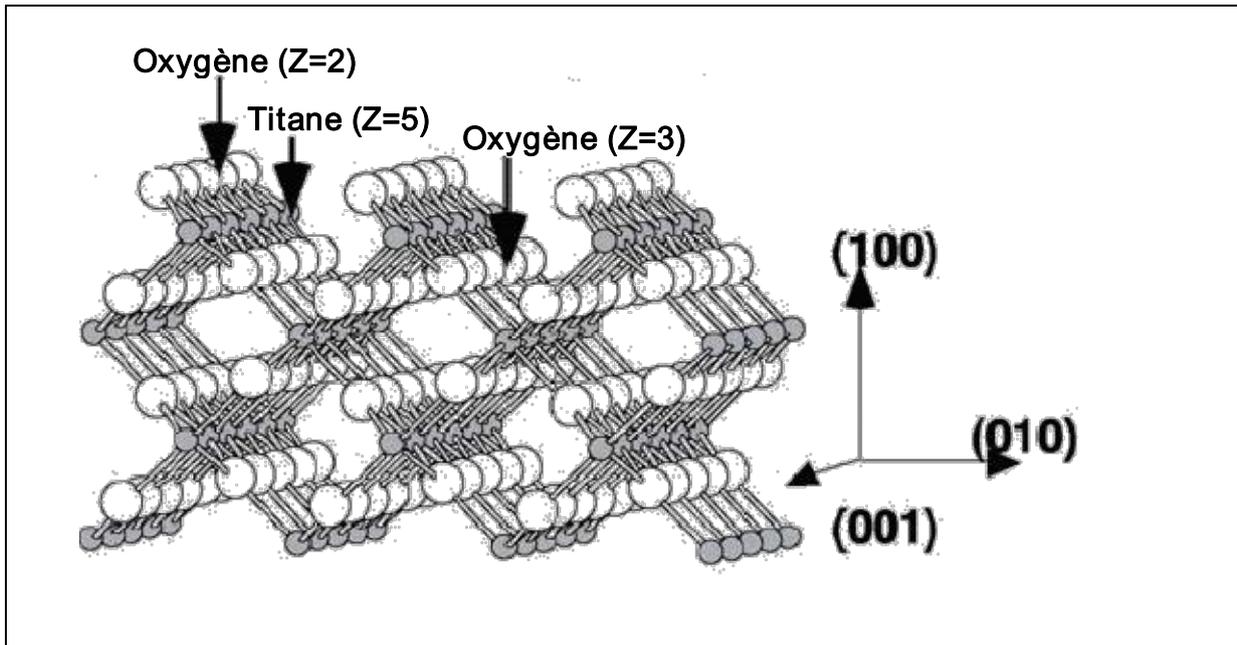


Figure I-9 : *Terminaison de la surface (100) du TiO_2 rutile. Les atomes de Ti, en gris, sont représentés par les petites sphères. Les atomes d'oxygènes, en blanc, sont représentés par les grandes sphères. D'après Diebold [1].*

I-4-4. La surface (001) du rutile

Sur la direction $\langle 001 \rangle$, il existe une seule manière de couper le cristal pour former la surface (001) [voir figure (I-10)]. Bien qu'elle soit autocompensée et non polaire, la configuration structurale de la surface (001) est moins stable que les autres surfaces du rutile. En surface, les atomes de titanes sont de coordinence 4 et tous les atomes d'oxygènes sont de coordinence 2.

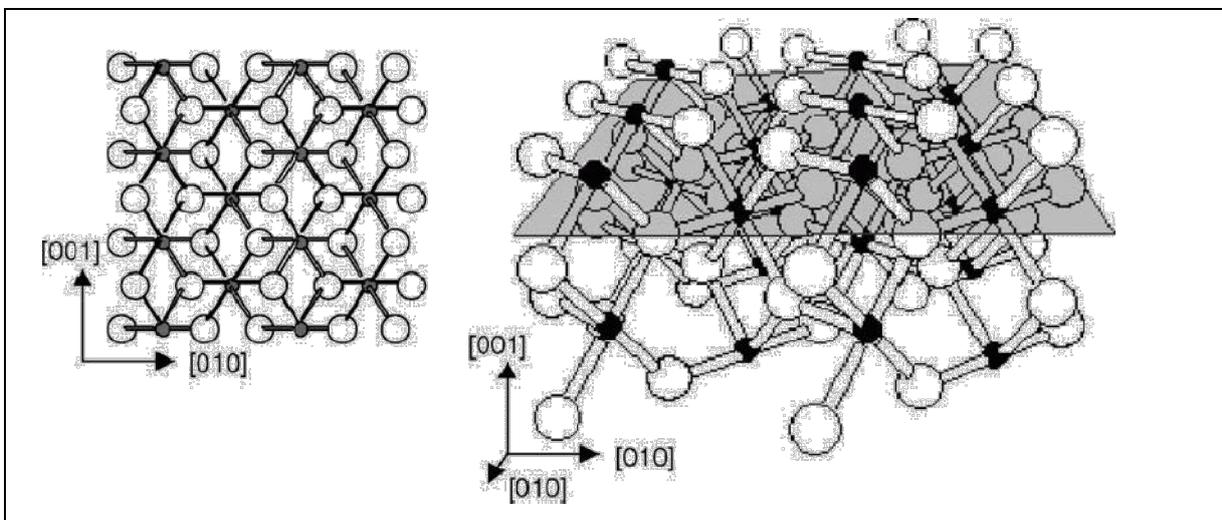


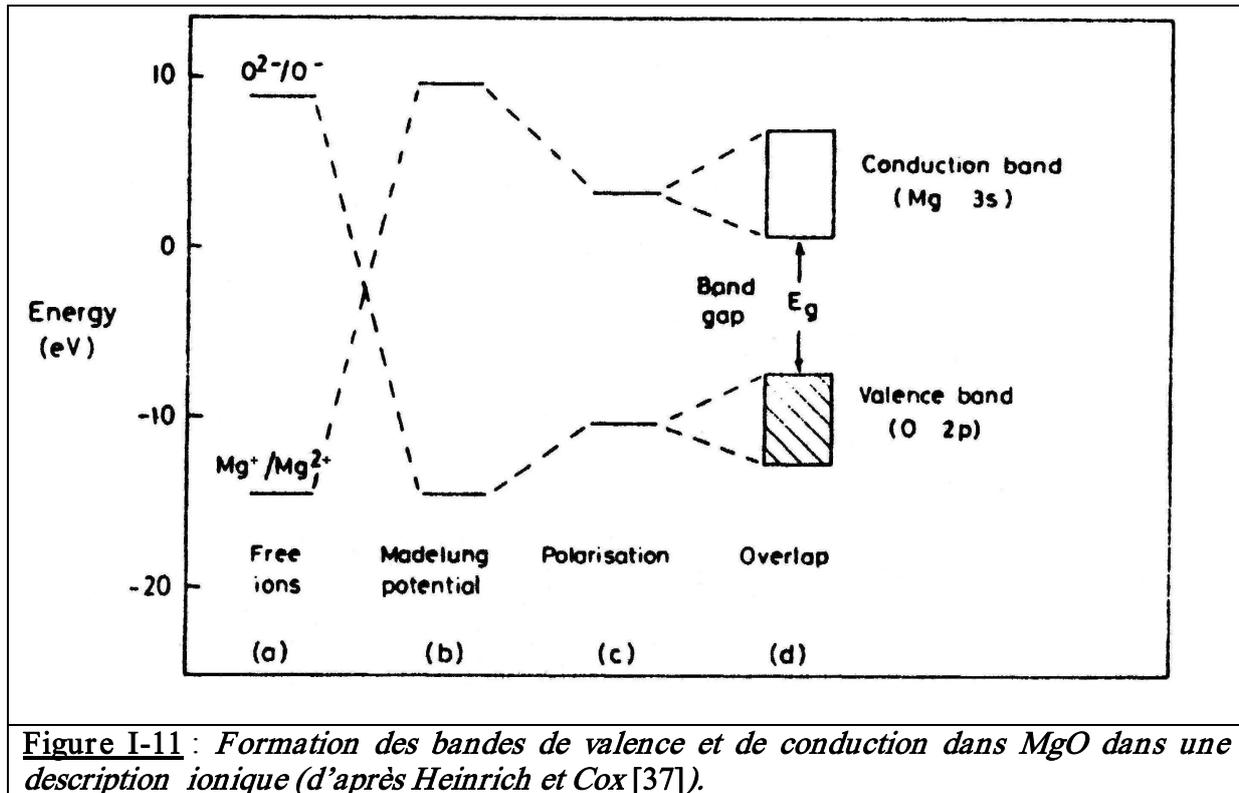
Figure I-10 : *Terminaison de la surface (001) du TiO_2 rutile. A gauche, l'unique plan de coupe sur la direction $\langle 001 \rangle$. A droite, les atomes de Ti, en noir, et les atomes O, en blanc. D'après Diebold [1].*

Le nombre de liaisons coupées avec cette configuration est plus grand que pour les autres surfaces les plus stables du rutile ((110) et (100)). Par conséquent, la surface (001) a une grande énergie et a tendance à se reconstruire et à facetter [1].

I-5. Quelques aspects de structure électronique des oxydes

Les oxydes métalliques présentent une très grande variété de propriétés électroniques : isolants, semiconducteurs à large ou faible gap, métal, supraconducteur... reflétant la diversité de leur structure électronique. Il est donc nécessaire de développer des modèles empiriques pour décrire les oxydes et qui prennent en compte cette diversité. On peut d'ores et déjà penser que les modèles classiques purement ioniques ne peuvent pas atteindre cet objectif. Le cadre offert par le formalisme QEq peut par contre convenir, à condition de pouvoir adapter les potentiels interatomiques à la nature réelle des liaisons chimiques présentes dans l'oxyde. C'est notre idée conductrice et nous y reviendrons tout au long de ce travail. Dans ce paragraphe, nous allons dégager quelques traits essentiels de la structure électronique des oxydes de façon à éclairer les discussions qui vont suivre pour l'utilisation de tel ou tel potentiel interatomique. Un domaine où la structure électronique est également essentielle est l'étude des défauts, ponctuels ou surfaces. Nos sources proviennent d'un certain nombre d'ouvrages de référence, en particulier : Goodenough [34], Noguéra [35], Cox [36], Henrich et Cox [37].

D'une façon générale, la structure électronique d'un oxyde peut être décrite par une bande de valence pleine dont le caractère provient essentiellement des ions oxygènes, séparée par un gap plus ou moins large d'une bande de conduction à caractère essentiellement cationique. La formation de ces bandes est schématisée sur la figure (I-11) en prenant MgO comme exemple.



L'étape (a) montre la hiérarchie des énergies des ions libres (l'ion isolé O^{2-} est très instable) qui se trouve inversée par le potentiel de Madelung lorsque les ions sont situés sur un réseau (b). Le gap alors formé est réduit par deux effets : la polarisation des ions (c) (déformation du nuage électronique par le champ électrique) et (d) l'élargissement des bandes résultant du recouvrement des orbitales des ions voisins.

Il convient ensuite de distinguer entre deux grandes catégories d'oxydes : (i) les oxydes de métaux de non-transition pour lesquels les orbitales de valence du cation seront de type s ou p et les oxydes de métaux de transition pour lesquels les orbitales d jouent un rôle essentiel.

Le premier groupe peut être séparé en deux familles, la première rassemblant les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que l'aluminium. Ces métaux, situés avant les métaux de transition dans la classification périodique, donnent des oxydes isolants à très fort gap, supérieur à 6 eV . Ils possèdent un degré d'oxydation privilégié car l'ajout ou le retrait d'un électron demande une énergie trop importante lorsque le cation est entouré d'anions. Ils ne forment donc qu'un oxyde, décrit en général dans la littérature par un modèle purement ionique où l'on considère que la bande de valence pleine est constituée des orbitales $2p$ de l'oxygène et la bande de conduction vide des orbitales s ou p du cation. La seconde famille,

constituée d'oxydes de métaux situés après les métaux de transition (ZnO , SnO_2 ...), ont des gaps plus petits ($3 - 4 eV$) et peuvent devenir semiconducteurs n , voire métalliques, avec la sous-stœchiométrie en oxygène ou par dopage. Une description purement ionique pour ces oxydes n'est certainement pas pertinente car les états liants ou anti-liants ne sont pas strictement localisés sur les oxygènes ou les cations respectivement. Cette délocalisation est le résultat d'un certain degré d'hybridation entre les bandes de l'oxygène et du cation. Cet effet covalent est d'ailleurs plus ou moins présent dans tous les oxydes et la description ionique ne peut être considérée que comme une théorie limite [35].

Les oxydes des métaux de transition, quant à eux, doivent leurs particularités à la présence des orbitales d qui vont être à l'origine de plusieurs phénomènes :

- degrés d'oxydation variables pour les cations,
- présence de bandes étroites, voire même d'états localisés,
- éclatement en plusieurs niveaux par le champ cristallin des anions.

La possibilité pour un métal de transition d'avoir plusieurs états d'oxydation provient du fait que l'écart d'énergie entre une configuration d^n du cation et les configurations voisines d^{n+1} et d^{n-1} est souvent faible. Les conséquences immédiates sont d'une part l'existence de plusieurs oxydes du même métal, de stœchiométries différentes, et d'autre part une certaine facilité pour ces oxydes, par rapport aux oxydes précédents, à former des défauts avec diverses configurations électroniques. Ceci a des retombées importantes sur leurs propriétés physico-chimiques en volume et plus encore en surface, qui seront de fait très sensibles aux conditions de préparation. Le titane, dont on parlera beaucoup dans ce travail, est à cet égard un bon exemple : il peut prendre les charges formelles +1, +2, +3 et +4. Le diagramme de phase *titane-oxygène* est extrêmement riche avec les oxydes Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_4 , TiO_2 et une série de phases Ti_nO_{2n-1} , dites phases de Magnéli, formées par la présence de plans de cisaillement. Dans ces phases, ainsi que dans Ti_3O_4 d'ailleurs, plusieurs degrés d'oxydation coexistent. Notons que parmi les oxydes de titane, TiO_2 est isolant, Ti_2O_3 est semiconducteur à faible gap et TiO est un semi-métal, montrant ainsi la diversité des propriétés électroniques des oxydes d'un même métal de transition. Pour illustrer cette diversité, le tableau (I-1) rassemble les oxydes des métaux de transition $3d$ existants, en fonction du remplissage de la bande d . Soulignons enfin que les oxydes des métaux des séries $4d$ ou $5d$ se comportent un peu différemment de ceux de la série $3d$. Ils sont beaucoup plus résistants à la réduction par exemple. Ainsi, les domaines de non-

stœchiométrie de ZrO_2 et HfO_2 sont notoirement bien inférieurs (non mesurables à notre connaissance) à celui de TiO_2 . Pour la même raison, contrairement au titane, il n'existe pas d'oxydes intermédiaires pour Zr et Hf , appartenant pourtant à la même colonne du tableau périodique.

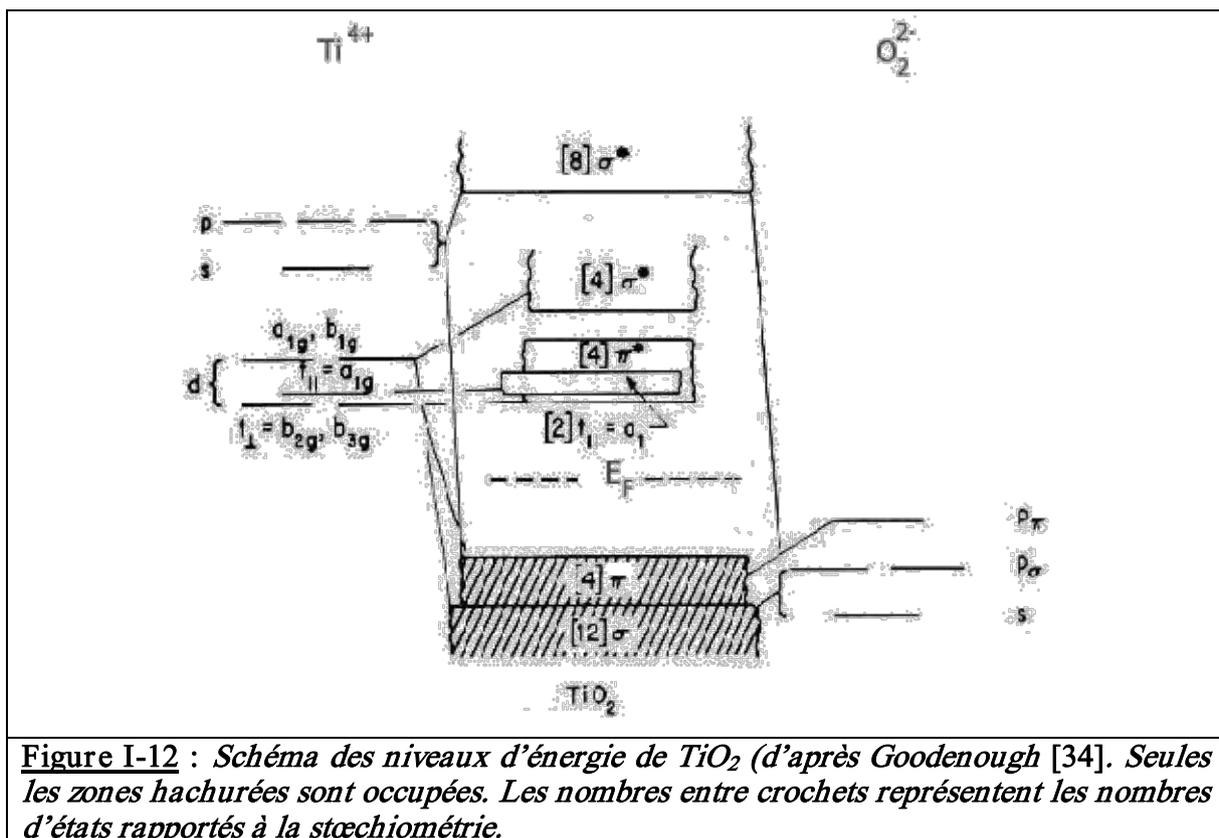
	<i>Bixbyite</i>	<i>Rutile</i>	<i>Corundum</i>	<i>Rocksalt</i>	<i>Spinelle</i>	<i>Autres</i>
$3d^0$	Sc_2O_3	TiO_2	-	-	-	TiO_2 (anatase, brookite) V_2O_5 (orthorhombique) CrO_3 (orthorhombique)
$3d^1$	-	VO_2 ($T \geq 340 K$)	Ti_2O_3	-	-	-
$3d^2$	-	CrO_2	V_2O_3	TiO_x ($0,6 \leq x \leq 1,28$)	-	-
$3d^3$	-	$\beta - MnO_2$	Cr_2O_3	VO_x ($0,8 \leq x \leq 1,3$)	-	-
$3d^4$	Mn_2O_3	-	-	-	-	Mn_3O_4
$3d^5$	-	-	$\alpha - Fe_2O_3$	MnO	-	-
$3d^6$	-	-	-	FeO	-	-
$3d^7$	-	-	-	CoO	-	-
$3d^8$	-	-	-	NiO	-	-
$3d^9$	-	-	-	-	-	CuO (monoclinique)
$3d^{10}$	-	-	-	-	-	Cu_2O (cubique) ZnO (wurtzite)

Tableau I-1 : Structure des oxydes des métaux 3d en fonction du remplissage de la bande d (d'après Henrich et Cox [37])

Pour les oxydes des métaux de transition, la bande de conduction sera formée principalement des orbitales d du métal ce qui implique qu'elle sera vide uniquement pour les cations de configuration d^0 . En général, le recouvrement des orbitales d est faible et se traduira par une bande de conduction étroite. Dans des oxydes tels que TiO et VO , les orbitales d se recouvrent entre cations premiers voisins, ce qui leur confère un caractère métallique, tandis que pour une majorité d'oxydes la bande d provient d'un couplage indirect par l'intermédiaire d'un anion oxygène. Dans certains cas (NiO par exemple), les corrélations électroniques deviennent très fortes, et le modèle de bande devient caduc. Les électrons sont alors localisés (transition de Mott) et on doit faire appel à des modèles appropriés, comme le modèle de Hubbard. Dans ce travail, nous n'aborderons que des oxydes

« simples », c'est-à-dire pour lesquels la description de la structure électronique par le modèle de bandes est correcte. Le cas des oxydes corrélés sera abordé dans des travaux futurs.

La dernière caractéristique des orbitales d est l'éclatement des cinq niveaux dégénérés dans l'ion libre par le champ cristallin des oxygènes voisins dans le cristal. Par exemple dans un environnement octaédrique, on obtient ainsi deux orbitales e_g et trois orbitales t_{2g} , séparées par un gap de 1 à 2 eV. Bien que ce phénomène soit important pour les liaisons chimiques dans les oxydes des métaux de transition, nous n'en tiendrons pas compte dans les modèles que nous avons développés. Ceci devra sans doute être corrigé dans des modèles futurs plus élaborés.



Nous avons reportés sur la figure (I-12) le diagramme schématique des niveaux d'énergie de TiO_2 , dont on parlera principalement dans ce travail et qui illustre ce qui précède. La figure (I-13) est l'équivalent de la précédente pour Ti_2O_3 . Il est intéressant de comparer les deux pour illustrer la discussion que nous aurons à propos de la portabilité, ou transférabilité, d'un potentiel : pour quelle raison pourrait-on décrire ces deux oxydes, l'un isolant (bande d vide) et l'autre semi-conducteur (bande d partiellement occupée) avec les mêmes paramètres ? D'autre part, Ti_2O_3 peut être vu, à la structure cristalline près, comme du

TiO_2 auquel on a ôté un quart des oxygènes, ou introduit 25 % de lacunes d'oxygène. La création de lacunes d'oxygène dans TiO_2 a pour effet de peupler la bande (ou partie de la bande) d , lui conférant ainsi un caractère métallique.

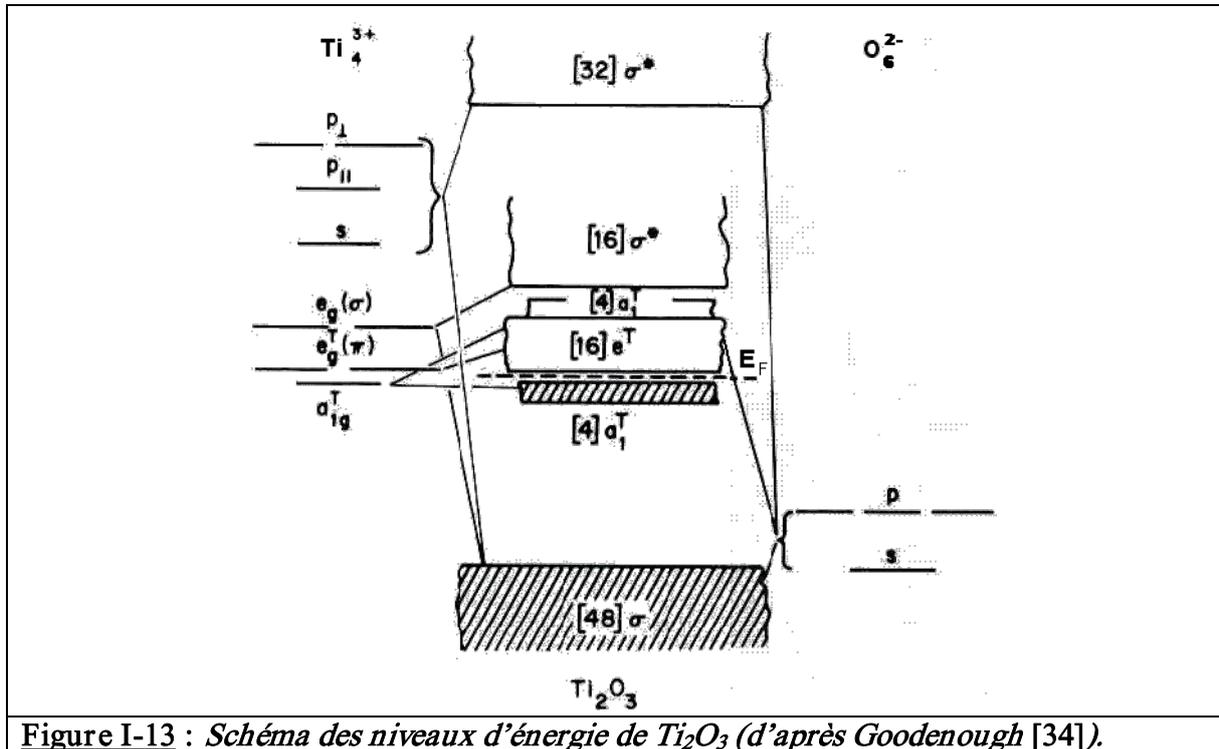


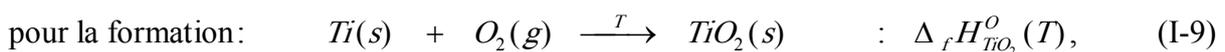
Figure I-13 : Schéma des niveaux d'énergie de Ti_2O_3 (d'après Goodenough [34]).

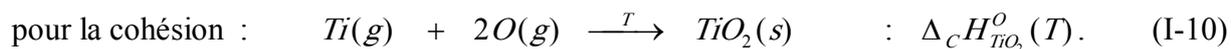
I-6. Formation et cohésion de TiO_2 solide parfait et formation d'une lacune d'oxygène dans le rutile

I-6-1. Enthalpies de formation et de cohésion du cristal parfait

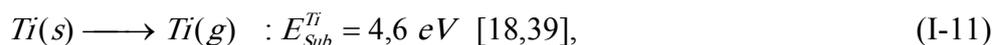
Tout d'abord, signalons que dans ce mémoire, il arrivera que l'on confonde énergie et enthalpie, en parlant de la cohésion du cristal ou de la formation d'un défaut par exemple, ce qui n'est évidemment pas correct. En effet, l'énergie est liée à des processus à volume constant et l'enthalpie à des processus à pression constante. Les réactions ne concernant que des solides aux pressions faibles, la différence sera toutefois négligée.

Par définition, l'enthalpie de formation d'un composé est l'enthalpie mise en jeu lors de la formation de ce composé à partir des éléments qui le constituent pris dans leur état standard (forme stable à 1 bar et à la température de travail) et son enthalpie de cohésion est comptée à partir des éléments pris dans l'état atomique (infiniment séparés ou gazeux), état qui est pris comme zéro d'énergie. Ainsi, nous obtenons pour une mole de TiO_2 :





$\Delta_f H_{TiO_2}^O(T)$ est une grandeur expérimentale qui peut être trouvée dans les tables thermodynamiques. Par exemple, dans les tables Janaf [38], on trouve $-9,76 \text{ eV}$ dans une large gamme de température (0-1500K) avec une erreur d'environ $\pm 0,05 \text{ eV}$. En simulation, nous avons naturellement accès à l'enthalpie de cohésion, $\Delta_C H_{TiO_2}^O(T)$. Il nous faut donc l'estimer à partir de $\Delta_f H_{TiO_2}^O(T)$. La différence entre les deux processus précédents est constituée d'une part de la sublimation du titane :



et d'autre part de la dissociation de la molécule d'oxygène :



On obtient donc :

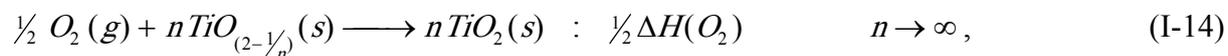
$$\Delta_C H_{TiO_2}^O(T) = \Delta_f H_{TiO_2}^O(T) - E_{Sub}^{Ti} - DO_2, \quad (I-13)$$

soit $\Delta_C H_{TiO_2}^O(T) = -19,52 \text{ eV}$. Cette valeur peut varier de quelques pourcents selon les sources bibliographiques. Nous adopterons dans ce qui suit la valeur $-19,9 \text{ eV}$ proposée par plusieurs auteurs [40,41] à partir des données de la référence [39].

I-6-2. Enthalpie de formation d'une lacune d'oxygène dans TiO_2

Nous verrons par la suite que la connaissance de cette grandeur est extrêmement utile pour la validation des modèles que nous avons utilisés ou développés. Ceci n'est d'ailleurs pas nouveau et une étude thermodynamique sur ce point avait déjà été menée par Tétot et Gerdanian sur plusieurs oxydes non-stœchiométriques [42].

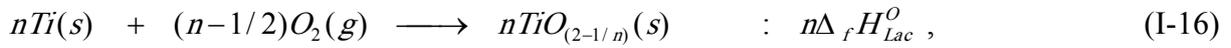
Dans le cas de TiO_2 rutile, l'enthalpie de formation d'une lacune d'oxygène peut être évaluée à partir des mesures calorimétriques de l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans l'oxyde, $\Delta H(O_2)$. Ces mesures ont été effectuées à 1323 K [5] mais nous supposerons que la valeur obtenue pour la lacune ne varie pas de façon significative avec la température. Le processus mis en jeu au cours de ces mesures est :



qui correspond à la disparition de la dernière lacune d'oxygène dans l'oxyde. Ce processus est équivalent à n fois la différence des processus de formation du cristal parfait (I-9) :



et du cristal contenant une lacune :



soit :

$$\frac{1}{2}\Delta H(O_2) = n(\Delta_f H_{Parfait}^O - \Delta_f H_{Lac}^O). \quad (I-17)$$

En utilisant la relation (I-13) entre l'enthalpie de formation et l'enthalpie de cohésion, on obtient :

$$\frac{1}{2}\Delta H(O_2) = n(\Delta_c H_{Parfait}^O + DO_2 + E_{sub}^{Ti} - \Delta_c H_{Lac}^O - (1-1/2n)DO_2 - E_{sub}^{Ti}) \quad n \longrightarrow \infty,$$

soit :

$$\frac{1}{2}\Delta H(O_2) = n(\Delta_c H_{Parfait}^O - \Delta_c H_{Lac}^O - 1/2nDO_2), \quad n \longrightarrow \infty. \quad (I-18)$$

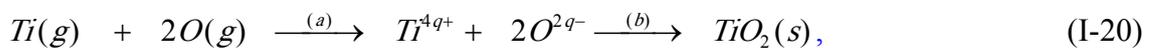
L'enthalpie de formation d'une lacune d'oxygène est donc égale à :

$$H_{V_o} = n\Delta_c H_{Lac}^O - n\Delta_c H_{Parfait}^O = -\frac{1}{2}(\Delta H(O_2) - DO_2), \quad (I-19)$$

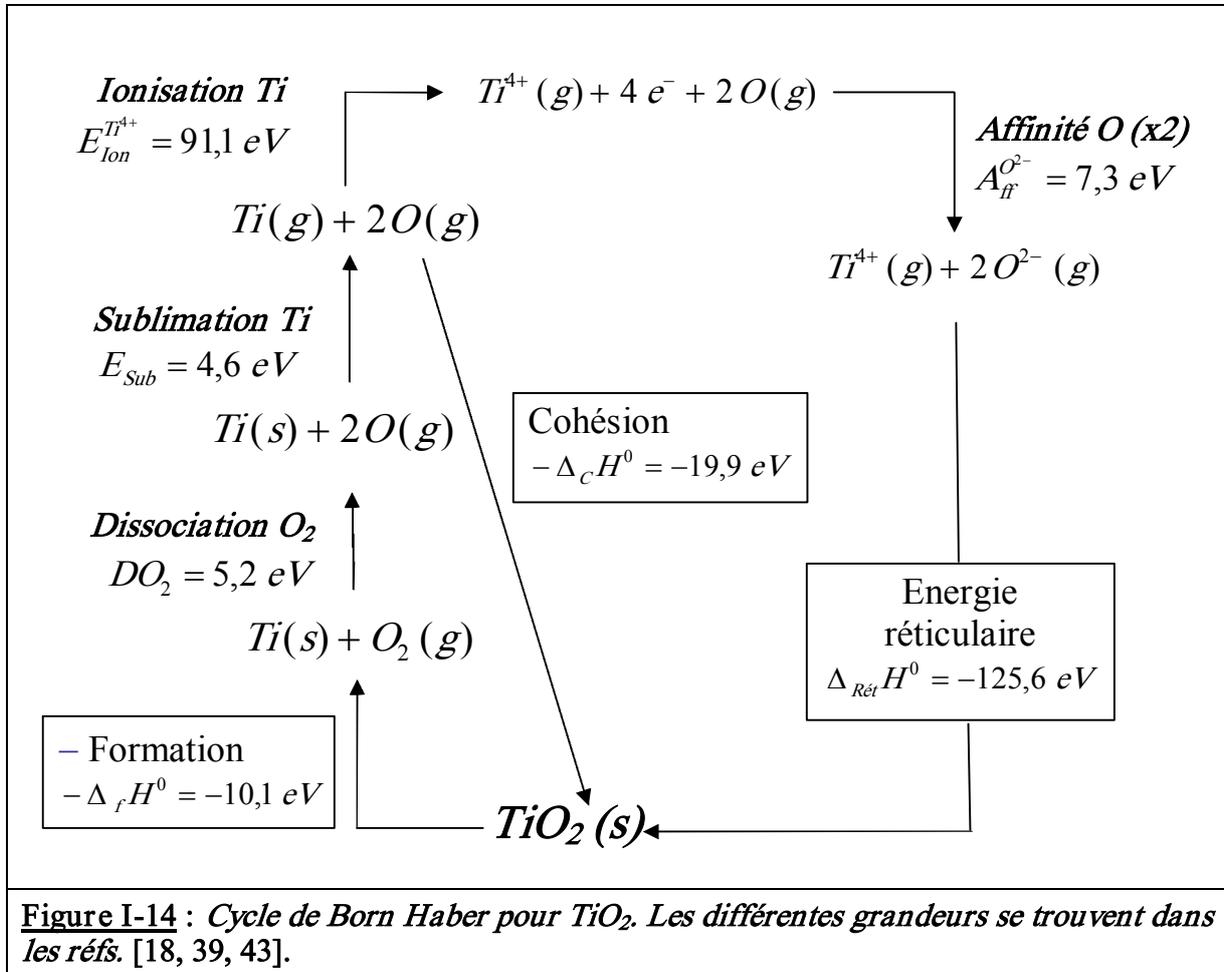
soit $H_{V_o} \approx 7,5 \text{ eV}$. En simulation, cette grandeur est directement obtenue par différence entre les énergies de cohésion des boîtes de simulation contenant un défaut d'une part et parfaite d'autre part.

I-6-3. Ionisation et énergie réticulaire

Afin de bien distinguer entre les différents modèles utilisés par la suite, il est utile de considérer dans le processus (I-10) conduisant à la cohésion de l'oxyde une étape intermédiaire de création des ions par transfert d'électrons entre les atomes d'oxygène et de métal :



où q est la charge transférée par unité de charge ($q \in \{0,1\}$). Lorsque les charges sont égales aux charges formelles, c'est-à-dire lorsque $q=1$, les différentes étapes conduisant à la formation de l'oxyde peuvent être reliées par le cycle de Born-Haber reporté sur la figure (I-14).



On en déduit l'énergie réticulaire, correspondant au processus de formation du cristal à partir des ions :

$$\Delta_{Ret}H_{TiO_2}^0 = \Delta_c H^0 - E_{Ion}^{Ti^{4+}} - 2 A_{ff}^{O^{2-}},$$

soit $\Delta_{Ret}H_{TiO_2}^0 = -125,6 \text{ eV}$ [43].

Ceci nous amène tout naturellement au modèle de Born qui, avec plus ou moins de raffinements, a servi de base à la plupart des simulations sur les oxydes. La description de ce modèle et son application au TiO_2 rutile va faire l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre I :

- [1] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48** 53 (2002)
- [2] U. Kimer, K. D. Schierbaum, W. Gopel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer et W. F. Chu, *Sens. Actuators B* **1** 103 (1990)
- [3] P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwieroth, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills et S. Akbar, *J. Phys. Chem.* **103** 4412 (1999)
- [4] Y. Xu, K. Yao, X. Zhou et Q. Cao, *Sens. Actuators B* **13-14** 492 (1993)
- [5] C. Picard et P. Gerdanian, *J. Solid State Chem.* **14**, 66 (1975)
- [6] F. Millot, M. G. Blanchin, R. Tétot, J. F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard et B. Touzelin, *Prog. Solid State Chem.* **17**, 263 (1987)
- [7] N. Capron et G. Boureau, *Int. J. Quantum Chem.* **99**, 677 (2004)
- [8] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm et B. Johansson, *Nature* **410** 653 (2001)
- [9] W. Luo, S. F. Yang, Z. C. Wang, Y. Wang, R. Ahuja, B. Johansson, J. Liu et G. T. Zou, *Solid State Commun.* **49**, 133 (2005)
- [10] A. Beltran, L. Garcia et J. Andrés, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23417 (2006)
- [11] J. Muscat, V. Swamy et N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **65**, 224112 (2002)
- [12] J. Haines et J. M. Leger, *Physica B* **192**, 233 (1993)
- [13] F. Dacheille, P. Y. Simons et R. Roy. *Am. Mineral.* **53**, 1929 (1968)
- [14] T. Mitsuhashi et O. J. Kleppa, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 356 (1979)
- [15] J. L. Margrave et B. D. Kybett, *Tech. Rept. AFMO-TR*, p 65 (1965)
- [16] A. Navrotsky et O. J. Kleppa, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 626 (1967)
- [17] C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.* **39**, 498 (1961)
- [18] *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R. C. West (CRC, Cleveland, 1986)
- [19] R. A. Robie et D. R. Waldbaum, *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1259**, 146 (1966)
- [20] J. K. Burdett, T. Hughbanks, J. G. Miller, J. W. Richardson, Jr. et J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987)
- [21] A. Navrotsky, J. C. Jamieson et O. J. Kleppa, *Science*, **158**, 388 (1967)
- [22] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, *et al.*, *Chem. Mater.* **7**, 663 (1995)
- [23] J. Yang, S. Mei et J. M. F. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1361 (2000)
- [24] R. D. Shannon et J. A. Paks, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 391 (1965)
- [25] X. Bokhimi, A. Morales, E. Ortiz, T. Lopez, R. Gomez et J. Navarrete, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **29**, 31 (2004)
- [26] V. N. Koparde et P. T. Cummings, *J. Phys. Chem. B* **109**, 24280 (2005)
- [27] Y. Hu, H. L. Tsai et C. L. Huang, *Mater. Sci. Eng. A* **344**, 209 (2003)
- [28] E. P. Meagher et G. A. Lager, *Can. Mineral.* **17**, 77 (1979)
- [29] C. J. Howard, T. M. Sabine et F. Dickson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B 47**, 462 (1991)
- [30] H. Le Roux et L. Glasser, *J. Mater. Chem.* **7** (5), 843 (1997)
- [31] M. Calatayud, P. Mori-Sanchez, A. Beltran, A. Martin Pendas, E. Francisco, J. Andrés et J. M. Recio, *Phys. Rev. B* **64**, 184113 (2001)
- [32] P. W. Tasker, *J. Phys. C* **12** 4977 (1979)
- [33] J. P. LaFemina, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **3** 297 (1994)
- [34] J. B. Goodenough, *Les Oxydes des Métaux de Transition*, Gauthier-Villars, (1973)
- [35] C. Noguera, *Physique et Chimie des Surfaces d'Oxydes*, éd. Eyrolles/CEA, Saclay (1995)
- [36] P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, New York (1987)
- [37] V. E. Henrich et P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1994)
- [38] JANAF Thermochemical Tables First Addendum (Stull 1965)

- [39] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 2002) Sec. 5
- [40] B. S. Thomas, N. A. Marks et B. D. Begg, *Phys. Rev. B* **69**, 144122 (2004)
- [41] F. H. Streitz et J. W. Mintmire, *J. Adhes. Sci. Technol.* **8**, 853 (1994)
- [42] R. Tétot, et P. Gerdanian, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1131 (1985)
- [43] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook* (IFI/Plenum, New York, 1973)

Chapitre II

Modèles ioniques

II-1. Introduction

D'une manière générale, un modèle énergétique doit reproduire au mieux les propriétés structurales (paramètres de maille, relaxations internes des atomes) et physico-chimiques (énergie de cohésion, constantes élastiques, module de compressibilité...) du composé étudié. On peut aussi avoir besoin de calculer les constantes diélectriques, les courbes de dispersion de phonons par exemple. Ce ne sera pas le cas dans ce travail. Le modèle énergétique choisi dépend de la nature des forces de liaisons entre les éléments constituant le composé. Pour un composé ionocovalent comme un oxyde, il faut tenir compte des forces électrostatiques entre les ions et des forces à courtes portées qui décrivent l'aspect covalent des liaisons et la répulsion des nuages électroniques traduisant le principe d'exclusion de Pauli. Deux grandes catégories de modèles semi-empiriques sont utilisées pour l'étude de ces composés :

- les modèles classiques purement ioniques, à ions rigides et charges fixes, issus du modèle original de Born [1,2]. Les charges peuvent être formelles, c'est-à-dire être égales à la valence des ions, ou bien partielles, ce qui est censé introduire une partie covalente dans la cohésion du cristal. En fait il n'en est rien, le résultat étant simplement de diminuer l'énergie électrostatique surestimée dans le premier cas. Une amélioration du modèle de Born consiste à décrire les ions oxygènes par le modèle de la coquille (shell model), ce qui permet leur polarisation et donc, dans certains cas une meilleure description des phonons.

- les modèles à charges variables développés plus récemment (QEq). Les charges sont déterminées de façon à imposer l'égalité du potentiel chimique (ou de l'électronégativité) sur chaque ion. De plus, les ions ne sont pas ponctuels mais décrits par des densités de charge.

Les modèles ioniques seront décrits dans ce chapitre et les modèles à charges variables feront l'objet des chapitres suivants.

II-2. Modèle classique de Born

Dans la description de Born, la cohésion du cristal est d'origine purement électrostatique. Les ions sont rigides, ponctuels et portent des charges entières correspondant

aux charges formelles ($q = 1$ dans l'équation I-20). Pour éviter l'effondrement du cristal sur lui-même, il est nécessaire d'introduire des répulsions à courte portée entre les ions, traduisant ainsi le principe d'exclusion de Pauli. L'énergie réticulaire calculée précédemment [cf. figure (I-14)] est donc la somme de l'énergie de cohésion électrostatique, appelée énergie de Madelung (E^M) et de l'énergie à courte portée, E^{CP} , répulsive (ramenées à une formule unité) :

$$\Delta_{\text{Ret}} H^0 = E^M + E^{CP} \quad (\text{II-1})$$

II-2-1. Energie de Madelung

L'énergie de Madelung du cristal dans son ensemble (N formules unités) est la somme des interactions coulombiennes élémentaires entre les paires d'ions i et j portant des charges q_i et q_j respectivement et distants de r_{ij} :

$$N \times E^M = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{II-2})$$

que l'on peut réécrire :

$$N \times E^M = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \left[\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \right].$$

Le terme entre crochets est le potentiel électrostatique V_i sur la charge q_i dû à toutes les autres charges. Pour un oxyde de formule MO_m , l'énergie de Madelung par formule unité devient donc :

$$E^M = \frac{1}{2} [mq_o V_o + q_c V_C],$$

où q_o et q_c sont respectivement les charges sur l'oxygène et sur le cation. Ces charges sont telles que $q_c = -mq_o$, ce qui conduit à :

$$E^M = \frac{mq_o}{2} [V_o - V_C]. \quad (\text{II-3})$$

On montre aisément que :

$$V_o - V_C = -\frac{2q_o \alpha}{mR}, \quad (\text{II-4})$$

où α est la constante de Madelung qui ne dépend que du réseau cristallin considéré et est définie par :

$$\frac{\alpha}{R} = \sum \frac{(\pm)}{r_{ij}},$$

où R est la distance anion-cation premier voisin. Il s'ensuit que :

$$E^M = -\frac{q_o^2 \alpha}{R}. \quad (\text{II-5})$$

Plusieurs méthodes analytiques ont été proposées pour le calcul de α [3-5]. En simulation, les systèmes étudiés étant relaxés ou imparfaits, le calcul de l'énergie électrostatique nécessite des méthodes numériques spécifiques. Nous présentons en annexes (A-II et A-III), les deux méthodes que nous avons utilisées dans ce travail : la sommation d'Ewald [3] et la méthode de neutralisation de charges [6].

La valeur de α pour le réseau rutile est 4,82. Les charges formelles des ions Ti et O dans le cristal parfait TiO_2 sont $q_{Ti} = +4$ et $q_o = -2$ respectivement et la distance R moyennée sur les toutes les paires de premiers voisins est égale à 1,95 Å. Ainsi :

$$E_{TiO_2}^M = -\frac{4 \times 4,82}{1,95} \times 14,4 = -142,4 \text{ eV},$$

où la constante 14,4 tient compte des unités : R en Å et E^M en eV.

II-2-2. Energie à courte portée

Dans les solides ioniques, pour décrire les forces de répulsion entre ions, on emploie souvent le potentiel de Born-Mayer, qui est un potentiel de paires, avec une loi exponentielle qui suit la variation d'amplitude des fonctions d'onde atomiques. Il est de la forme :

$$V_{ij} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right), \quad (\text{II-6})$$

où A_{ij} et ρ_{ij} sont des paramètres empiriques qui dépendent de la paire d'atomes i et j en interaction. Ils représentent l'amplitude du potentiel et la dureté des ions, respectivement [7-9]. Ce potentiel varie très vite avec la distance interatomique, de telle sorte que l'énergie répulsive est presque entièrement contenue dans les premiers voisins.

A courte portée, l'effet de la polarisation des ions (oxygène notamment) engendre des moments dipolaires importants aux premiers voisins; d'où une interaction attractive

coulombienne dipôle-dipôle de type attraction de Van Der Waals, caractéristique des gaz rares, de forme :

$$W_{ij} = -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (\text{II-7})$$

où C_{ij} est un paramètre empirique qui dépend des espèces mises en interaction.

En final, l'énergie de courte portée E^{CP} est exprimée sous la forme du potentiel de Buckingham qui est la somme du potentiel de répulsion de Born-Mayer et du terme de Van Der Waals :

$$E^{CP} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (\text{II-8})$$

Les paramètres A_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} sont ajustés sur les paramètres cristallins, l'énergie de cohésion du cristal, et certaines propriétés de volume, telles que les constantes élastiques et diélectriques et le module de compressibilité.

D'après l'équation (II-1) et la valeur de l'énergie de Madelung calculée plus haut, on déduit l'énergie à courte portée dans TiO_2 :

$$E_{TiO_2}^{CP} = \Delta_{\text{Re}t} H_{TiO_2}^0 - E_{TiO_2}^M = -125,6 + 142,4 = 16,8 \text{ eV}.$$

En résumé, dans le modèle de Born, ou modèle à charges fixes formelles (MCFF), l'énergie de cohésion de TiO_2 rutile, $\Delta_c H_{TiO_2}^0$, que l'on réécrira E_{Coh} dans la suite par souci d'homogénéité, est la somme de l'énergie électrostatique, $E_{Coh}^{ES} = -36,7 \text{ eV}$, comprenant l'énergie de Madelung ($E^M = -142,4 \text{ eV}$) et l'énergie d'ionisation ($91,1 + 2 \times 7,3 = 105,7 \text{ eV}$, cf. le cycle de Born-Haber, figure (I-14)) et de l'énergie répulsive à courte portée ($E_{Coh}^{CP} = 16,8 \text{ eV}$) :

$$E_{Coh} = E_{Coh}^{ES} + E_{Coh}^{CP} = (-142,4 + 105,7) + 16,8 = -19,9 \text{ eV} \quad (\text{II-9})$$

Nous allons dans ce qui suit faire une analyse détaillée des interactions à courte portée, en y incluant l'énergie de formation de la lacune d'oxygène, qui éclairera l'insuffisance de ce type de modèle pour une description crédible des oxydes. Pour ce faire, nous nous limiterons aux interactions entre premiers voisins, ce qui est, comme nous l'avons souligné plus haut et comme l'a confirmé l'ensemble de nos calculs, une approximation tout à fait justifiée.

Dans TiO_2 rutile, un atome de titane est situé au centre d'un octaèdre formé par 6 atomes d'oxygène premiers voisins distants de 1,95 Å en moyenne [figures (I-1) et (I-2)]. Chaque atome d'oxygène est entouré en premier voisin de 3 atomes de titane et de 11 atomes d'oxygène distribués sur trois couronnes à des distances de 2,57, 2,77 et 2,95 Å. Nous considérerons par la suite une seule couronne de 11 voisins à une distance moyenne de 2,77 Å. Les bandes d des cations Ti^{4+} étant vides, nous négligerons les interactions à courte portée entre ces ions. Nous verrons par la suite que dans les modèles proposés, ces interactions, bien que parfois considérées, sont tout à fait négligeables. Si V_{Ti-O} et V_{O-O} symbolisent respectivement les interactions de paire $Ti-O$ et $O-O$, l'énergie à courte portée s'écrit :

$$E_{Coh}^{CP} = 6 V_{Ti-O} + 11 V_{O-O} = 16,8 \text{ eV}. \quad (II-9)$$

La lacune d'oxygène

Considérons, dans le cadre du MCFF, le processus de formation d'une lacune d'oxygène, V_o , dans TiO_2 :



Nous avons vu (éq. I-19) que l'énergie mise en jeu dans ce processus est $E_{V_o} = 7,5 \text{ eV}$. Cette énergie se compose de 3 termes :

- un terme ionique, $E_{V_o}^{ion}$, comprenant la formation de l'oxygène neutre à partir de l'ion O^{2-} et la formation des deux ions Ti^{3+} à partir des deux ions Ti^{4+} ,
- un terme coulombien, $E_{V_o}^M$, traduisant la perte d'énergie de Madelung,
- un terme de courte portée, $E_{V_o}^{CP}$.

La somme des deux premiers termes constitue la partie électrostatique :

$$E_{V_o}^{ES} = E_{V_o}^{ion} + E_{V_o}^M \text{ et}$$

$$E_{V_o} = E_{V_o}^{ES} + E_{V_o}^{CP}.$$

Le terme ionique est calculé à partir des données des tables [10,11] : $E_{V_o}^{ion} = -93,8 \text{ eV}$. Le terme de Madelung $E_{V_o}^M$ a été évalué par des simulations Monte Carlo relaxées : $E_{V_o}^M \approx 108 \text{ eV}$, et donc : $E_{V_o}^{ES} = 14,2 \text{ eV}$. On en déduit le terme de courte portée :

$$E_{V_o}^{CP} = E_{V_o} - E_{V_o}^{ES} \approx -6.5 \text{ eV}.$$

Cette énergie peut être décomposée en interactions de paires en remarquant que la formation d'une lacune d'oxygène brise 3 liaisons $Ti-O$ et 11 liaisons $O-O$. En regroupant avec l'équation (II-9), nous obtenons les deux équations à deux inconnues :

$$E_{Coh}^{CP} = 6 V_{Ti-O} + 11 V_{O-O} = 16,8 \text{ eV} \quad (\text{II-11a})$$

$$E_{V_o}^{CP} = -3 V_{Ti-O} - 11 V_{O-O} \approx -6,5 \text{ eV} \quad (\text{II-11b})$$

On en déduit les valeurs de V_{Ti-O} et V_{O-O} :

$$V_{Ti-O} \approx 3,5 \text{ eV} \text{ et } V_{O-O} \approx -0,35 \text{ eV} \quad (\text{II-12})$$

Le résultat surprenant est la valeur négative de l'interaction V_{O-O} , qui ne peut provenir que d'une attraction de type Van der Waals.

Nous allons confronter notre analyse avec un des modèles ioniques à charges formelles pour TiO_2 le plus cité dans la littérature, proposé par Catlow et coll. [12]. Précisons que pour permettre la polarisation des ions et le calcul des constantes diélectriques, ces auteurs incluent dans leurs potentiels le « modèle de la coquille (shell-model) », dû à Dick et Overhauser [13], que nous présentons rapidement dans l'annexe (A-IV). Nous verrons que l'utilisation ou non de ce modèle dans nos calculs ne modifie pas qualitativement l'analyse énergétique. Les auteurs utilisent des potentiels de Buckingham décrits dans l'équation (II-8), pour lesquels les paramètres, ajustés sur les propriétés du réseau cristallin [tableau (II-2)], sont reportés dans le tableau (II-1).

Il est à noter que les paramètres de maille ne sont pas indiqués, ce qui trouvera une explication par la suite. Les variations des potentiels avec la distance interatomique sont reproduites sur la figure (II-1).

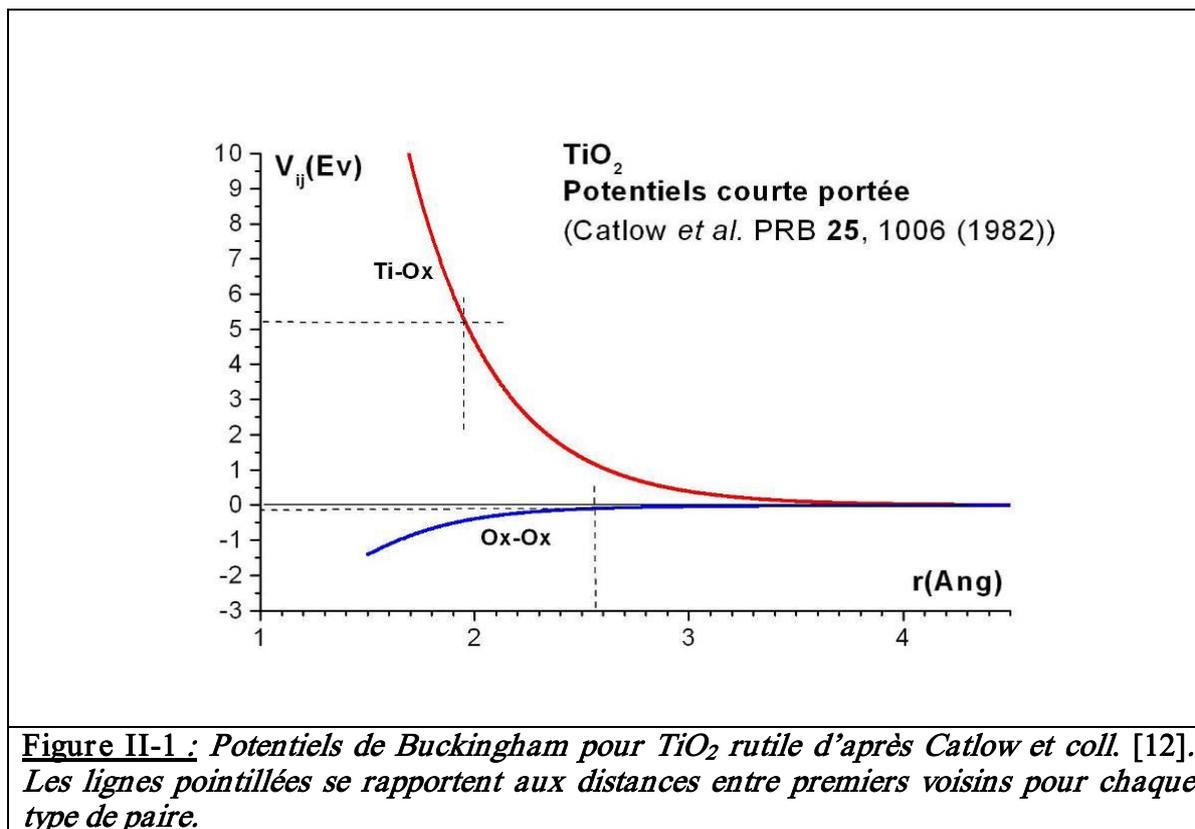
Paramètres du potentiel Buckingham		Paramètres du « Shell Model »	
$A_{Ti^{4+}-O^{2-}}$ (eV)	656,74	$Y_{Ti^{4+}}$ ($ e^- $)	-35,863
$\rho_{Ti^{4+}-O^{2-}}$ (Å)	0,40431	$k_{Ti^{4+}}$ (eV.Å ⁻²)	65974,0
$C_{Ti^{4+}-O^{2-}}$ (eV.Å ⁶)	0,0	$Y_{O^{2-}}$ ($ e^- $)	-2,38856
$A_{O^{2-}-O^{2-}}$ (eV)	22764,30	$k_{O^{2-}}$ (eV.Å ⁻²)	18,413
$\rho_{O^{2-}-O^{2-}}$ (Å)	0,14900		
$C_{O^{2-}-O^{2-}}$ (eV.Å ⁶)	27,063		

Tableau II-1 : Paramètres du potentiel utilisé dans le modèle de Catlow et coll. [12]

Propriétés ajustées	Modèle de Catlow et coll. [12]	Expérimental [a, b, c]
C_{11} (GPa)	253,3	270,1 ^a
C_{12} (GPa)	178,0	176,6
C_{13} (GPa)	209,0	148,0
C_{33} (GPa)	779,2	481,9
C_{44} (GPa)	92,2	123,9
C_{66} (GPa)	221,2	193,0
$\Delta_{Ret} H_{TiO_2}^0$ (eV/TiO ₂)	-109,9	-126,0 ^b
E_{Coh} (eV/TiO ₂)	-4,2	-19,9 ^c

Tableau II-2 : Propriétés ajustées dans le modèle de Catlow et coll. [12]

- a) Constantes élastiques de Traylor et coll., réf. [14]
b) Samsonov, réf. [15]
c) Réf. [10]



On observe que les interactions *cation-cation* sont négligées pour les raisons déjà évoquées. Les signes des interactions $Ti-O$ et $O-O$ sont conformes à ce que prédisent les relations (II-12), mais les valeurs sont assez différentes. En premiers voisins, les interactions $O-O$ sont légèrement attractives : $V_{O-O} = -0,06 eV$, ce qui est dû à la prédominance du terme de Van Der Waals par rapport à la répulsion de Born-Mayer. L'essentiel de l'énergie à courte portée (95%) est donné par les interactions $Ti-O$ en premiers voisins : $V_{Ti-O} = 5,3 eV$. Cette énergie courte portée est de l'ordre de :

$$E^{CP} = 6 V_{Ti-O} + 11 V_{O-O} = 31 eV ,$$

et est donc largement surestimée par rapport aux $16,8 eV$ de l'équation (II-11a). Cette différence de $14 eV$ explique la faible valeur calculée par les auteurs pour l'énergie de cohésion de TiO_2 : $E_{Coh} = -4,2 eV$ au lieu de la valeur expérimentale $E_{Coh}^{Exp} = -19,9 eV$. Plus précisément, les auteurs rapportent une valeur de $-109,9 eV$ pour l'énergie réticulaire au lieu de $-125,6 eV$ [cf. tableau (II-2)], ce qui conduit évidemment à la même différence.

Si l'on s'intéresse maintenant à la lacune d'oxygène, le modèle de Catlow et coll. conduit à :

$$E_{V_o}^{CP} = -3 V_{Ti-o} - 11 V_{O-o} = -16.5 \text{ eV}.$$

En vertu de la relation $E_{V_o} = E_{V_o}^{ES} + E_{V_o}^{CP}$ et de la valeur $E_{V_o}^{ES} = 14,2 \text{ eV}$ déterminée précédemment, on en déduit : $E_{V_o} = -2,3 \text{ eV}$, ce qui n'est pas physique pour une énergie de formation de lacune. Cette valeur approchée a été confirmée par des simulations Monte Carlo qui donnent $E_{V_o} = -2,5 \text{ eV}$ en ions rigides et $E_{V_o} = -1 \text{ eV}$ en introduisant le shell model. Ce résultat peut paraître étonnant alors même que ce modèle avait été développé par leurs auteurs pour étudier les énergies de défauts dans le rutile. La méthode qu'ils utilisent est basée sur la théorie de Mott et Littleton [16], qui consiste à diviser le cristal en deux régions : la région interne entourant le défaut est relaxée, tandis que la région externe est traitée comme un continuum diélectrique polarisable. Le point important est que les configurations d'équilibre sont déterminées en minimisant l'énergie à 0 K et à *volume constant*. C'est la raison pour laquelle les paramètres de maille ne sont pas reportés dans leur article car ils sont imposés à leur valeur expérimentale. Dans ces conditions, la formation d'une lacune conduit bien à une énergie positive. Mais, si on se place dans les conditions d'équilibre, c'est-à-dire à pression nulle, la structure se relaxe et les paramètres prennent les valeurs $a = 4,657 \text{ \AA}$ et $c = 3,175 \text{ \AA}$. Le paramètre a reste raisonnablement proche de la valeur expérimentale (1,4 %), tandis que le paramètre c s'en écarte largement (7,3 %) et que l'énergie réticulaire passe de $-109,9 \text{ eV}$, valeur donnée par les auteurs, à $-110,4 \text{ eV}$ relativement peu différente.

Pour résumer, on peut déduire de ce paragraphe qu'une analyse énergétique relativement simple permet, quasiment sans calculs numériques, de tirer des conclusions sur la validité d'un modèle. La connaissance de l'énergie de formation de la lacune d'oxygène a été ici tout-à-fait utile. Plus généralement, nous sommes convaincus que, contrairement à ce qui est souvent implicitement admis, il est indispensable dans ce type de composé ionocovalent de bien rendre compte de l'énergie de cohésion. En effet, contrairement à un composé métallique, cette énergie a deux composantes de nature tout-à-fait différente, une électrostatique cohésive dépendant directement des charges et une à courte portée qui peut-être répulsive comme ici ou bien, on le verra plus tard, également cohésive. De ce fait, plusieurs modèles de nature très différente peuvent stabiliser une même structure, sans pour autant qu'ils soient tous bien adaptés à la nature du composé. En particulier, le caractère covalent des oxydes nécessite de considérer la délocalisation et le partage des électrons entre anions et cations, ce qui oblige à postuler des charges non entières. Dans le paragraphe suivant,

nous allons nous intéresser à un modèle de ce type, mais qui reste tout de même purement ionique.

II-3. Modèle ionique à charges partielles

II-3-1. Le modèle de Matsui et Akaogi

Matsui et Akaogi [17] ont développé un modèle ionique (MA par la suite) à charges partielles fixes afin d'étudier les propriétés structurales et physiques des quatre polymorphes du TiO_2 (rutile, anatase, brookite et $TiO_2 - II$). Ce modèle a été utilisé par la suite dans plusieurs travaux : parmi ceux-ci, citons l'étude de nanoparticules de dioxyde de titane [18], la simulation de dépôts de Na sur la surface (110) du rutile [19] et l'étude des surfaces denses où il a servi comme modèle comparatif au modèle à charges variables [20,21].

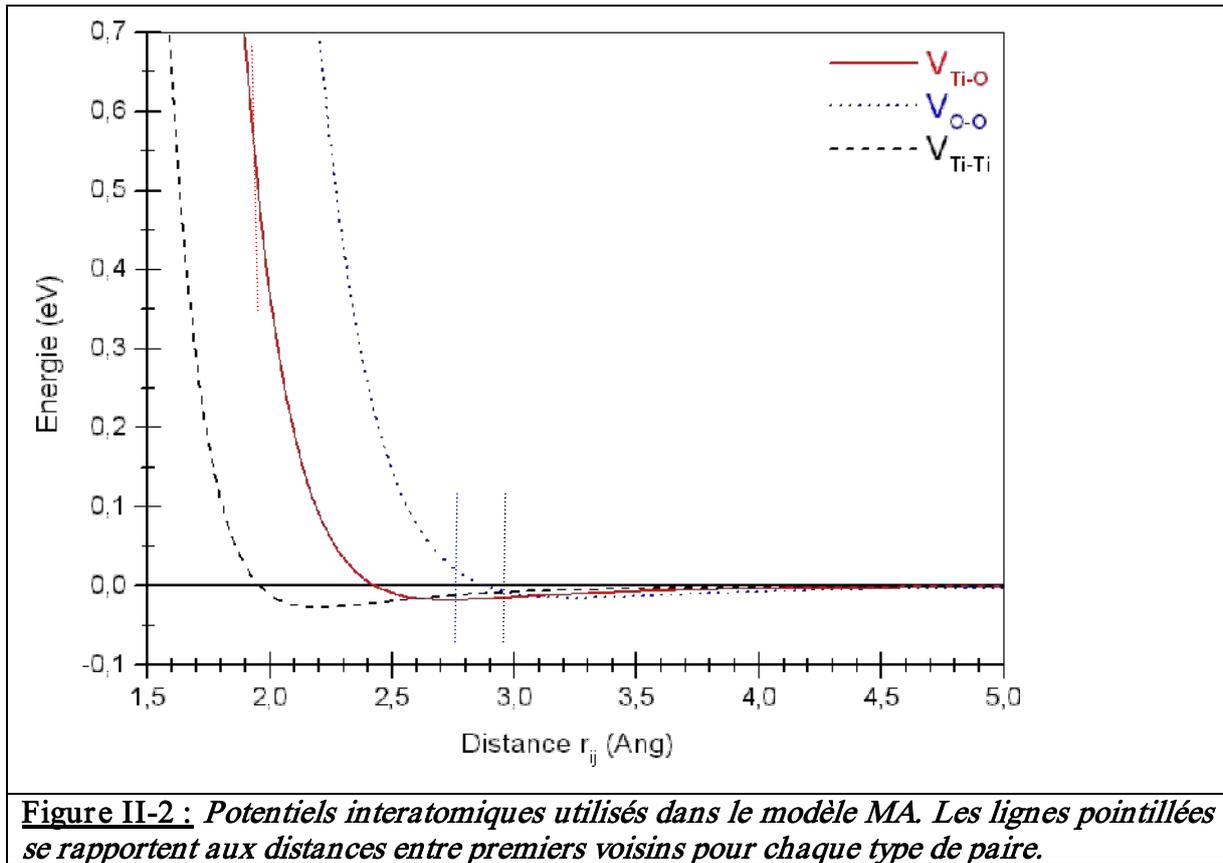
Ce modèle énergétique se compose d'un terme d'énergie coulombienne et d'un potentiel de Buckingham à courte portée. Ce dernier comporte un terme de dispersion de Van Der Waals et un terme de type Gilbert que l'on peut assimiler à un potentiel de Born-Mayer. Le potentiel d'interaction entre deux ions i et j s'écrit :

$$V_{ij} = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_i C_j r_{ij}^{-6} + f \cdot (B_i + B_j) \cdot \exp\left[\frac{(A_i + A_j - r_{ij})}{(B_i + B_j)}\right] \quad (II-13)$$

Dans cette expression, q_i , A_i , B_i et C_i sont respectivement la charge effective, le rayon de répulsion, le paramètre de dureté, et le coefficient de Van Der Waals de l'atome i . Le préfacteur f est égal à $4,184 \text{ kJ} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les charges effectives q_{Ti} et q_O utilisées dans ce modèle sont obtenues d'après les calculs des courbes de dispersion de phonons de Traylor et coll. [14]. La valeur de C_O a été déterminée dans des travaux antérieurs sur les silicates de magnésium [22,23]. Les autres paramètres, reportés dans le tableau (II-3) sont ajustés sur les constantes élastiques du rutile et sur les paramètres de maille du rutile, de l'anatase et de la brookite (cf. chap. I).

	$q_i \left(e^- \right)$	$A_i \text{ (\AA)}$	$B_i \text{ (\AA)}$	$C_i \left(\text{\AA}^3 \cdot \text{kJ}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \right)$
Ti	+2,196	1,1823	0,077	22,5
O	-1,098	1,6339	0,117	54,0

Tableau II-3 : Paramètres du potentiel utilisé dans le modèle de Matsui et Akaogi [17].



L'accord entre les grandeurs ajustées et expérimentales est tout-à-fait correct et n'a donc pas été reporté ici. Précisons que tous ces résultats sont obtenus à pression nulle, contrairement au modèle précédent. Les potentiels interatomiques issus de ces ajustements sont représentés sur la figure (II-2).

De nouveau, les interactions *cation-cation* pourront être négligées car on obtient $V_{Ti-Ti} = -0,008 \text{ eV}$ en premiers voisins. On obtient par ailleurs, toujours en premiers voisins : $V_{Ti-O} = 0,512 \text{ eV}$ et $V_{O-O} = 0,029 \text{ eV}$. Le signe de l'interaction *O-O* a changé par rapport au modèle précédent, mais il reste clair que l'essentiel de l'interaction à courte portée provient des paires *Ti-O* premières voisines.

II-3-2. Analyse énergétique du modèle MA

II-3-2-1. Energie électrostatique

Les charges effectives utilisées par Matsui et Akaogi sont $q_{Ti} = +2,196$ et $q_O = -1,098$, respectivement. Nous avons calculé les valeurs de l'énergie d'ionisation du titane et de l'affinité de l'oxygène correspondant à ces charges en extrapolant les valeurs expérimentales pour les charges entières, qui peuvent être assez bien reproduites par des courbes de forme

quadratique. Cette procédure sera détaillée dans le chapitre suivant [figures (III-1-a) et (III-1-b)]. Nous obtenons ainsi :

$$E_{ion}^{Ti} = 5,286 q_{Ti}^2 \quad \text{et} \quad (II-14)$$

$$E_{ion}^O = 6,081 q_O^2 + 7,543 q_O. \quad (II-15)$$

L'énergie d'ionisation du cristal s'en déduit :

$$E_{ion} = E_{ion}^{Ti^{2,196+}} + 2 E_{ion}^{O^{1,098-}} = 25,5 - 2 \times 0,95 = 23,6 \text{ eV}.$$

L'énergie de Madelung correspondant à ces charges partielles est calculée à l'aide de l'équation (II-5) :

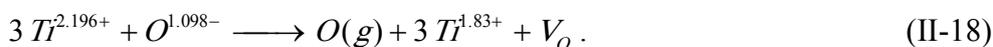
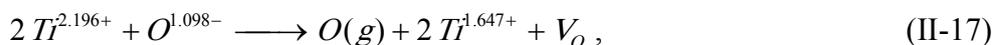
$$E^M = -\frac{1,098^2 \times 4,82}{1,95} \times 14,4 = -42,9 \text{ eV}.$$

L'énergie de cohésion électrostatique est donc égale à :

$$E_{Coh}^{ES} = E_{ion} + E^M = -19,3 \text{ eV}. \quad (II-16)$$

La lacune d'oxygène

Avec des charges partielles, le processus de formation de la lacune d'oxygène peut être décrit de deux manières, selon que l'on répartit la charge de l'oxygène vacant sur deux cations premiers voisins, comme auparavant, ou bien sur les trois cations premiers voisins :



Par raison de symétrie autour de la lacune, il paraît naturel de choisir la deuxième solution (les deux solutions conduisent d'ailleurs à des résultats comparables en ce qui concerne l'énergie). L'énergie d'ionisation du titane à $q_{Ti} = +1,83$, calculée à l'aide de l'équation (II-14) est $E_{ion}^{Ti^{1,83+}} = 17,7 \text{ eV}$. La différence des énergies d'ionisation du titane entre ses deux états $q_{Ti} = +2,196$ et $q_{Ti} = +1,83$ vaut $\Delta E_{ion}^{Ti} = E_{ion}^{Ti^{2,196+}} - E_{ion}^{Ti^{1,83+}} = 25,5 - 17,7 = 7,8 \text{ eV}$, et la variation de l'énergie d'ionisation lors de la création de la lacune est donc :

$$E_{V_O}^{ion} = -(3 \times 7,8 - 0,95) \approx -22,4 \text{ eV}.$$

Des simulations Monte Carlo relaxées nous ont permis d'estimer le terme de Madelung : $E_{V_o}^M \approx 35,3 \text{ eV}$. On obtient donc pour la partie électrostatique de l'énergie de formation de la lacune :

$$E_{V_o}^{ES} \approx 12,9 \text{ eV}. \quad (\text{II-19})$$

II-3-2-2. Energie à courte portée

A partir des valeurs expérimentales $E_{Coh}^{\text{exp}} = -19,9 \text{ eV}$ et $E_{V_o}^{\text{exp}} = 7,5 \text{ eV}$ et des deux termes électrostatiques déterminés plus haut, on obtient pour les énergies courte portée :

$$E_{Coh}^{CP} = 6 V_{Ti-O} + 11 V_{O-O} = -0,6 \text{ eV} \text{ et}$$

$$E_{V_o}^{CP} = -3 V_{Ti-O} - 11 V_{O-O} = -5,4 \text{ eV}.$$

On en déduit que, avec la valeur des charges considérées dans ce modèle, les interactions à courte portée devraient, pour rendre compte des valeurs expérimentales des énergies de cohésion et de formation de la lacune, prendre les valeurs :

$$V_{Ti-O} \approx -2,0 \text{ eV} \text{ et } V_{O-O} \approx 1,04 \text{ eV}.$$

Les signes de ces interactions sont intuitivement plus satisfaisants que celles découlant du modèle à charges formelles. En effet l'attraction $Ti-O$ est en accord avec une liaison covalente qui doit être cohésive et la répulsion $O-O$ n'est pas surprenante. Ceci vient bien sûr du fait que l'énergie électrostatique est maintenant réduite du fait des charges partielles.

Toutefois, les paramètres ajustés par Matsui et Akaogi ne sont pas en accord du tout avec ces prévisions. L'équation (II-13) conduit en effet aux interactions :

$$V_{Ti-O} \approx 0,51 \text{ eV} \text{ et } V_{O-O} \approx 0,03 \text{ eV}.$$

Avec ces valeurs, on obtient pour les énergies à courte portée :

$$E_{Coh}^{CP} = 6 V_{Ti-O} + 11 V_{O-O} = 3,4 \text{ eV} \text{ et } E_{V_o}^{CP} = -3 V_{Ti-O} - 11 V_{O-O} = -1,9 \text{ eV}.$$

Les énergies totales se calculent en ajoutant les parties électrostatiques (II-16 et II-19) :

$$E_{Coh} = -19,3 + 3,4 = -15,9 \text{ eV} \text{ et}$$

$$E_{V_o} = 12,9 - 1,9 = 11 \text{ eV}.$$

L'énergie de cohésion est donc sous estimée de 20% et l'énergie de la lacune est surestimée de 47%.

Des simulations Monte Carlo relaxées, nous ont permis d'obtenir les valeurs « exactes » suivantes : $E_{Coh}^{ES}(exacte) = -19,3 \text{ eV}$, $E_{Coh}^{CP}(exacte) = 3,1 \text{ eV}$, $E_{Coh}(exacte) = -16,2 \text{ eV}$ et $E_{V_o}(exacte) = 10,4 \text{ eV}$, ce qui montre que l'analyse précédente est extrêmement fiable et permet de comprendre d'où proviennent exactement les différentes composantes de l'énergie.

Nous avons calculé avec ce modèle les énergies des trois surfaces les plus stables du rutile [*cf* annexe (A-V) pour la définition d'une énergie de surface] :

$$E_{(110)} = 1,5 \text{ J.m}^{-2}, E_{(100)} = 1,8 \text{ J.m}^{-2}, E_{(001)} = 2,4 \text{ J.m}^{-2}.$$

La hiérarchie est bonne, mais les énergies sont largement surestimées (d'un facteur 3 pour la (110), *cf* chapitres IV et V).

II-4. Conclusions sur les modèles ioniques

Par modèles ioniques, nous désignons les modèles à charges entières ou partielles, mais portées par des ions ponctuels. Ces ions peuvent être rigides ou décrits par le shell model ou par un des modèles dérivés de celui-ci. Ces modèles ioniques ont un avantage certain, leur simplicité de mise en œuvre, raison pour laquelle ils sont encore largement exploités. Leur utilisation pour l'étude des oxydes doit pourtant être remise en question car ils ne prennent pas en compte le caractère plus ou moins covalent de la liaison *métal–oxygène*, qui est une des caractéristiques principales de ces composés et qui prend part à la cohésion du cristal. Ainsi, d'après des résultats de Moukouri et Noguera [24] obtenus par la méthode des liaisons fortes autocohérentes, cette énergie représente environ la moitié de l'énergie de cohésion de *MgO*, qui est pourtant un oxyde à fort caractère ionique. Dans le cas de *TiO₂*, cet effet doit être encore plus important. Or, les deux modèles ioniques que nous avons explorés donnent une énergie électrostatique supérieure en valeur absolue à l'énergie de cohésion. La différence est compensée par une répulsion *métal–oxygène*, l'interaction *oxygène–oxygène* ne représentant qu'une partie marginale de l'énergie à courte portée. Le problème de fond est donc la surestimation de l'énergie électrostatique dans ces modèles. Evidemment, ceci est moins marqué lorsque l'on considère des charges partielles. Ainsi dans le modèle de Catlow à charge formelle, la partie électrostatique de l'énergie de cohésion ($E_{Coh}^{ES} = -36,7 \text{ eV}$) est presque 9 fois plus grande que l'énergie de cohésion totale estimée à ($E_{Coh} = -4,2 \text{ eV}$), tandis

que ce rapport n'est plus que de 1,2 pour le modèle de Matsui ($E_{Coh}^{ES} = -19,3 eV$ et $E_{Coh} = -16,2 eV$). Remarquons aussi que l'énergie de cohésion est plus proche de la valeur expérimentale ($E_{Coh}^{Exp} = -19,9 eV$) dans le second modèle. Ceci traduit une incompatibilité qui empêche d'obtenir à la fois de bonnes propriétés de réseau (paramètres cristallins, constantes élastiques) et une bonne énergie de cohésion, et ce d'autant plus que les charges sont importantes. Ce point sera repris dans les chapitres suivants et réside dans la compétition entre forces électrostatiques et forces à courte portée dans un solide. Les charges introduites dans le modèle MA (-1,1 pour l'oxygène) sont presque 2 fois inférieures aux charges formelles et de l'ordre de grandeur des charges de Mulliken [25] calculées par les méthodes *ab initio*, et qui se situent entre -1,1 et -1,4 environ pour le TiO_2 [21,26-29]. Bien qu'il soit quelque peu arbitraire d'attribuer une charge à un atome dans un solide ionocovalent, on peut s'accorder à dire que les charges de Mulliken constituent une base plus réaliste que les charges formelles. De ce point de vue, le concept de charges partielles est pertinent. Toutefois, il semble difficile de considérer des charges beaucoup plus faibles que celles considérées dans le modèle MA afin de réduire de façon significative l'énergie électrostatique. Rappelons en effet que cette énergie est une combinaison de l'énergie de Madelung (< 0) et de l'énergie d'ionisation (> 0) et que sa variation est plus lente que le carré des charges. Une manière de diminuer l'énergie électrostatique sans modifier les charges est d'écranter les forces de Coulomb. On peut pour ce faire, soit introduire une constante diélectrique arbitraire, soit, ce qui est plus physique, ne plus considérer les ions comme ponctuels, mais porteurs d'une distribution de charge occupant un certain espace. Les distributions de charges de deux atomes voisins vont alors se recouvrir, évitant ainsi la divergence de la loi de Coulomb aux faibles distances, ce qui, on le verra par la suite, permet de réduire de moitié environ l'énergie électrostatique. Il sera alors possible de rendre compte de la liaison covalente *métal-oxygène* par un potentiel de Morse par exemple [30].

Indépendamment de ce qui précède, une limitation des modèles classiques à charges partielles est leur manque de transférabilité. En effet, les charges étant ajustées sur des grandeurs physiques, on ne peut traiter avec un modèle unique plusieurs oxydes du même métal. De la même façon, la variation des charges autour d'une hétérogénéité (lacune, surface, interface) ne peut être prise en compte. Pour tenter de pallier ces inconvénients, nous nous sommes intéressés à d'autres types de modèles, dits modèles à charges variables qui vont être développés dans les chapitres suivants.

Bibliographie du chapitre II :

- [1] M. Born et K. Huang, “*Dynamic Theory of Crystal Lattices*”, Oxford University Press, London (1954)
- [2] P. Tosi, *Solid State Phys.* **16**, 1 (1964)
- [3] P. P. Ewald, “*Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentialé*”, *Ann. Physik* (Leipzig), **64**, 253 (1921)
- [4] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932)
- [5] F. C. Frank, *Phil. Mag.* **41**, 1287 (1950)
- [6] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot et J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999)
- [7] C. R. A. Catlow et A. M. Sotenham, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** 4321 (1983)
- [8] G. V. Lewis et C. R. A. Catlow, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1149 (1985)
- [9] M. Nadeem et M. J. Akhtar, *6th International Symposium on Advanced Materials*, p 386 (1999)
- [10] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 2002) Sec. 5
- [11] P. W. Atkins, in *Physical Chemistry*, 3rd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1986) p.91
- [12] C. R. A. Catlow, R. James, W. C. Mackrodt et R. F. Stewart, *Phys. Rev. B* **25**, 1006 (1982)
- [13] B. G. Dick et A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958)
- [14] J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow et M. K. Wilkinson, *Phys. Rev. B* **3**, 3457 (1971)
- [15] G. V. Samsonov, “*The Oxide Handbook*”, IFI/Plenum, New York (1973)
- [16] N. F. Mott et M. J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 485 (1938)
- [17] M. Matsui et M. Akaogi, *Mol. Simulation* **6**, 239 (1991)
- [18] V. N. Koparde et P. T. Cummings, *J. Phys. Chem. B* **109**, 24280 (2005)
- [19] M. A. San Miguel, C. J. Calzado et J. F. Sanz, *Surf. Sci.* **409** 92 (1998)
- [20] V. Swamy, J. Muscat, J. D. Gale et N. M. Harrison, *Surf. Sci.* **504** 115 (2002)
- [21] B. S. Thomas, N. A. Marks et B. D. Begg, *Phys. Rev. B* **69**, 144122 (2004)
- [22] M. Matsui, M. Akaogi et T. Matsumoto, *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 101 (1987)
- [23] M. Matsui, *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 234 (1988)
- [24] S. Moukouri et C. Noguera, *Z. Phys. D* **27**, 79 (1993)
- [25] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
- [26] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano et P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* **86**, 3036 (1999)
- [27] P. K. Shelling, N. Yu et J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **58**, 1279 (1998)
- [28] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi et M. Causa, *Phys. Rev. B* **47**, 11717 (1993)
- [29] J. Muscat, N. M. Harrison et G. Thornton, *Phys. Rev. B* **59** 2320 (1999)
- [30] I. M. Torrens, “*Interatomic Potentials*”, Academic Press, New York (1972)

Chapitre III

Modèles à charges variables

III-1. Introduction

Nous avons conclu le chapitre précédent en soulignant trois limitations des modèles ioniques classiques : (1) le fait que les charges soient fixes les rend inappropriés pour décrire des situations hétérogènes, (2) ils surestiment l'énergie électrostatique, (3) ils ne traduisent pas le caractère covalent des oxydes.

Depuis les travaux pionniers de Mortier et coll. [1,2], il y a une vingtaine d'années, des modèles plus sophistiqués à charges variables ont été développés. Ces modèles n'ont été introduits dans des programmes de simulation à l'échelle atomique que quelques années plus tard grâce notamment au formalisme QEq (pour Charge Equilibration) développé par Rappé et Goddard [3]. Le formalisme QEq est une approche simple et facile à mettre en œuvre du principe d'égalité à l'équilibre de l'électronégativité (ou potentiel chimique électronique), qui peut être formulé de façon précise par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,4,5]. A l'équilibre, les charges ioniques sont telles que l'électronégativité est la même sur tous les ions, ce qui est équivalent à minimiser l'énergie électrostatique par rapport aux charges ioniques. La méthode QEq permet donc d'adapter les charges ioniques à leur environnement, structural bien sûr, mais y compris, si on le souhaite, à un champ externe. Une autre avancée dans cette approche est de ne plus considérer les ions comme ponctuels, mais de les représenter par une distribution de charges qui s'étend spatialement. En Pratique, on utilise des orbitales de Slater, mais des formes plus compliquées peuvent être envisagées. A courte portée, ces distributions de charges se recouvrent, ce qui a pour effet d'écranter la loi de Coulomb et de diminuer fortement l'énergie électrostatique. Celle-ci devient nettement inférieure (en valeur absolue) à l'énergie de cohésion. Il faut donc introduire à courte portée des interactions globalement cohésives traduisant les effets de covalence. Ainsi, en théorie, les modèles basés sur le formalisme QEq peuvent répondre aux trois points indiqués plus haut.

Ce chapitre comporte deux parties. Dans la première partie, on décrit le formalisme QEq et, dans la seconde, on présente les modèles existants, bâtis sur ce formalisme. On détaillera plus particulièrement le modèle $MS-Q$ développé notamment pour l'étude des oxydes de titane et qui nous a servi de point de départ pour ce travail.

III-2. Formalisme d'équilibre de charges QEq

III-2-1. Energie atomique en fonction de la charge

En prenant comme référence l'atome neutre, l'énergie d'un atome A en fonction de sa charge Q_A peut s'écrire :

$$E_A(Q) = E_A^0 + Q_A \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} + \frac{1}{2} Q_A^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0} + \dots \quad (\text{III-1})$$

En se limitant au deuxième ordre du développement, les énergies de l'atome A pour $Q = +1$ et $Q = -1$ s'écrivent :

$$E_{A(+1)} = E_A^0 + \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0},$$

$$E_{A(-1)} = E_A^0 - \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0}.$$

$E_{A(+1)}$ représente le potentiel de première ionisation I_1 de l'atome A et $E_{A(-1)}$ l'opposé de son affinité électronique A_e . D'où :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} = \frac{1}{2} (I_1 + A_e) = \chi_A^0, \quad (\text{III-2})$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0} = I_1 - A_e, \quad (\text{III-3})$$

où χ_A^0 représente l'électronégativité, d'après la définition de Mulliken [6].

La signification physique de la dérivée seconde de l'énergie par rapport à la charge, peut être comprise en considérant un cas simple : soit l'atome A ayant une orbitale externe Φ_A occupée par un électron dans son état neutre ; cette orbitale est vide pour l'ion positif et doublement occupée pour l'ion négatif. La différence d'énergie entre les deux états ionisés est :

$$I_1 - A_e = J_{AA}^0, \quad (\text{III-4})$$

où J_{AA}^0 représente la répulsion coulombienne entre les deux électrons occupant l'orbitale Φ_A , ou énergie self-Coulombienne. J_{AA}^0 peut servir à définir un rayon caractéristique de l'atome, R_A^0 , en posant : $J_{AA}^0 = 14,4/R_A^0$ (le facteur 14,4 tient compte des unités : R_A^0 en Å et J_{AA}^0 en eV). Pour l'oxygène, on obtient $R_O^0 = 1.08$ Å, qui est proche de la distance interatomique dans la molécule homopolaire, $R_{OO}^0 = 1.21$ Å.

En principe, les deux grandeurs χ_A^0 et J_{AA}^0 peuvent être déduites de données expérimentales atomiques. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à des molécules ou à des phases condensées, des corrections doivent être apportées aux valeurs atomiques de I_1 et A_e . Concrètement χ_A^0 et J_{AA}^0 seront donc ajustées sur les valeurs des énergies d'ionisation et d'affinité électronique des ions à partir de l'expression suivante, obtenue en combinant les équations (III-1 à III-4) :

$$E_A(Q_A) = E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \quad (\text{III-5})$$

III-2-2. Energie électrostatique

L'énergie électrostatique totale d'un système de N ions en interaction est la somme des énergies d'ionisation et d'interaction :

$$E_{ES}(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N E_A(Q_A) + \sum_{A < B} Q_A Q_B J_{AB} \quad (\text{III-6})$$

J_{AB} est l'interaction coulombienne entre les ions A et B et est donc une fonction de la distance interatomique R_{AB} . Aux grandes distances, J_{AB} traduit la loi de Coulomb classique :

$$J_{AB} = \frac{14,4}{R_{AB}}$$

Aux faibles distances, lorsque les nuages électroniques des ions s'interpénètrent, cette loi n'est plus valide. En effet, lorsque $R_{AB} \rightarrow 0$, J_{AB} doit tendre vers une valeur finie en relation avec J_{AA}^0 et J_{BB}^0 . Dans leur formalisme QEq, Rappé et Goddard [3] ont choisi, parmi les solutions possibles, de décrire les nuages électroniques des ions par une orbitale sphérique de Slater. Ainsi, la distribution de charge d'un atome ayant des électrons externes ns , np , ou nd s'exprime par l'orbitale normalisée :

$$\Phi_{n\zeta}^{Slater} = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r). \quad (\text{III-7})$$

L'exposant ζ est donné par l'expression :

$$\zeta = (2n+1)/(4R_{eff}(A)), \quad (\text{III-8})$$

où $R_{eff}(A)$ est le « rayon covalent » de l'ion A . La notion de rayon covalent est quelque peu ambiguë car il dépend sensiblement de l'état de valence et de la coordinence. En pratique, $R_{eff}(A)$ sera considéré comme un paramètre ajustable situé entre les valeurs du rayon atomique et du rayon ionique, dont dépendront en grande partie les charges ioniques. Aux faibles distances, J_{AB} est donc calculé par l'intégrale de Coulomb :

$$J_{AB}(r) = \int dr_A dr_B |\Phi_A(r_A)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B - \vec{r}|} |\Phi_B(r_B)|^2,$$

qui se confond avec la loi en $1/r$ au delà de 4 Å environ.

III-2-3. Equilibre de charges

Les charges à l'équilibre correspondent au minimum de l'énergie électrostatique totale du système. Réécrivons l'énergie électrostatique (III-6) comme suit :

$$E_{ES}(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N (E_A^0 + \chi_A^0 Q_A) + \frac{1}{2} \sum_{A,B} Q_A Q_B J_{AB}. \quad (\text{III-9})$$

La dérivée première de cette énergie par rapport à Q_A définit le potentiel chimique électronique :

$$\chi_A(Q_1 \dots Q_N) = \frac{\partial E_{ES}}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + \sum_B J_{AB} Q_B, \quad (\text{III-10})$$

ou, de façon équivalente, en sortant le terme self-Coulombien :

$$\chi_A(Q_1 \dots Q_N) = \chi_A^0 + J_{AA}^0 Q_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} Q_B. \quad (\text{III-11})$$

A l'équilibre, tous les potentiels chimiques doivent être égaux, ce qui fournit $N-1$ équations :

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_A = \dots = \chi_N, \quad (\text{III-12})$$

auxquelles il convient d'ajouter la condition :

$$Q_{TOT} = \sum_{i=1}^N Q_i, \quad (\text{III-13})$$

ce qui conduit à un système linéaire de N équations à N inconnues, Q_i , que l'on peut résoudre pour une configuration atomique donnée.

Dans la suite, nous présentons le formalisme QEq appliqué à quelques cas concrets.

III-2-3-1. Cristal parfait de type MA (halogénure alcalin, monoxyde...)

Dans un cristal parfait MA , tous les cations M et tous les anions A sont équivalents cristallographiquement et ont la même charge. La relation $Q_M = -Q_A$ fixe l'électronéutralité. Il n'y a donc que deux potentiels chimiques différents, qui s'expriment à l'aide de l'équation (III-10) :

$$\chi_A = \chi_A^0 + \sum_X^N J_{AX} Q_X \quad \text{et} \quad \chi_M = \chi_M^0 + \sum_X^N J_{MX} Q_X.$$

En appliquant le principe d'égalisation des potentiels chimiques à ces deux potentiels, on obtient l'équation :

$$\chi_M^0 - \chi_A^0 = \sum_X^N J_{AX} Q_X - \sum_X^N J_{MX} Q_X. \quad (\text{III-14})$$

Chaque somme sur toutes les charges Q_X peut être séparée en deux sommes, l'une sur les charges cationiques et l'autre sur les charges anioniques :

$$\begin{aligned} \sum_X^N J_{AX} Q_X &= \sum_A^{A \in N} J_{AA} Q_A + \sum_M^{M \in N} J_{AM} Q_M \\ \sum_X^N J_{MX} Q_X &= \sum_A^{A \in N} J_{MA} Q_A + \sum_M^{M \in N} J_{MM} Q_M. \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

La relation (III-14) devient :

$$\chi_M^0 - \chi_A^0 = \sum_A J_{AA} Q_A + \sum_M J_{AM} Q_M - \left(\sum_A J_{MA} Q_A + \sum_M J_{MM} Q_M \right), \quad (\text{III-16})$$

et, avec la condition d'électroneutralité $Q_M = -Q_A$:

$$\chi_M^0 - \chi_A^0 = Q_A \left(\sum_A J_{AA} - \sum_M J_{AM} - \sum_A J_{MA} + \sum_M J_{MM} \right), \quad (\text{III-17})$$

ce qui permet d'obtenir la charge de l'anion :

$$Q_A = \frac{\chi_M^0 - \chi_A^0}{\left(\sum_A J_{AA} - \sum_M J_{AM} - \sum_A J_{MA} + \sum_M J_{MM} \right)}, \quad (\text{III-18})$$

une fois calculés les différents termes d'interaction électrostatique : J_{AX} et J_{MX} .

III-2-3-2. Dioxyde MO_2 parfait

La condition d'électroneutralité s'exprime maintenant : $Q_M = -2Q_O$. Cette condition introduite dans l'équation (III-16) conduit à :

$$\chi_M^0 - \chi_O^0 = Q_O \left(\sum_O J_{OO} - 2 \sum_M J_{OM} - \sum_O J_{MO} + 2 \sum_M J_{MM} \right). \quad (\text{III-19})$$

On obtient ainsi la charge de l'oxygène :

$$Q_O = \frac{\chi_M^0 - \chi_O^0}{\left(\sum_O J_{OO} - \sum_O J_{MO} \right) - 2 \left(\sum_M J_{OM} - \sum_M J_{MM} \right)}. \quad (\text{III-20})$$

III-2-3-3. Situation hétérogène

Considérons un système hétérogène dans lequel tous les ions ont un environnement différent, et donc des charges différentes. On choisit alors un atome de référence, de potentiel chimique électronique $\chi_{\text{réf}}$. En imposant le principe d'égalité de tous les autres potentiels chimiques à $\chi_{\text{réf}}$:

$$\chi_i^0 + J_{ii}^0 Q_i + \sum_{X \neq i} J_{iX} Q_X = \chi_{\text{réf}}^0 + J_{\text{réf} \text{réf}}^0 Q_{\text{réf}} + \sum_{X \neq \text{réf}} J_{\text{réf} X} Q_X,$$

on obtient les $N-1$ équations :

$$\begin{aligned}
 (\chi_{réf}^0 - \chi_i^0) &= Q_1(J_{i1} - J_{réf1}) + \dots + Q_i(J_{ii}^0 - J_{réfi}) + Q_{réf}(J_{i,réf} - J_{réf,réf}^0) + \dots + Q_N(J_{iN} - J_{réfN}) \\
 &\vdots \\
 (\chi_{réf}^0 - \chi_N^0) &= Q_1(J_{N1} - J_{réf1}) + \dots + Q_i(J_{Ni} - J_{réfi}) + Q_{réf}(J_{N,réf} - J_{réf,réf}^0) + \dots + Q_N(J_{NN}^0 - J_{réfN})
 \end{aligned}
 \tag{III-21}$$

auxquelles il convient d'ajouter la condition :

$$Q_{TOT} = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_i + Q_{réf} + \dots + Q_N. \tag{III-22}$$

Sous forme matricielle, le système linéaire $N \times N$ s'écrit :

$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & \dots & -1 \\ J_{11} - J_{réf1} & J_{12} - J_{réf2} & \dots & J_{1N} - J_{réfN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{N1} - J_{réf1} & J_{N2} - J_{réf2} & \dots & J_{NN} - J_{réfN} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -Q_{TOT} \\ -(\chi_1^0 - \chi_{réf}^0) \\ \vdots \\ -(\chi_N^0 - \chi_{réf}^0) \end{pmatrix}, \tag{III-23}$$

dont la solution cherchée est le vecteur (Q_i) .

Pour des problèmes de taille mémoire et de temps de calculs, une des limitations de ce traitement est la dimension de la matrice ci-dessus, si l'on veut simuler de grands systèmes. Toutefois, on peut remarquer que la présence d'un défaut, ponctuel ou plan (surface, interface), ne va perturber les charges ioniques que localement. On peut donc imposer les charges ioniques du cristal parfait partout, sauf dans une zone limitée par un rayon de coupure autour du défaut (typiquement 5 Å). C'est ce qui est présenté dans ce qui suit.

III-2-3-3. Traitement local autour d'un défaut

Pour ce faire, nous distinguons dans le système (III-23) une zone locale entourant le défaut (en bleu) et une zone extérieure :

$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & \dots & \dots & -1 \\ J_{11} - J_{réf1} & J_{12} - J_{réf2} & \dots & \dots & J_{1N} - J_{réfN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ J_{N1} - J_{réf1} & J_{N2} - J_{réf2} & \dots & \dots & J_{NN} - J_{réfN} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -Q_{TOT} \\ -(\chi_1^0 - \chi_{réf}^0) \\ \vdots \\ -(\chi_N^0 - \chi_{réf}^0) \end{pmatrix} \left. \begin{array}{l} \text{locale} \\ \text{ext} \end{array} \right\} \tag{III-24}$$

La résolution du système se fait seulement sur la partie locale. A l'extérieur, les charges sont fixées. Chaque équation du sous-système local :

$$(\chi_{réf}^0 - \chi_i^0) = \underbrace{Q_1(J_{i1} - J_{réf1}) + \dots + Q_i(J_{ii}^0 - J_{réfi}) + Q_{réf}(J_{i réf} - J_{réf réf}^0) + \dots + Q_N(J_{iN} - J_{réfN})}_{\text{partie locale}} + \text{reste}$$

comporte un reste :

$$\sum_{\substack{N \\ \text{extérieurs à la zone locale}}} Q_{i \text{ ext}} (J_{X i \text{ ext}} - J_{réf i \text{ ext}}),$$

qu'il faut soustraire au terme de gauche $(\chi_{réf}^0 - \chi_i^0)$ avant de résoudre le système final. Les résultats obtenus autour d'une lacune ou sur une certaine distance d'une surface (cf. chapitre IV) sont tout à fait satisfaisants en comparaison par rapport à un traitement global.

III-3. Modèles à charges variables existants

Plusieurs équipes dans le monde ont développé des modèles énergétiques pour les oxydes basés sur le principe d'équilibre de charge QEq. Nous allons rapidement les passer en revue en distinguant deux groupes. Nous nous intéresserons tout d'abord et en détail au modèle *MS-Q* (Morse Strech-QEq), qui a été largement utilisé pour l'étude des oxydes de titane et des surfaces du rutile, et qui a servi de point de départ à notre travail. Nous présenterons ensuite les autres modèles.

III-3-1. Le modèle MS-Q (Morse Strech-QEq model)

Afin d'étudier les transitions de phase dans les céramiques et les minéraux, Demiralp et coll. [7] ont associé le formalisme QEq, pour le calcul des charges ioniques, à un potentiel de paire de Morse, pour les interactions à courte portée (répulsion de Pauli, covalence et dispersion), au sein d'un modèle nommé *MS-Q* (pour Morse Strech-QEq model). Pour une paire d'atomes *i* et *j*, le potentiel de Morse prend la forme :

$$V_{ij}(r_{ij}) = D_{ij}([1 - e^{-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)}]^2 - 1), \quad (\text{III-25})$$

ou encore, de façon équivalente :

$$V_{ij}(r_{ij}) = D_{ij}e^{-2a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)} - 2D_{ij}e^{-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)}. \quad (\text{III-26})$$

D_{ij} , a_{ij} et r_{ij}^0 sont des paramètres ajustables (positifs). r_{ij}^0 représente la distance interatomique entre *i* et *j* à l'équilibre lorsque l'on a affaire à une molécule diatomique. D_{ij} représente

l'énergie de dissociation et le potentiel $V_{ij}(r_{ij})$ prend une valeur minimum égale à $-D_{ij}$ pour $r_{ij} = r_{ij}^0$. Dans l'expression (III-26) du potentiel de Morse, le premier terme est positif et traduit la répulsion de Pauli, tandis que le second terme, négatif, traduit les effets de covalence.

Le modèle $MS-Q$ a été appliqué avec succès par Demiralp et coll. [7] à l'étude de la silice (SiO_2). Les structures du quartz (coordination quatre) et de la stishovite (coordination six) sont bien décrites, ainsi que la transition de phase quartz-stishovite à haute pression.

Dans une série de trois publications entre 2000 et 2002, Swamy, Gale et coll. [8-10] ont repris le modèle $MS-Q$ pour étudier les oxydes de titane.

Le premier de ces articles [8] est consacré à l'ajustement des paramètres du modèle sur les propriétés structurales des phases rutile, anatase, brookite, TiO_2-II , Ti_2O_3 , et Ti_3O_5 (haute et basse température) et sur les constantes élastiques expérimentales du rutile. L'ajustement a été effectué par un traitement aux moindres carrés à l'aide du code GULP (General Utility Lattice Program) développé par Gale [11]. La transférabilité du modèle a été testée sur les structures TiO , Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} (les deux dernières sont des phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1}), représentant d'autres stoechiométries O/Ti , ainsi que sur les propriétés de la surface (100) du rutile. Les auteurs parviennent à la conclusion que leur modèle, sans atteindre la précision qu'ils espéraient, permet de décrire de façon raisonnable plusieurs oxydes de stoechiométries différentes correspondant à différents états d'oxydation du titane ainsi qu'à des coordinences variées. Deux points sont à souligner. D'une part, les paramètres QEq (χ_i^0 , J_{ii}^0 et $R_{eff}(i=Ti, O)$) utilisés par les auteurs sont ceux proposés par Rappé et Goddard [3] pour les molécules et n'ont donc pas été réajustés. Ils conduisent, selon l'oxyde, à des charges ioniques de l'ordre de $1(\pm 0,15)$ pour le titane, et donc autour de $-0,5$ pour l'oxygène, ce qui est extrêmement faible. Il s'ensuit que l'énergie de cohésion du rutile, par exemple, est largement sous-estimée (en valeur absolue) : $8,2 eV$ au lieu de $19,9 eV$, mais les auteurs ne discutent pas ce point.

Le second article [9] est dédié à l'étude, à l'aide du modèle précédent, de onze polymorphes de TiO_2 , comprenant des phases haute pression. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec le modèle ionique de Matsui et Akaogi [12] (MA) que nous avons discuté au chapitre II. Aucune conclusion nouvelle n'en ressort : le modèle décrit de façon globalement satisfaisante l'ensemble des structures (paramètres cristallins, module élastique)

de coordinence comprise entre 6 et 8, mais échoue pour la cotunnite qui possède une coordinence de 9. Cela dit, le modèle MA mène à des résultats qualitativement comparables. Les auteurs soulignent toutefois que le grand intérêt du modèle à charge variable est de pouvoir s'adapter à plusieurs stœchiométries sans ajustement supplémentaire, ce qui n'est pas possible avec un modèle ionique tel que le modèle MA.

Dans le troisième volet de leur étude, Swamy et coll. [10], se sont intéressés à l'étude des surfaces les plus stables du rutile : (110), (100) et (001). Les énergies de formation des trois surfaces calculées ($E_{(110)}^{surf} = 1,40 \text{ J.m}^{-2}$, $E_{(100)}^{surf} = 1,32 \text{ J.m}^{-2}$ et $E_{(001)}^{surf} = 1,85 \text{ J.m}^{-2}$) ne respectent pas la (bonne) hiérarchie donnée par tous les calculs *ab initio* [13,14], à savoir $E_{(110)}^{surf} < E_{(100)}^{surf} < E_{(001)}^{surf}$. Ces énergies sont par ailleurs assez fortement surestimées par rapport aux différentes données *ab initio*, bien que celles-ci soient relativement dispersées (entre 0,5 et 1 J.m^{-2} pour la (110)). Par ailleurs, des simulations Monte Carlo que nous avons effectuées avec ce modèle montrent que la surface (110) n'est pas stable (à 2 K), en ce sens que les atomes d'oxygène pontants [*cf* figure (I-8)] s'éloignent progressivement de la surface au cours de la simulation, sans jamais atteindre une position d'équilibre. Toutes ces observations montrent que le modèle de Swamy et coll. souffre d'imperfections, notamment pour l'étude des surfaces, qui sont liées essentiellement aux charges ioniques trop faibles.

En 2004, Thomas et coll. [15] analysèrent le modèle de Swamy et Gale pour en comprendre les faiblesses et parvinrent à la conclusion que le formalisme QEq était, dans l'état actuel des choses, inapproprié pour décrire des solides ioniques comme les oxydes. Bien que leur analyse soit pertinente par certains points, nous pensons que leurs conclusions sont erronées et allons en débattre dans ce qui suit.

Dans une première étape, Thomas et coll. [15] comparent les paramètres structuraux et les modules de compressibilité des oxydes de titane : TiO_2 (rutile, anatase, brookite, TiO_2-II), Ti_2O_3 , Ti_3O_5 (haute et basse T), ainsi que l'énergie de cohésion du rutile, calculés :

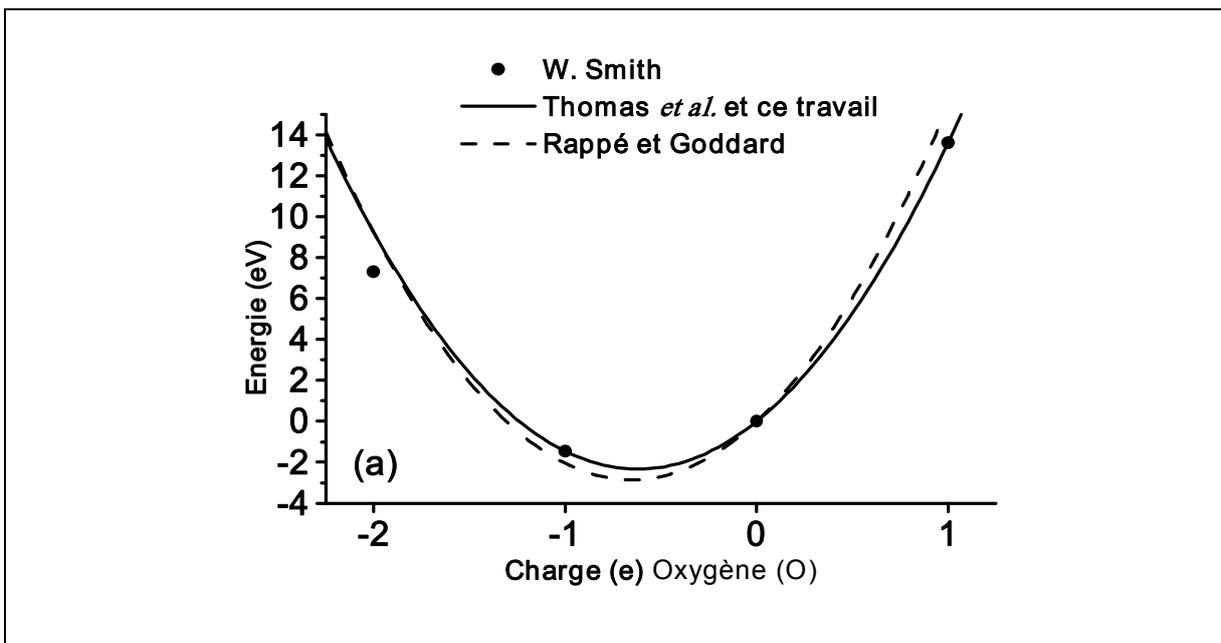
- avec le modèle original $MS-Q$ de Swamy et Gale d'une part,
- avec uniquement la partie courte portée du modèle d'autre part, c'est-à-dire en imposant des charges nulles.

De façon surprenante, ils observent que les deux séries de résultats sont quasiment identiques. Seule l'énergie de cohésion du rutile est évidemment modifiée de la contribution électrostatique, soit 3 eV, et passe (en valeur absolue) de 8,2 eV à 5,2 eV. Ils observent en outre que la distance interatomique $Ti-O$ est sensiblement constante, environ 1,95 Å, quelle

que soit la stœchiométrie, en désaccord avec les observations expérimentales qui montrent que cette distance augmente lorsque le rapport O/Ti diminue (de même que la valence du titane). Nous avons confirmé l'ensemble de ces résultats par des simulations Monte Carlo à 2K. Thomas et coll. concluent donc naturellement que, d'une part, les potentiels de Morse à eux seuls imposent les propriétés structurales de l'ensemble des oxydes, et que, d'autre part, le modèle $MS-Q$ est non transférable à plusieurs stœchiométries. On ne peut qu'être d'accord avec ces conclusions. Deux facteurs expliquent ces observations : (1) le potentiel de Morse, qui est un potentiel de paire, impose de façon assez rigide la longueur de la liaison $Ti-O$, (2) comme déjà souligné, les charges ioniques sont beaucoup trop faibles dans le modèle de Swamy et Gale, ce qui annihile quasiment l'impact des forces électrostatiques sur les structures. En d'autres termes, l'effet de la variation des charges ioniques avec la stœchiométrie est insuffisant pour modifier la longueur des liaisons.

Thomas et coll. ont alors tenté d'améliorer le modèle de Swamy et Gale en modifiant tout d'abord les paramètres QEq , afin d'obtenir des charges ioniques plus réalistes, puis en réajustant les potentiels de Morse.

La figure (III-1) montre les résultats de l'ajustement de l'expression (III-5) sur les énergies ioniques expérimentales pour O et Ti effectué dans plusieurs travaux.



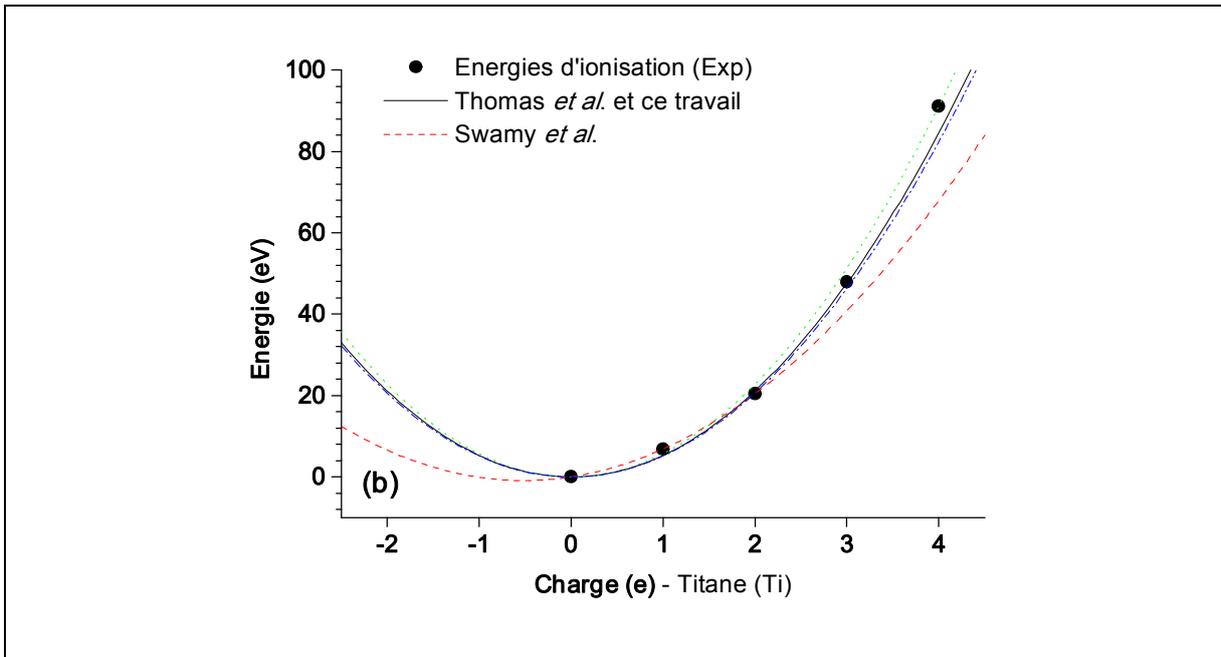


Figure III-1: *Energies atomiques en fonction des charges, (a) affinités électroniques de l'atome O ; (b) énergies d'ionisation de l'atome Ti.*

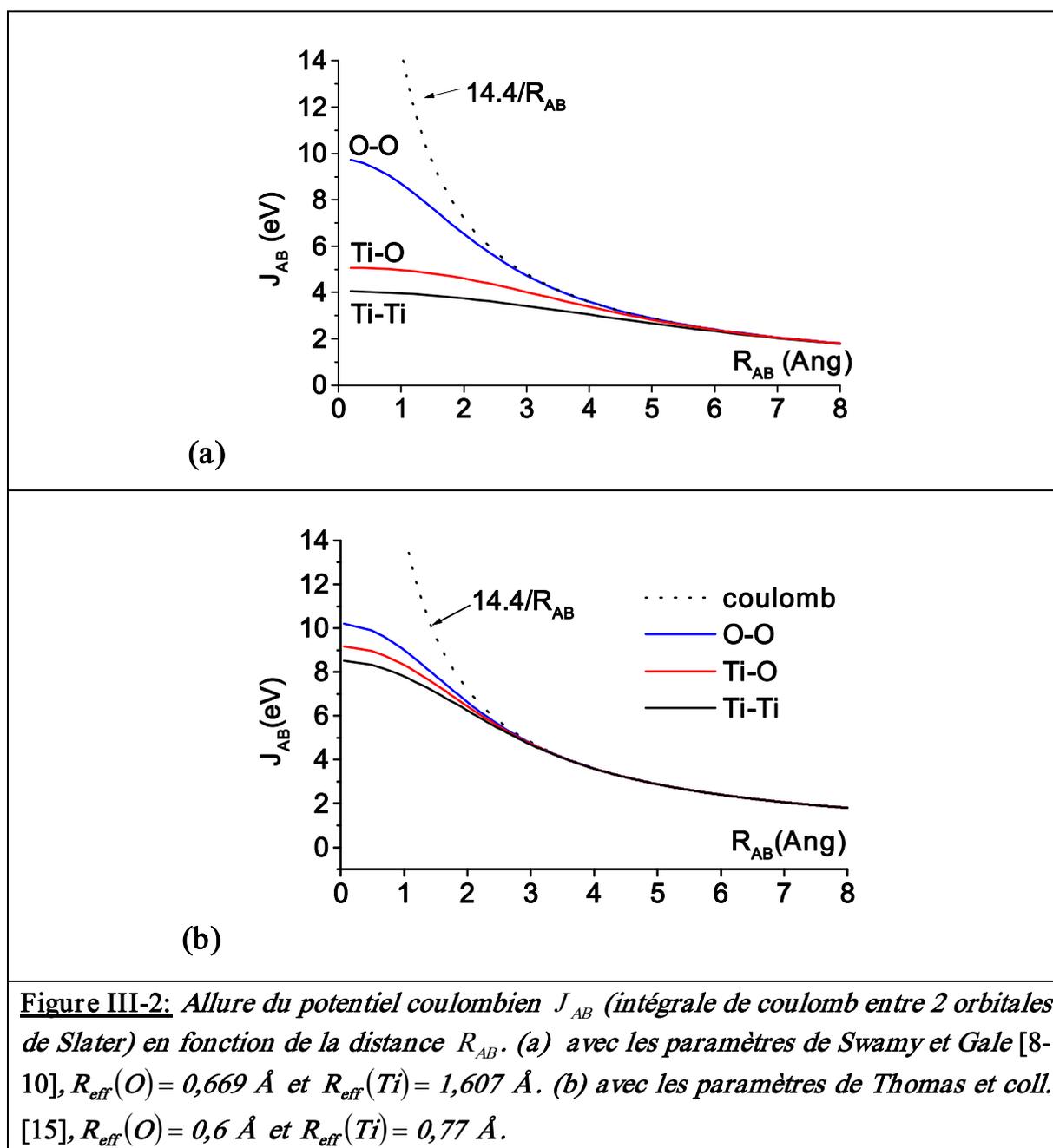
Pour l'oxygène, il y a peu de différence entre les deux ajustements, par contre l'ajustement de Thomas et coll. pour le titane est beaucoup plus précis entre les charges +2 et +3, intervalle où se situe la charge de Mulliken du titane dans TiO_2 .

Le tableau (III-1) rassemble les paramètres QE_{eq} , χ_A^0 et J_{AA}^0 , déduits de ces ajustements ainsi que les rayons R_{eff} des orbitales de Slater. Les rayons proposés par Thomas et coll. ont été déterminés de façon à reproduire les charges ioniques de Mulliken [16] calculées par ces auteurs pour TiO_2 et Ti_2O_3 , en DFT à l'aide du code CRYSTAL98 [17] : $Q_{Ti} = +2,23$ dans TiO_2 et $Q_{Ti} = +1,986$ dans Ti_2O_3 [15]. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres données *ab initio* [13,18-20] qui prédisent des valeurs situées entre 2,2 et 2,8 dans TiO_2 .

	Swamy et Gale		Thomas et coll.	
	Ti	O	Ti	O
$\chi(eV)$	3,47	8,741	0,00	7,543
$J(eV)$	6,76	13,364	10,572	12,162
$R_{eff}(\text{Å})$	1,607	0,669	0,77	0,6

Tableau III-1 : *Paramètres QE_{eq} pour Ti et O entrant dans les modèles de Swamy et Gale [8-10] et de Thomas et coll [15].*

Des différences importantes sont à noter entre les deux séries de valeurs, notamment en ce qui concerne χ_{Ti} et $R_{eff}(Ti)$. La valeur $\chi_{Ti} = 0$ proposée par Thomas et coll. est logique car elle traduit le fait que l'atome Ti neutre est le plus stable. D'autre part, on ne connaît pas la source de la valeur $R_{eff}(Ti) = 1,607 \text{ \AA}$ proposé par Swamy et Gale, qui conduit aux faibles valeurs des charges ioniques déjà évoquées. On a reporté sur la figure (III-2 a et b) la forme des potentiels coulombiens entre chaque paire d'atomes, obtenus avec les deux jeux de valeurs des rayons effectifs des charges $R_{eff}(i = Ti, O)$ du tableau précédent. On observe un écrantage beaucoup plus prononcé dans le premier cas, dû à la forte valeur de $R_{eff}(Ti)$.



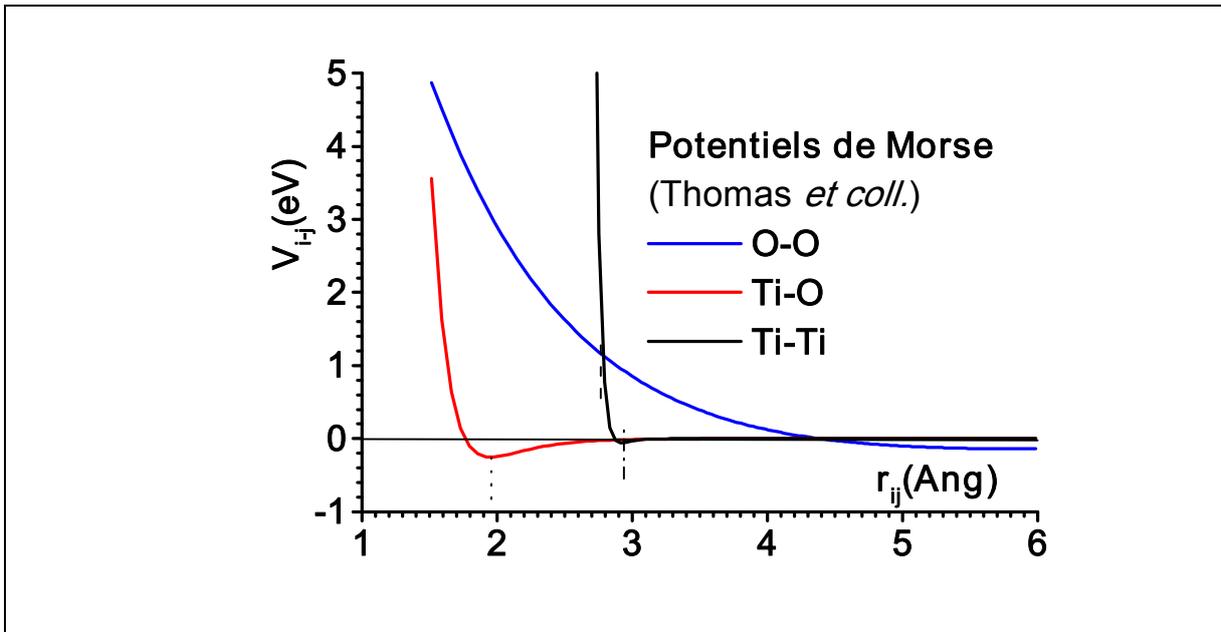


Figure III-3: Potentiels de Morse pour les paires *O-O*, *Ti-O* et *Ti-Ti* utilisés par Thomas et coll. [15]. Les lignes verticales indiquent les distances entre premiers voisins pour chaque paire.

Les potentiels de Morse ajustés par Thomas et coll. sont représentés sur la figure (III-3). Ils reproduisent bien les propriétés structurales des phases rutile et anatase et les constantes élastiques du rutile.

Ces potentiels amènent plusieurs commentaires :

- bien que le potentiel caractérisant la paire *Ti-Ti* fasse partie de l'ajustement, les interactions *Ti-Ti* sont négligeables ($-0,05 \text{ eV}$ et -4.10^{-5} eV en 1^{ers} et 2^{nds} voisins respectivement). Ce point a déjà été souligné à plusieurs reprises.

- l'interaction *O-O* est répulsive jusqu'à $4,4 \text{ \AA}$, ce qui paraît logique, mais devient négative au delà, ce qui n'a aucune justification physique. Ceci est dû à la forme du potentiel de Morse dont le minimum est négatif et égal à $-D_{ij}$ pour $r_{ij} = r_{ij}^0$, où r_{ij}^0 est proche de la longueur d'équilibre de la liaison [cf. éq. (III-26)]. Or l'ajustement de Thomas et coll. donne $r_{oo}^0 = 5,98 \text{ \AA}$, soit plus de deux fois la distance *O-O* 1^{ers} voisins ($\approx 2,77 \text{ \AA}$). Une conséquence surprenante est que l'énergie de cohésion courte portée, qui devrait être négative, y compris en ne considérant que les 1^{ers} voisins, reste positive jusqu'à environ 8 \AA . La forme du potentiel *O-O* rétablit ensuite la situation. Ceci est naturellement non physique. On remarque que ce comportement se retrouve dans tous les modèles *MS-Q*, y compris dans une moindre mesure, dans celui de Demiralp et coll. [7] pour la silice, où $r_{oo}^0 = 3,78 \text{ \AA}$ valeur largement supérieure à la distance *O-O* 1^{ers} voisins ($\approx 2,8 \text{ \AA}$). La stabilité du

composé est assurée par une attraction entre oxygènes situés bien au delà des 1^{ers} voisins, ce qui n'est pas correct. En conclusion, il apparaît que le potentiel de Morse n'est pas un bon choix pour représenter les interactions entre oxygènes dans un oxyde par le fait qu'il introduit un artéfact dans le calcul de l'énergie de cohésion, ce qui biaise l'ajustement des paramètres énergétiques. Un potentiel de Buckingham nous semble plus adéquat.

III-3-2. Autres modèles à charges variables

III-3-2-1. Modèles utilisant des potentiels courte portée de paire

Streitz et Mintmire [21,22] ont développé de leur côté, un formalisme à charges variables un peu différent du formalisme QEq de Rappé et Goddard [3].

Ces auteurs considèrent des distributions de charges $\rho_i(r; Q_i)$ constituées d'un cœur de charge Z_i , et d'un nuage électronique externe, de la forme :

$$\rho_i(r; Q_i) = Z_i \delta(r - r_i) + (Q_i - Z_i) f_i(r - r_i), \quad (\text{III-27})$$

où Z_i est la charge effective du cœur, comprise entre 0 et la charge formelle de l'ion, et f_i est la distribution radiale des charges externes. Pour des raisons de simplicité, les auteurs ont choisi d'exprimer la fonction f_i sous forme d'une orbitale 1s de Slater. Dans ce formalisme, Z_i est considéré comme étant un paramètre ajustable supplémentaire.

L'énergie électrostatique totale du système dans ce modèle s'écrit :

$$E_{es}(Q_1 \dots Q_N) = \sum_i^N E_i(Q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}; Q_i, Q_j). \quad (\text{III-28})$$

Le terme $E_i(Q_i)$ prend la forme quadratique habituelle :

$$E_A(Q_A) = E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2,$$

et le terme de paires $V_{ij}(r_{ij}; Q_i, Q_j)$ est l'interaction électrostatique entre les distributions de charges :

$$V_{ij}(r_{ij}; Q_i, Q_j) = \int d^3 r_i \int d^3 r_j \frac{\rho_i(r_i; Q_i) \rho_j(r_j; Q_j)}{r_{ij}}, \quad (\text{III-29})$$

qui s'écrit encore :

$$V_{ij}(r_{ij}; Q_i, Q_j) = \iint \frac{\rho_i(r_i; Q_i)\rho_j(r_j; Q_j)}{r_{vw}} dV_i dV_j. \quad (\text{III-30})$$

r_{vw} est la distance entre les centres des volumes d'intégration dV_i et dV_j .

Streitz et Mintmire [21] ont appliqué ce modèle à l'étude des propriétés de volume de TiO_2 rutile. Pour les paramètres QEq de ce modèle, ils ont utilisé pour l'atome d'oxygène les paramètres χ_o^0 et J_{oo}^0 de Rappé et Goddard [3]. Les paramètres de l'atome Ti ont été ajustés sur les degrés d'ionisation du titane aux alentours de Ti^{3+} . Pour le cation, Z_j , prend la valeur maximale de la valence de l'atome (+4 pour le Ti), tandis que pour l'oxygène, $Z_j=0$. L'oxygène est donc traité comme dans le formalisme de Rappé et Goddard, tandis que seuls les électrons délocalisés de l'oxygène sur les cations sont décrit par l'orbitale de Slater.

Les paramètres utilisés dans leur modèle sont rassemblés dans le tableau (III-2).

	χ (eV)	J (eV)	ζ (\AA^{-1})	Z (e)
Ti	0,0	11,4	0,94	4,0
O	8,7	13,4	0,68	0,0

Tableau III-2: Paramètres du modèle d'équilibre de charges de Streitz et Mintmire [21].

Pour décrire les forces attractives à courte portée, les auteurs ont utilisé le potentiel de Rydberg qui s'exprime par la fonction analytique suivante:

$$v_{ij}(R) = -C(1 + \sigma) \cdot e^{-\sigma}, \quad (\text{III-31})$$

où $\sigma = (R - R_e)/l$, R_e étant la séparation interatomique au minimum de l'énergie potentielle; l un facteur de longueur, et C l'amplitude du potentiel.

Auparavant, ce potentiel de Rydberg a été utilisé par Rose et coll. [23] pour l'étude des composés covalents. En ajoutant un terme ionique à la forme analytique de ce potentiel, Smith et coll. [24] et Ferrante et coll. [25] trouvent que l'expression finale s'applique avec succès aux molécules diatomiques ioniques. Cela donne un potentiel d'interaction avec un transfert de charge sous forme :

$$E(R) = -C(1 + \sigma) \cdot e^{-\sigma} - (\Delta Z)^2 / R, \quad (\text{III-32})$$

où ΔZ représente la charge transférée.

Streitz et Mintmire [21] ont ajusté les paramètres du potentiel à courte portée C , R_e et I pour les trois paires, $Ti-O$, $O-O$ et $Ti-Ti$ sur les constantes élastiques, les paramètres de structure et l'énergie de cohésion du rutile. Les valeurs des constantes élastiques calculées avec ce modèle diffèrent de moins de 10 % des valeurs expérimentales, sauf pour C_{44} qui est surestimée. L'énergie de cohésion, les paramètres de maille et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. La charge du titane à l'équilibre est $Q_{Ti} = 2,34$. Le paramètre u a une valeur un peu faible à l'équilibre ($u = 0.2990$). Il s'ensuit que les distances des liaisons apicales et axiales de l'octaèdre TiO_6 , caractérisant la forme de la structure rutile, sont inversées en formant deux petites liaisons et quatre plus grandes.

La contribution de l'énergie à courte portée dans la cohésion est globalement répulsive, alors que seules les interactions $Ti-Ti$ sont attractives. La cohésion du cristal est totalement assurée par les forces électrostatiques et la covalence n'est donc pas traduite. Streitz et Mintmire concluent que ce modèle ne convient pas à l'étude des composés ionocovalents. Ces auteurs suggèrent de substituer les interactions de paires par des interactions à N -corps pour une meilleure représentation du caractère ionocovalent.

Le modèle de Streitz et Mintmire a été repris en 1999 par Ogata et coll. [18], dans le but d'étudier les propriétés structurales des surfaces du rutile ainsi que les transferts de charges. Des résultats expérimentaux datant de 1997 [26] montraient alors que les oxygènes pontants de la surface (110) relaxaient fortement vers l'intérieur de la surface ($-0,27\text{\AA}$), ce que ne parvenaient pas à rendre compte les modèles existants. Les auteurs ont donc rajouté dans le modèle de Streitz et Mintmire un terme énergétique *ad hoc* afin de traduire ces relaxations. Des expériences récentes, en 2005, [27] ont montré un comportement inverse ($+0,10\text{\AA}$) plus en conformité avec ce qui avait été prévu jusque-là par la grande majorité des calculs théoriques. Depuis, le modèle de Ogata et coll. [18] a perdu de sa crédibilité.

III-3-2-2. Modèle utilisant des potentiels courte portée à N -corps

Dans un second article [22], Streitz et Mintmire se sont intéressés à l'étude des propriétés des surfaces et interfaces d'alumine α . Pour ce faire, les auteurs ont combiné leur formalisme d'équilibre de charges décrit dans le paragraphe précédent et l'utilisation de potentiels à N -corps, formulés par la méthode EAM (Embedded-Atom Method) [28]. Les paramètres de leurs potentiels ont été ajustés avec succès sur les valeurs expérimentales des propriétés structurales, des constantes élastiques et de l'énergie de cohésion de l'aluminium

pur (CFC) et de l'alumine α (corindon), ainsi que sur les charges cationiques et les énergies non-relaxées des surfaces (0001) et (10 $\bar{1}2$) de l'alumine, déterminées par des méthodes *ab initio*. Le modèle a ensuite été utilisé pour calculer les énergies des surfaces relaxées (0001), (10 $\bar{1}0$), (10 $\bar{1}1$), (11 $\bar{2}0$) et (10 $\bar{1}2$) de l'alumine α , qui sont en bon accord avec les résultats des calculs *ab initio* [29,30].

Le modèle original de Streitz et Mintmire a été utilisé par d'autres groupes, notamment par Zhou et coll. [31] pour l'étude de la croissance en phase vapeur de l'alumine et la zirconie et de l'oxydation de l'alliage $Al-Zr$, et par Hasnaoui et coll. [32,33] pour l'étude de l'oxydation de l'aluminium par dynamique moléculaire.

Les paramètres du modèle de Zhou et coll. [31] ont été ajustés sur les différentes propriétés de volume des métaux purs (Zr et Al) et de leurs oxydes ($Al_2O_3 - \alpha$ et ZrO_2 cubique). D'après les auteurs, leur modèle décrit de façon satisfaisante les relaxations atomiques en surface et les variations des charges ioniques dans les interfaces métal/oxyde. Toutefois, ces conclusions doivent être, à notre avis, considérées avec prudence pour deux raisons :

- les charges ioniques déterminées dans ce modèle sont trop élevées, si on se réfère par exemple aux charges de Mulliken déterminées par les calculs *ab initio* dans la zirconie [34-36]. En effet, la charge de l'atome d'oxygène dans ces modèles est $Q_o = -1,933$, c'est-à-dire quasiment égale à sa charge formelle.

- les interactions *cations-cations* sont décrites par les mêmes potentiels EAM quel que soient leurs degrés d'oxydation et ne dépendent que de la distance qui les sépare. Or, comme nous l'avons déjà souligné, on s'attend à ce que ces interactions soient négligeables dans les oxydes isolants, puisque la bande de conduction est vide, et pleine dans les métaux purs.

Cette dernière critique peut être étendue aux travaux de Hasnaoui et coll. [32,33].

III-4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le formalisme QEq de Rappé et Goddard [3] et un certain nombre de modèles énergétiques basés sur ce formalisme. Nous avons discuté ces modèles et montré qu'aucun n'était satisfaisant. Sur les bases de cette discussion, nous présenterons dans le chapitre suivant les améliorations que nous avons apportées au modèle $MS-Q$, et ceci en deux étapes :

- dans un premier temps, nous avons conservé les potentiels de paire : potentiel de Morse pour les interactions $Ti-O$ et potentiel Buckingham pour décrire la paire $O-O$, ce qui a donné naissance au modèle $MB-Q$.

- nous avons ensuite introduit un potentiel à N -corps pour la liaison $Ti-O$, qui donnera des résultats nettement plus satisfaisants pour la lacune d'oxygène.

Bibliographie du chapitre III :

- [1] W. J. Mortier, K. Van Genechten et J. Gasteiger, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 829 (1985)
- [2] W. J. Mortier, S. K. Ghosh et S. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4315 (1986)
- [3] A. K. Rappé et W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991)
- [4] P. Itskowitz et M. L. Berkowitz, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5687 (1997)
- [5] D. M. York et W. Yang, *J. Chem. Phys.* **104**, 159 (1996)
- [6] J. F. Marruco, “*Chimie des solides*”, EDP Sciences, France (2004) p.15
- [7] E. Demiralp, T. Çağın et W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.* **82** 1708 (1999)
- [8] V. Swamy et J. D. Gale, *Phys. Rev. B* **62**, 5406 (2000)
- [9] V. Swamy, J. D. Gale et L. S. Dubrovinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 887 (2001)
- [10] V. Swamy, J. Muscat, J. D. Gale et N. M. Harrison, *Surf. Sci.* **504** 115 (2002)
- [11] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 629 (1997)
- [12] M. Matsui et M. Akaogi, *Mol. Simulation* **6**, 239 (1991)
- [13] P. K. Shelling, N. Yu et J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **58**, 1279 (1998)
- [14] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt et R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **49**, 16721 (1994)
- [15] B. S. Thomas, N. A. Marks et B. D. Begg, *Phys. Rev. B* **69**, 144122 (2004)
- [16] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
- [17] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. M. Harrison, R. Orlando et C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual* (University of Turin, Turin, 1998)
- [18] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano et P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* **86**, 3036 (1999)
- [19] J. Muscat, N. M. Harrison et G. Thornton, *Phys. Rev. B* **59** 2320 (1999)
- [20] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi et M. Causa, *Phys. Rev. B* **47**, 11717 (1993)
- [21] F. H. Streitz et J. W. Mintmire, *J. Adhes. Sci. Technol.* **8**, 853 (1994)
- [22] F. H. Streitz et J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B* **50** 11996 (1994)
- [23] J. H. Rose, J. Ferrante et J. R. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 675 (1981)
- [24] J. R. Smith, H. Schlosser, W. Leaf, J. Ferrante et J. H. Rose, *Phys. Rev. A* **39**, 514 (1989)
- [25] J. Ferrante, H. Schlosser et J. R. Smith, *Phys. Rev. A* **43**, 3487 (1991)
- [26] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGarth, D. Norman, T. S. Turner et G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 495 (1997)
- [27] R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montarini, G. Thornton et N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246102 (2005)
- [28] M. S. Daw et M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984)
- [29] I. Manassis, A. DeVita et M. J. Gillan, *Surf. Sci. Lett.* **285**, L517 (1993)
- [30] I. Manassis et M. J. Gillan, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 335 (1994)
- [31] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, J. S. Filhol et M. N. Neurock, *Phys. Rev. B* **69**, 035402 (2004)
- [32] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, G. Aral, R. K. Kalia, A. Nakano et P. Vashishta, *Surf. Sci.* **579**, 47 (2005)
- [33] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar et G. Aral, *Phys. Rev. B* **73**, 035427 (2006)
- [34] F. Zandiehnam et R. A. Murray, *Physica B* **150**, 19 (1988)
- [35] E. V. Stefanovich, A. L. Shluger et C. R. A. Catlow, *Phys. Rev. B* **49**, 11560 (1994)
- [36] S. Gennard, F. Corà et C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10158 (1999)

Chapitre IV

Améliorations du modèle MS-Q :

- Le modèle MB-Q (interactions de paires)
- Le modèle SMB-Q (interactions à N -corps)

IV-1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté en détail le formalisme QEq de Rappé et Goddard [1] permettant de faire évoluer les charges ioniques d'un composé selon leur environnement. Nous avons préféré ce formalisme à celui développé par Streitzielle et Mintmire [2,3], équivalent, mais moins aisé à mettre en œuvre et comportant plus de paramètres. Le modèle QEq doit être couplé à un ensemble de potentiels interatomiques adéquats pour pouvoir décrire les propriétés d'un oxyde ou d'une famille d'oxydes. Nous avons montré que le modèle $MS-Q$, utilisant un potentiel de Morse pour décrire chaque liaison, est inadéquat, en raison principalement du fait que ce potentiel ne décrit pas de façon correcte l'interaction *oxygène-oxygène*, à partir d'une certaine portée.

Dans ce chapitre, nous avons donc, dans un premier temps, introduit un potentiel de Buckingham pour traiter l'interaction *oxygène-oxygène*. Afin de conserver l'esprit de la nomenclature utilisée dans la littérature, nous avons baptisé le nouveau modèle $MB-Q$, pour Morse-Buckingham-QEq. Rappelons que, ne traitant que d'oxydes isolants, les interactions *cations-cations* seront négligées. Ce modèle donne de très bons résultats concernant les propriétés de volume (y compris maintenant pour l'énergie de cohésion) et de surfaces du rutile. En revanche, l'énergie de formation de la lacune d'oxygène est très faible par rapport à sa valeur expérimentale. D'après notre analyse énergétique, nous avons conclu que la nature de l'interaction $Ti-O$ est en cause. Le caractère additif des interactions de paires traduit assez mal les effets dus à la présence de liaisons coupées. Nous avons donc remplacé le potentiel de Morse par un potentiel à N -corps, issu de l'approximation au second moment des liaisons fortes, au sein d'un modèle baptisé $SMB-Q$ (Second-Moment-Buckingham-QEq). Nous présentons deux versions de ce modèle. Dans la première, les rayons effectifs des

orbitales de Slater sont imposés alors qu'ils sont relâchés dans la seconde. Avec ce modèle, l'énergie de formation de la lacune d'oxygène devient satisfaisante. Nous avons alors testé la transférabilité du modèle en étudiant deux autres polymorphes de TiO_2 , l'anatase et la brookite, et son universalité en étudiant les trois phases de la zircone stables à pression ordinaire. Nous présentons également une étude des premiers stades de dépôt de titane sur la surface (110) la plus stable du rutile TiO_2 .

IV-2. Le modèle MB-Q (Morse + Buckingham + QEq)

Rappelons que dans ce modèle $MB-Q$, les interactions à courte portée $Ti-O$ sont décrites par un potentiel de Morse (équation (III-26)), les interactions $O-O$ par un potentiel de Buckingham (équation (II-8)) et les interactions $Ti-Ti$ sont négligées. Les paramètres QEq, χ_i^0 et J_i^0 , sont ceux précédemment déterminés par Thomas et coll. [4] [tableau (III-1)]. Les rayons effectifs R_{eff} , entrant dans les orbitales de Slater, sont légèrement différents de ceux du tableau (III-1) ($R_{eff}(O) = 0,63$ et $R_{eff}(Ti) = 0,75$). En effet, le rapport c/a de la structure rutile est sensible à ces paramètres que nous avons donc modifiés en conséquence.

Nous avons implémenté, dans notre code Monte Carlo, une procédure d'ajustement de potentiels qui nous a permis d'ajuster les paramètres du modèle sur les paramètres de maille a , c , et u , l'énergie de cohésion, E_{Coh} , les six constantes élastiques (C_{11} , C_{22} , C_{12} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) et le module de compressibilité B de la structure rutile relaxée. La méthode de calcul des grandeurs élastiques est reportée dans l'annexe (A-VI).

Les paramètres du modèle correspondant au meilleur ajustement sont portés dans le tableau (IV-1) et les potentiels sont représentés sur la figure (IV-1).

$Ti-O$ (potentiel de Morse)		$O-O$ (potentiel de Buckingham)	
D_e (eV)	2,7593	A (eV)	215,1638
a_0 (Å ⁻¹)	1,8687	ρ (Å)	0,4824
r_0 (Å)	1,8248	C (eV)	0,0

Tableau IV-1 : Paramètres du modèle MB-Q pour le rutile.

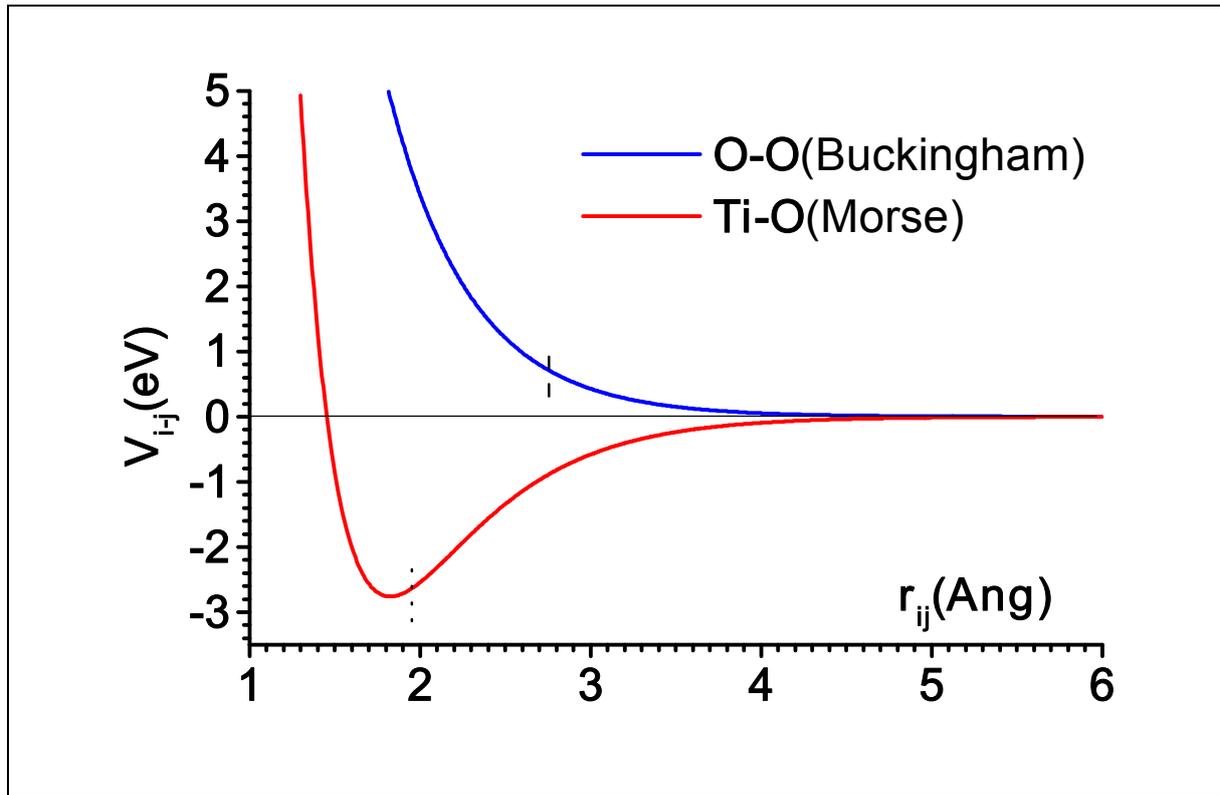


Figure IV-1 : Potentiels interatomiques O-O et Ti-O utilisés dans le modèle MB-Q. Les lignes verticales indiquent les distances entre premiers voisins pour chaque paire.

Notons que le paramètre C du potentiel de Buckingham pour l'interaction *oxygène–oxygène* est nul. Cela signifie qu'aucune composante attractive n'est utile à un bon ajustement et que cette interaction est purement répulsive. En comparant la figure (IV-1) et la figure (III-3), représentant les potentiels de Thomas et coll. [4], on observe que, désormais, la cohésion à courte portée est assurée par les liaisons $Ti-O$, essentiellement en 1^{ers} voisins.

Les propriétés de volume, obtenues lors de l'ajustement, sont reportées dans le tableau (IV-2). Elles sont globalement en accord avec les valeurs expérimentales. Les paramètres de maille et l'énergie de cohésion sont reproduits à 1 % près et le module de compressibilité B à 2 %. L'énergie de cohésion est répartie à 47 % en énergie électrostatique et 53 % en énergie courte portée. Les constantes élastiques calculées s'écartent des valeurs expérimentales au maximum de 17 % pour la C_{44} et de -16 % pour la C_{33} , ce qui est satisfaisant, au regard des incertitudes expérimentales, difficiles à évaluer.

	<i>expérimental</i>	<i>MB-Q</i>	
a (Å)	4,594 ^a	4,594	(0%)
c (Å)	2,959 ^a	2,944	(-0,5%)
u (Å)	0,3053 ^a	0,3020	(-1%)
c/a	0,6441 ^a	0,6408	(-0,5%)
C_{11} (GPa)	268,0 ^b	299,0	(+11%)
C_{12} (GPa)	175,0 ^b	177,0	(+1%)
C_{33} (GPa)	484,0 ^b	407,0	(-16%)
C_{23} (GPa)	147,0 ^b	145,0	(-1%)
C_{66} (GPa)	190,0 ^b	177,0	(-7%)
C_{44} (GPa)	124,0 ^b	145,0	(+17%)
B (GPa)	211,0 ^b	216,0	(+2%)
$Q_{Ti} e^- $	[2,2-2,8] ^c	2,48	
E_{Coh} (eV)	-19,9 ^d	-19,7	(-1%)
E_{Coh}^{Elec} (eV)	-	-9,3	
E_{Coh}^{CP} (eV)	-	-10,4	

(a) [5,28], (b) [6], (c) [4,7-10], (d) [11]
Tableau IV-2 : Propriétés de volume du rutile expérimentales et calculées avec le modèle MB-Q.

A l'aide de ce modèle, nous avons calculé l'énergie et le volume de formation d'une lacune d'oxygène, les énergies de formation des trois surfaces relaxées (110), (100) et (001), les coefficients de dilatation thermique linéaires α_a et α_c , et la capacité calorifique à pression constante C_p . Les résultats sont groupés dans le tableau (IV-3). Les énergies de défauts sont calculées en relaxant les charges ioniques sur une distance de 6 Å autour du défaut, ce qui s'avère largement suffisant pour assurer leur convergence vers leurs valeurs en volume.

	<i>Expérimentale (ex) ou ab initio (ab)</i>	<i>calculée MB-Q</i>
E_{V_o} (eV)	$^{ex,ab} 7,5^{a,b}$	1,6
V_{V_o} (Å ³)	$^{ab} 4^b$	-5,0
$E_{(110)}$ (J.m ⁻²)	$^{ab} 1,0 - 0,5^c$	0,49
$E_{(100)}$ (J.m ⁻²)	$^{ab} 0,65 - 1,38^d$	0,64
$E_{(001)}$ (J.m ⁻²)	$^{ab} 1,45 - 2,2^e$	2,0
α_a (10 ⁻⁶ , °C ⁻¹)	$^{ex} 7,3^f$ (30 - 650°C)	2,6
α_c (10 ⁻⁶ , °C ⁻¹)	$^{ex} 8,8^f$ (30 - 650°C)	9,3
C_p (J. mol ⁻¹ K ⁻¹)	$^{ex} 55,0^f$ (298K)	40,0

(a) [12,13], (b) [14], (c) [7,8,15-21], (d) [7,8,10,16,22], (e) [8,16,23], (f) [24]
Tableau IV-3 : *Energie et volume de formation d'une lacune d'oxygène, énergies de surface (110), (100) et (001), coefficients de dilatation thermique linéaires et capacité calorifique du rutile calculés par le modèle MB-Q et comparés aux valeurs expérimentales (exp) et/ou ab initio (ab).*

Les résultats obtenus sont mitigés. Les énergies des surfaces présentent à la fois un ordre de grandeur convenable et la bonne hiérarchie. L'anisotropie des coefficients de dilatation est bien rendue, bien que α_a soit largement sous-évalué. La valeur de C_p calculée est correcte. En revanche, l'énergie de formation de la lacune d'oxygène est beaucoup trop faible ($E_{V_o} = 1,6$ eV au lieu de 7,5 eV), ce qui montre une grosse déficience du modèle.

Dans le tableau (IV-4), nous avons reporté les différentes contributions énergétiques à l'énergie de formation de la lacune d'oxygène.

	<i>non-relaxée</i>	<i>relaxée</i>	ΔE (eV)
$E_{V_o}^{Elec}$ (eV)	+4,1	+1,5	-2,6
$E_{V_o}^{CP}$ (eV)	+1	+0,1	-0,9
E_{V_o} (eV)	+5,1	+1,6	-3,5

Tableau IV-4 : *Contributions électrostatique, $E_{V_o}^{Elec}$, et à courte portée, $E_{V_o}^{CP}$, de l'énergie totale de formation d'une lacune d'oxygène, E_{V_o} , calculées par le modèle MB-Q. ΔE représente la différence entre les énergies relaxée et non relaxée.*

On note une contribution quasiment nulle de la partie courte portée et une perte d'énergie importante durant la relaxation, liée sans doute à la valeur du volume de formation. Nous allons analyser ces différents facteurs pour comprendre ces observations.

Les paramètres du potentiel du tableau (IV-1) donnent, en premiers voisins, les interactions suivantes :

$$V_{Ti-O} = -2,64 \text{ eV} (r_{ij} = 1,95 \text{ \AA})$$

et
$$V_{O-O} = 0,69 \text{ eV} (r_{ij} = 2,77 \text{ \AA}), \quad (IV-1)$$

ce qui permet de calculer une énergie de cohésion à courte portée, en premiers voisins (cf. équation (II-11a)) :

$$E_{Coh}^{CP}(1^e V) = -8,25 \text{ eV}. \quad (IV-2)$$

Cette valeur représente environ 80 % de la valeur totale, $E_{Coh}^{CP} = -10,4 \text{ eV}$, reportée dans le tableau (IV-2). Il est donc pertinent de raisonner sur 80 % de l'énergie de formation expérimentale de la lacune en premiers voisins, c'est-à-dire environ 6 eV. En ayant soin de penser à compenser la relaxation, on peut donc supposer que la valeur de $E_{V_o}^{CP}$ non relaxée doit être au moins égale à 4 eV, au lieu de 1 eV, valeur reportée dans le tableau (IV-4). Selon le même raisonnement qu'au chapitre II (équations (II-11a) et (II-11b)), on peut écrire les deux équations :

$$E_{Coh}^{CP} = 6V_{Ti-O} + 11V_{O-O} = -8,25 \text{ eV}, \quad (IV-3a)$$

$$E_{V_o}^{CP} = -3V_{Ti-O} - 11V_{O-O} = 4 \text{ eV}, \quad (IV-3b)$$

d'où l'on déduit :

$$V_{Ti-O} = -1,4 \text{ eV} \text{ et } V_{O-O} \approx 0,02 \text{ eV} \quad (IV-4)$$

en premiers voisins. Ces valeurs sont bien plus faibles, en valeur absolue, que celles données par notre modèle MB-Q (équations (IV-1)). La valeur de 4 eV, postulée quelques lignes plus haut, étant une borne inférieure, l'écart peut être encore plus important.

A partir de cette analyse, nous avons cherché à améliorer le modèle MB-Q en modifiant la charge ionique et en incluant l'énergie courte portée de la lacune dans l'ajustement. Nous n'avons abouti à aucun résultat satisfaisant.

En conclusion, bien que le modèle $MB-Q$ convienne pour prédire les propriétés du volume parfait du rutile, il présente des insuffisances pour décrire la lacune d'oxygène. Or, on l'a déjà souligné, il est indispensable qu'un modèle empirique utilisé pour simuler des surfaces et interfaces d'oxydes en équilibre, c'est-à-dire dans des situations susceptibles d'être déficitaires en atomes d'oxygène, rende compte correctement des lacunes.

Nous pensons que les conclusions concernant le modèle $MB-Q$ peuvent être étendues à tout modèle basé sur des interactions de paires, qui décrivent mal les effets dus à la présence de liaisons coupées, étant donné leur nature additive. Cette analyse est partagée par Streitz et Mintmire [2], déjà cités dans le chapitre précédent, qui préconisent l'emploi d'un potentiel à N -corps (EAM) pour l'étude des structures hétérogènes en présence de défauts. Dans le cas des métaux de transition, l'utilisation d'un potentiel à N -corps est nécessaire pour obtenir un bon comportement pour la lacune ou au voisinage des surfaces [25]. L'énergie courte portée calculée avec un potentiel à N -corps est moins sensible à un changement de coordinence que celle calculée avec des potentiels de paires : lorsqu'une liaison est coupée, les liaisons restantes se renforcent. Dans les métaux, les potentiels à N -corps sont utilisés pour rendre compte de l'énergie de bande cohésive. De la même manière, nous allons utiliser un potentiel à N -corps pour décrire la partie covalente de la liaison *métal-oxygène* dans les oxydes.

IV-3. Le modèle SMB-Q (Second-Moment + Buckingham + QEq)

IV-3-1. Première version

Dans le modèle $SMB-Q$, nous avons remplacé le potentiel de Morse (M) du modèle $MB-Q$, pour l'interaction *métal-oxygène*, par un potentiel Second Moment (SM). Les autres potentiels sont inchangés, ainsi que les paramètres QEq, χ_i^0 et J_i^0 . Dans cette première version du modèle, nous avons fixé les rayons effectifs R_{eff} des orbitales de Slater, de façon à conserver une charge ionique pour le titane, proche de la précédente ($Q_{Ti} = 2,48$), afin d'étudier uniquement l'influence du changement de l'interaction courte portée. Ces rayons prennent ainsi les valeurs $R_{eff}(O) = 0,6$ et $R_{eff}(Ti) = 0,77$.

L'énergie d'un atome i due au potentiel Second Moment s'écrit [26,27] :

$$E_i = \sum_j A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_j \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (IV-6)$$

où la somme est effectuée sur les voisins j de i . A chaque site i (titane ou oxygène), l'énergie de liaison $Ti-O$ est la somme d'un terme de paire répulsif de type Born-Mayer et d'un terme attractif à N -corps décrivant le caractère covalent de la liaison, dû à la délocalisation des électrons. Les paramètres A , p , q , et ξ sont ajustables. Le paramètre r^0 est la distance d'équilibre premier voisin $Ti-O$; ce n'est pas un paramètre ajustable, comme dans le cas du potentiel de Morse. Nous poserons dans tous les calculs concernant les polymorphes TiO_2 , $r^0 = 1,95 \text{ \AA}$.

Comme précédemment, les paramètres des potentiels courte portée sont ajustés sur les propriétés de volume de TiO_2 rutile. Ils sont reportés dans le tableau (IV-5).

$Ti-O$		$O-O$	
<i>(paramètres Second-Moment)</i>		<i>(paramètres Buckingham)</i>	
A (eV)	0,112	A (eV)	540,6167
p	15,127	ρ (Å)	0,3489
ξ (eV)	2,261	C (eV)	0,00
q	1,853		

Tableau IV-5 : Paramètres du modèle SMB-Q pour TiO_2 rutile.

Les valeurs des propriétés obtenues lors de l'ajustement sont présentées dans le tableau (IV-6). L'accord avec les grandeurs expérimentales est encore une fois tout-à-fait satisfaisant. Ceci montre qu'un grand nombre de modèles sont capables de décrire un même composé dans son état de cristal parfait, sans pour autant que tous soient fondés. Il faut donc multiplier les critères de sélection. On a vu que l'énergie de formation de la lacune d'oxygène dans TiO_2 en constitue un précieux. D'un point de vue général, il paraît essentiel de bâtir des modèles qui reflètent le plus possible les caractéristiques de la structure électronique du ou des composés étudiés.

	<i>expérimental</i>	<i>SMB – Q</i>	
a (Å)	4,594 ^a	4,581	(-0,3%)
c (Å)	2,959 ^a	2,966	(+0,2%)
u (Å)	0,3053 ^a	0,3025	(-0,9%)
c/a	0,6441 ^a	0,6474	(0,5%)
C_{11} (GPa)	268,0 ^b	293,0	(+9%)
C_{12} (GPa)	175,0 ^b	203,0	(+16%)
C_{33} (GPa)	484,0 ^b	400,0	(-17%)
C_{23} (GPa)	147,0 ^b	164,0	(+11%)
C_{66} (GPa)	190,0 ^b	183,0	(-3,5%)
C_{44} (GPa)	124,0 ^b	128,0	(+3%)
B (GPa)	211,0 ^b	228,0	(+8%)
$Q_{Ti} e^- $	[2,2 – 2,8] ^c	2,51	
E_{COH} (eV)	-19,9 ^d	-19,9	(0%)
E_{COH}^{Elec} (eV)	-	-9,45	
E_{COH}^{CP} (eV)	-	-10,45	

(a) [5,28], (b) [6], (c) [4,7-10], (d) [11]
Tableau IV-6 : Propriétés de volume du rutile expérimentales et calculées avec le modèle SMB-Q.

	<i>Expérimentale (ex) ou ab initio (ab)</i>	<i>calculée SMB – Q</i>
E_{V_o} (eV)	<i>ex,ab</i> 7,5 ^{a,b}	4,8
V_{V_o} (Å ³)	<i>ab</i> 4 ^b	+1,0
$E_{(110)}$ (j.m ⁻²)	<i>ab</i> 1,0 – 0,5 ^c	0,68
$E_{(100)}$ (j.m ⁻²)	<i>ab</i> 0,65 – 1,38 ^d	0,85
$E_{(001)}$ (j.m ⁻²)	<i>ab</i> 1,45 – 2,2 ^e	1,74
α_a (10 ⁻⁶ , °C ⁻¹)	<i>ex</i> 7,3 ^f (30 – 650°C)	10,0
α_c (10 ⁻⁶ , °C ⁻¹)	<i>ex</i> 8,8 ^f (30 – 650°C)	16,0
C_p (J. mol ⁻¹ K ⁻¹)	<i>ex</i> 55,0 ^f (298K)	50,0

(a) [12,13], (b) [14], (c) [7,8,15-21], (d) [7,8,10,16,22], (e) [8,16,23], (f) [24]
Tableau IV-7 : Energie et volume de formation d'une lacune d'oxygène, énergies de surface (110), (100) et (001), coefficients de dilatation thermique linéaires et capacité calorifique du rutile calculés par le modèle SMB-Q, comparés aux valeurs expérimentales (exp) et/ou ab initio (ab).

Le tableau (IV-7) regroupe les mêmes grandeurs physico-chimiques que dans le tableau (IV-3), calculées à l'aide du modèle *SMB-Q*.

Le grand changement, par rapport aux résultats obtenus avec le modèle précédent, concerne les propriétés de la lacune : l'énergie de formation, bien qu'encore trop faible de 2,7 eV, est trois fois plus forte, et le volume légèrement positif. On constate à la lecture du tableau suivant (IV-8) que le gain d'énergie provient essentiellement de la part de la contribution énergétique à courte portée, grâce au potentiel Second Moment.

	<i>non relaxé</i>	<i>relaxé</i>	ΔE (eV)
$E_{V_o}^{Elec}$ (eV)	+4,10	+2,1	-2,0
$E_{V_o}^{CP}(O-O)$ (eV)	-2,25	-2,7	-0,45
$E_{V_o}^{CP}(Ti-O)$ (eV)	+4,95	+5,4	+0,45
E_{V_o} (eV)	+6,80	+4,8	-2,0

Tableau IV-8 : Contributions électrostatique, $E_{V_o}^{Elec}$, et de courte portée, $E_{V_o}^{CP}$, pour les paires O-O et Ti-O, à l'énergie totale de formation de la lacune d'oxygène, E_{V_o} , calculées par le modèle *SMB-Q*. ΔE représente la différence d'énergie entre les états relaxé et non relaxé.

Afin de comprendre les causes de cette amélioration, nous allons procéder à une analyse analogue à celle effectuée dans le cadre du modèle précédent (éqs. (IV-1) à (IV-4)).

En premiers voisins, $r_{ij} = r^0$ pour toutes les paires *Ti-O* et l'équation (IV-6) conduit aux énergies de sites titane et oxygène suivantes :

$$E_{site}^{Ti} = 6 A - \sqrt{6} \xi \quad (IV-7)$$

et
$$E_{site}^O = 3 A - \sqrt{3} \xi \quad (IV-8)$$

L'énergie de cohésion du rutile, E_{Coh}^{CP} , est égale à :

$$E_{Coh}^{CP} = E_{site}^{Ti} + 2 E_{site}^O + 11 V_{O-O},$$

soit
$$E_{Coh}^{CP} \approx 12 A - 6 \xi + 11 V_{O-O}. \quad (IV-9)$$

L'énergie de formation de la lacune, $E_{V_o}^{CP}$, devient, quant à elle :

$$E_{V_o}^{CP} = -\left(E_{site}^O + 11 V_{O-O}\right) + 3 \left[\left(5 A - \sqrt{5} \xi\right) - \left(6 A - \sqrt{6} \xi\right) \right],$$

soit
$$E_{V_o}^{CP} \approx -6 A + 2,4 \xi - 11 V_{O-O}, \quad (IV-10)$$

que l'on peut séparer en deux contributions, $E_{V_o}^{CP}(O-O)$ et $E_{V_o}^{CP}(Ti-O)$.

A l'aide des valeurs du tableau (IV-5), les équations (IV-9) et (IV-10) permettent de calculer les trois termes :

$$E_{Coh}^{CP} = -10,1 \text{ eV},$$

$$E_{V_o}^{CP}(O-O) = -2,1 \text{ eV},$$

$$E_{V_o}^{CP}(Ti-O) = 4,75 \text{ eV}.$$

Ces valeurs représentent :

- pour E_{Coh}^{CP} : 96 % de l'énergie totale égale à $-10,45 \text{ eV}$ [tableau (IV-6)],
- pour $E_{V_o}^{CP}(O-O)$ et $E_{V_o}^{CP}(Ti-O)$: 93 % des contributions totales reportées dans le tableau (IV-8).

Ces résultats montrent que l'analyse énergétique en premiers voisins est donc pertinente.

L'énergie de formation de la lacune demeure trop faible par rapport à la valeur expérimentale de $2,7 \text{ eV}$. Cette différence doit être imputée en grande partie à la contribution courte portée car la partie électrostatique est toujours voisine de 2 eV quel que soit le modèle, la valeur exacte dépendant de la relaxation autour de la lacune. Nous allons examiner si le modèle *SMB-Q* est en mesure de combler ce déficit énergétique.

De l'équation (IV-9), on extrait l'expression de ξ :

$$\xi = \frac{-E_{Coh}^{CP} + 12 A + 11 V_{O-O}}{6} = \frac{|E_{Coh}^{CP}| + 12 A + 11 V_{O-O}}{6},$$

qui, introduite dans l'équation (IV-10), conduit à :

$$E_{V_o}^{CP} \approx 0,4 |E_{Coh}^{CP}| - 1,2 A - 6,6 V_{O-O}. \quad (IV-11)$$

Dans tous les modèles basés sur le formalisme QEq examinés jusqu'ici, $|E_{Coh}^{CP}|$ est sensiblement égale à $10 \pm 0,5 \text{ eV}$, soit environ la moitié de l'énergie de cohésion totale. Donc,

même en négligeant les deux derniers termes de droite de l'équation (IV-11), en particulier la répulsion *oxygène-oxygène*, la valeur maximale que peut atteindre $E_{V_o}^{CP}$ est 4 eV, ce qui demeure insuffisant. On peut donc conclure que, intrinsèquement, le modèle *SMB-Q* dans sa formulation actuelle sous-estime l'énergie de formation de la lacune. Le paragraphe et le chapitre suivant montreront que des améliorations sont possibles.

IV-3-2. Seconde version (modèle SMB-Q revisité)

IV-3-2-1. Propriétés de volume du rutile

Cette seconde version du modèle *SMB-Q* diffère de la précédente sur deux points :

- les rayons effectifs $R_{eff}(O)$ et $R_{eff}(Ti)$ ne sont plus fixés, mais font partie des paramètres ajustables. Ce qui permet aux charges ioniques de fluctuer librement.

- l'écriture de l'énergie Second-Moment *Ti-O* est simplifiée pour gagner du temps de calcul, en ne comptant les liaisons qu'à partir des sites oxygènes. Ceci ne modifie en rien la valeur de l'énergie du cristal parfait puisque l'on compte toutes les liaisons une fois, mais, contrairement à toute attente, l'énergie de la lacune d'oxygène est modifiée de façon substantielle. Cette nouvelle écriture conduit à changer l'ordre de grandeur des paramètres A et ξ comme nous allons le voir dans ce qui suit.

Prenons TiO_2 comme exemple. Soit N le nombre d'atomes d'oxygène dans le cristal et Z leur coordinence. Le nombre d'atomes de titane est $N/2$ et leur coordinence $2Z$. Dans la première version du modèle, l'énergie Second-Moment (en premiers voisins) s'écrivait :

$$E_{SM} = NE_O + \frac{N}{2} E_{Ti} = N(ZA - \xi\sqrt{Z}) + \frac{N}{2}(2ZA - \xi\sqrt{2Z}),$$

ce qui, en rassemblant les termes, devient :

$$E_{SM} = NZ \times 2A - N\xi\sqrt{Z} \times \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right). \quad (IV-12)$$

Avec la nouvelle écriture, l'énergie Second-Moment s'écrit :

$$E'_{SM} = NE'_O = N(ZA' - \xi'\sqrt{Z}). \quad (IV-13)$$

Les deux énergies sont égales si :

$$A' = 2A \text{ et } \xi' = \xi \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right). \quad (\text{IV-14})$$

Un nouvel ajustement a été effectué, dont les résultats sont présentés dans le tableau (IV-9) pour les paramètres du modèle et dans le tableau (IV-10) pour les propriétés calculées. On retrouve bien les relations (IV-13) et (IV-14) prédites entre les nouvelles valeurs de A et ξ , et les anciennes du tableau (IV-5).

<i>Ti – O</i>		<i>O – O</i>	
<i>(paramètres Second-Moment)</i>		<i>(paramètres Buckingham)</i>	
A (eV)	0,22800	A (eV)	580,4847
p	13,17250	ρ (Å)	0,3532
ξ (eV)	3,84492	C (eV)	0,00
q	1,82540		
$R_{\text{eff}}(\text{O}) = 0,59 \text{ \AA}$		$R_{\text{eff}}(\text{Ti}) = 0,766 \text{ \AA}$	
Tableau IV-9 : Paramètres du modèle SMB-Q 2^e version pour le rutile.			
($r_0^{\text{Ti-O}} = 1,95 \text{ \AA}$).			

L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées s'est amélioré par rapport à la première version, excepté pour la constante élastique C_{33} . La charge ionique du titane a augmentée de 2,51 à 2,6 et ce degré de liberté supplémentaire a permis un ajustement parfait des paramètres cristallins et du rapport c/a . L'énergie de cohésion est désormais divisée quasiment en parts égales entre contribution électrostatique et courte portée.

	<i>expérimental</i>	<i>SMB-Q</i>
a (Å)	4,5937 ^a	4,5931 (-0,01%)
c (Å)	2,9587 ^a	2,9582 (-0,01%)
u (Å)	0,30478 ^a	0,3025 (-0,73%)
c/a	0,6441 ^a	0,6441 (0,0%)
C_{11} (GPa)	268,0 ^b	284,6 (+6,2%)
C_{12} (GPa)	175,0 ^b	173,4 (-0,9%)
C_{33} (GPa)	484,0 ^b	357,2 (-26,2%)
C_{23} (GPa)	147,0 ^b	145,0 (-1,4%)
C_{66} (GPa)	190,0 ^b	195,0 (2,6%)
C_{44} (GPa)	124,0 ^b	135,5 (+9,3%)
B (GPa)	211,0 ^b	206,0 (-2,4%)
$Q_{\pi}(e^{-})$	[2,2–2,8] ^c	2,6
E_{Coh} (eV)	-19,9 ^d	-19,793 (-0,54%)
E_{Coh}^{Elec} (eV)	-	-9,806
E_{Coh}^{CP} (eV)	-	-9,987

(a) [5,28], (b) [6], (c) [4,7-10], (d) [11]
Tableau IV-10 : Propriétés de volume de TiO_2 rutile observées expérimentalement et calculées par le modèle SMB-Q 2^e version.

IV-3-2-2. La lacune d'oxygène

Le tableau (IV-11) regroupe les résultats concernant l'énergie et le volume de formation de la lacune d'oxygène. Comme nous l'avions annoncé précédemment, l'énergie de formation totale a augmenté de 0,7 eV et la contribution Second-Moment de 0,9 eV, ce qui est dû au nouveau mode de calcul de l'énergie.

	non relaxée	relaxée
$E_{V_o}^{Elec}$ (eV)	+ 4,10	+ 1,90
$E_{V_o}^{CP}(O-O)$ (eV)	- 2,80	- 2,70
$E_{V_o}^{CP}(Ti-O)$ (eV)	+ 6,10	+ 6,30
E_{V_o} (eV)	+ 7,40	+ 5,50
V_{V_o} (Å ³)		-0,5

Tableau IV-11 : Composantes de l'énergie et volume de formation de la lacune d'oxygène avec le modèle SMB-Q 2^e version.

En premiers voisins, la contribution Second-Moment à l'énergie de formation de la lacune s'écrit maintenant :

$$E_{V_o}^{CP}(Ti-O) = -E_{site}^O = -3A + \sqrt{3}\xi \approx 6 \text{ eV}, \quad (\text{IV-15})$$

ce qui représente 95 % de la contribution totale (3^e ligne du tableau (IV-11)), à comparer avec la valeur de 4,75 eV de la version précédente.

La distribution des charges ioniques autour de la lacune est reportée sur la figure (IV-2).

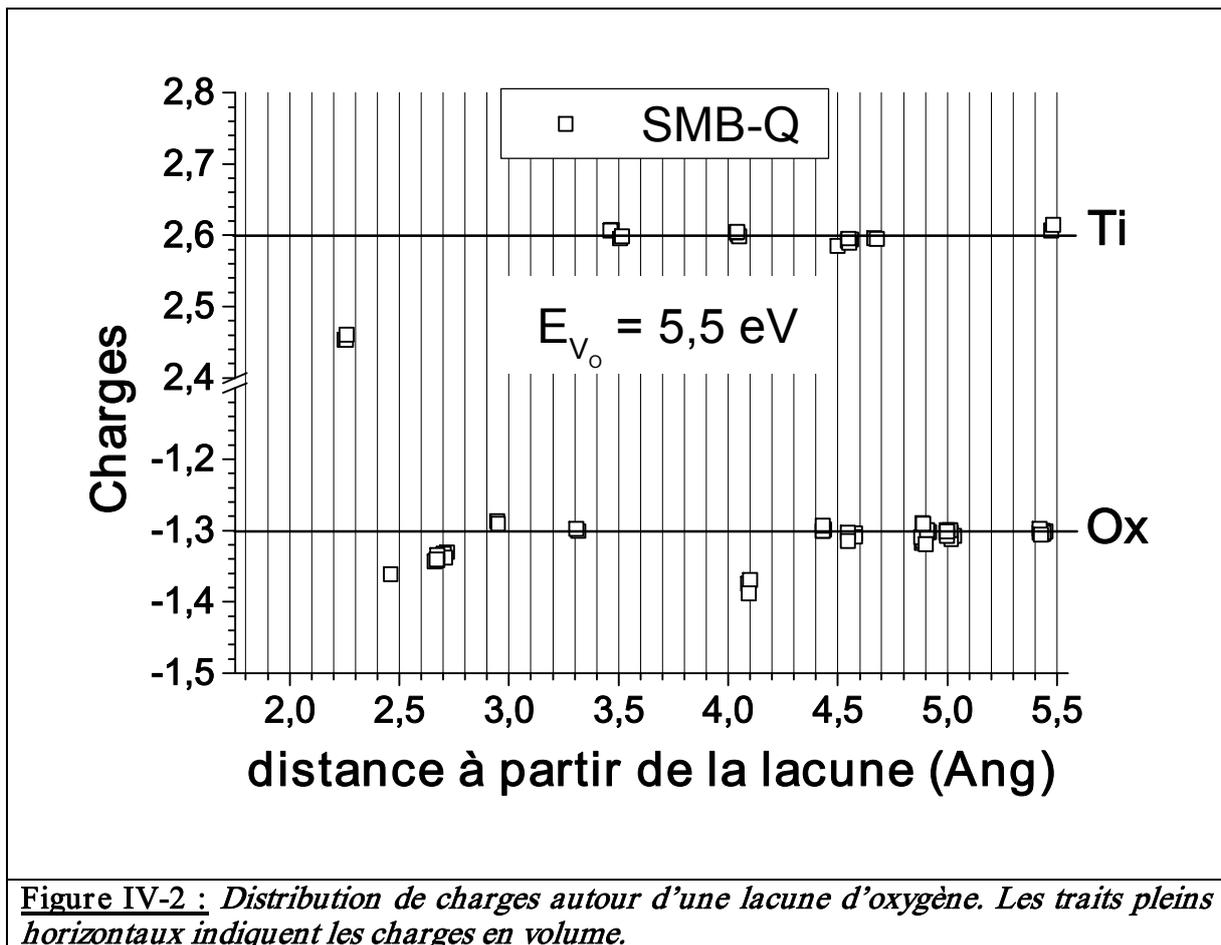


Figure IV-2 : Distribution de charges autour d'une lacune d'oxygène. Les traits pleins horizontaux indiquent les charges en volume.

La convergence des charges ioniques vers les valeurs de volume est très rapide, la distance est inférieure à 5 Å. La redistribution des charges altère les titanes et oxygènes premiers voisins qui varient de 2,6 à 2,45 pour les premiers et de -1,30 à -1,33 pour les seconds. La charge des trois oxygènes 3^e voisins à 4,1 Å est également modifiée. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce résultat.

Le volume de formation de la lacune est $V_{V_o} = -0,5 \text{ \AA}^3$, ce qui n'est pas significatif. Ceci est en accord qualitatif avec l'expérience. Les calculs *ab initio* donnent toutefois une

valeur légèrement positive, $V_{V_o} = +4 \text{ \AA}^3$ [14]. Les 3 titanes premiers voisins relaxent vers l'extérieur et la distance d'équilibre $\langle d_{Ti-O}^{NN1} \rangle$ varie de 1,95 Å en volume à 2,255 Å en présence de la lacune. Les 11 oxygènes de la première couronne relaxent, quant à eux, vers l'intérieur, et la distance moyenne, $\langle d_{O-V_o}^{NN1} \rangle$, varie de 2,79 Å à 2,71 Å.

IV-3-2-3. Les surfaces du rutile

Les énergies des surfaces (110), (100) et (001) de TiO_2 rutile calculées à l'aide de notre modèle sont reportées dans le tableau (IV-12) et comparées avec les valeurs *ab initio* disponibles.

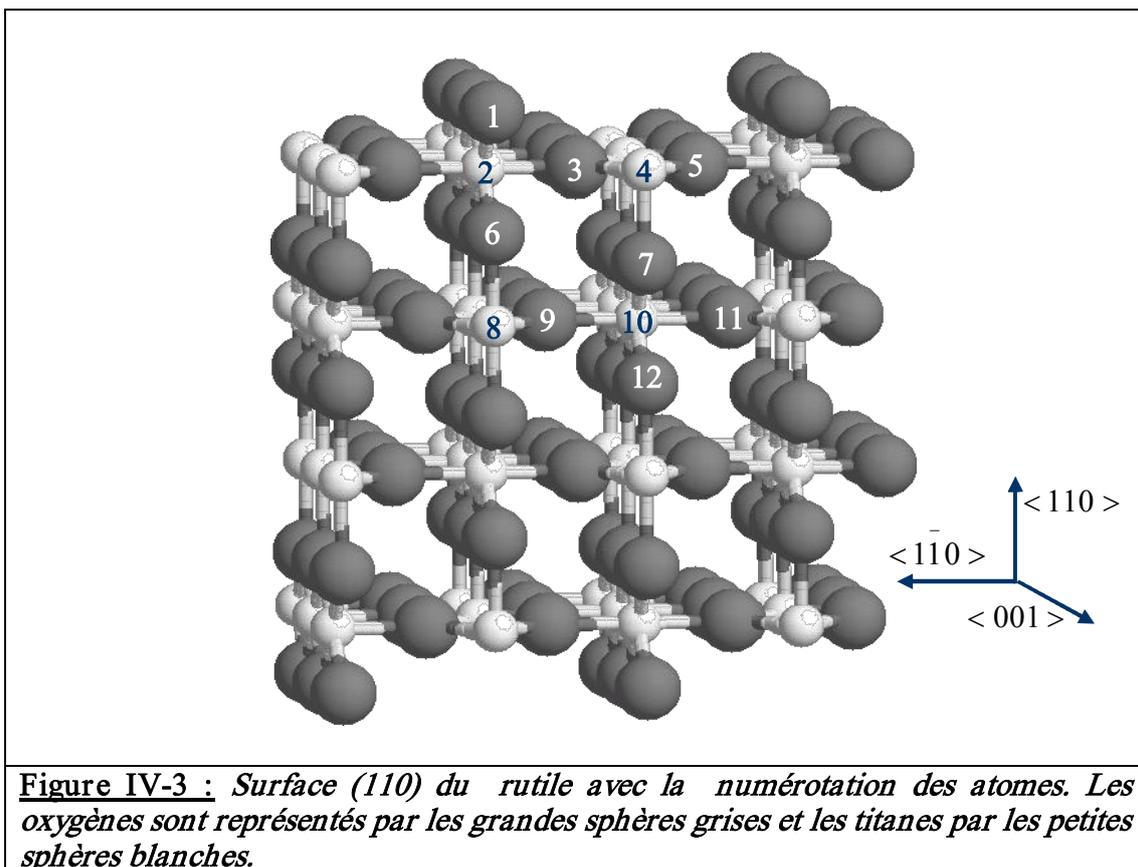
	<i>Ab initio</i>	<i>Calculées SMB-Q</i>
$E_{(110)} (J.m^{-2})$	1,0 – 0,5 ^a	0,46
$E_{(100)} (J.m^{-2})$	0,65 – 1,38 ^b	0,66
$E_{(001)} (J.m^{-2})$	1,45 – 2,2 ^c	1,46
<i>(a) [7,8,15-21], (b) [7,8,10,16,22], (c) [8,16,23]</i>		
Tableau IV-12 : <i>Energies de surfaces (110), (100) et (001) du rutile calculées avec le modèle SMB-Q et comparées aux valeurs ab initio.</i>		

La hiérarchie est respectée et, compte tenu des incertitudes, les énergies sont en très bon accord avec les calculs *ab initio*.

Le tableau (IV-13) regroupe les relaxations, calculées le long de la direction $\langle 110 \rangle$, des atomes situés au voisinage de la surface (110) du rutile et représentés sur la figure (IV-3). Ces valeurs sont comparées avec des données expérimentales et des calculs *ab initio* récents (2005 et 2006 respectivement).

	<i>Exp.</i> [30]	<i>ab initio</i> [17]	<i>SMB-Q</i>
<i>O</i> (1)	0,10 ± 0,05	0,13	0,05
<i>Ti</i> (2)	0,25 ± 0,03	0,33	0,11
<i>O</i> (3,5)	0,27 ± 0,08	0,27	0,18
<i>Ti</i> (4)	-0,19 ± 0,03	-0,07	-0,16
<i>O</i> (6)	0,06 ± 0,10	0,11	0,09
<i>O</i> (7)	0,00 ± 0,08	0,09	-0,04
<i>Ti</i> (8)	0,14 ± 0,05	0,23	0,03
<i>O</i> (9,11)	0,06 ± 0,12	0,09	0,04
<i>Ti</i> (10)	-0,09 ± 0,07	-0,03	-0,03
<i>O</i> (12)	0,00 ± 0,17	0,07	0,00

Tableau IV-13 : Relaxations atomiques le long de la direction $\langle 110 \rangle$ des atomes voisins de la surface (110) du rutile.



Les tendances sont très bien reproduites et presque toutes nos valeurs se situent dans la fourchette expérimentale. Notons que les transferts de charge sur les oxygènes $O(1)$ et les titanes $Ti(4)$ ayant perdu une liaison sont en accord avec le principe d'autocompensation évoqué dans le chapitre I (paragraphe I-4-1.), mais sont surestimés par rapport à ce qui est généralement reporté dans la littérature [7,8] : nous obtenons $\Delta Q_{O(1)} = +0,305$ et $\Delta Q_{Ti(4)} = -0,130$ alors que des calculs de liaisons fortes (TB) [8] donnent $\Delta Q_{O(1)} = +0,09$ et $\Delta Q_{Ti(4)} = -0,08$.

Ce qui précède montre que le modèle *SMB-Q* semble être apte à décrire de façon satisfaisante les propriétés structurales du rutile en volume ainsi qu'en surface. Nous l'avons utilisé pour étudier les premiers stades de dépôt de titane sur $TiO_2(110)$, mais auparavant, nous avons testé la transférabilité et l'universalité du modèle :

- d'une part, en calculant, sans ajustement supplémentaire, les propriétés structurales et énergétiques, et le module de compressibilité des deux autres polymorphes naturels de TiO_2 , l'anatase et la brookite. Les résultats sont très satisfaisants et, par souci de clarté, sont présentés en détail dans le chapitre suivant, en même temps que ceux relatifs à un modèle *SMB-Q* amélioré ;

- d'autre part, en étudiant les trois phases de la zirconne à pression ordinaire : monoclinique, quadratique et cubique. Cette étude est présentée dans ce qui suit.

IV-4. Etude de la zirconne à l'aide du modèle SMB-Q

IV-4-1. Introduction

L'universalité d'un modèle se caractérise par son aptitude à traduire les propriétés physicochimiques d'un ensemble de composés de la même famille, les oxydes par exemple. Cette qualité est indispensable pour étudier des structures hétérogènes où coexistent plusieurs oxydes, ce qui est la motivation première de ce travail. Ainsi, les interactions *oxygène-oxygène* dans chacun des oxydes et à l'interface doivent être décrites avec le même potentiel. Il en sera de même par exemple pour la liaison *Ti-O* pour une interface $TiO_2 / SrTiO_3$.

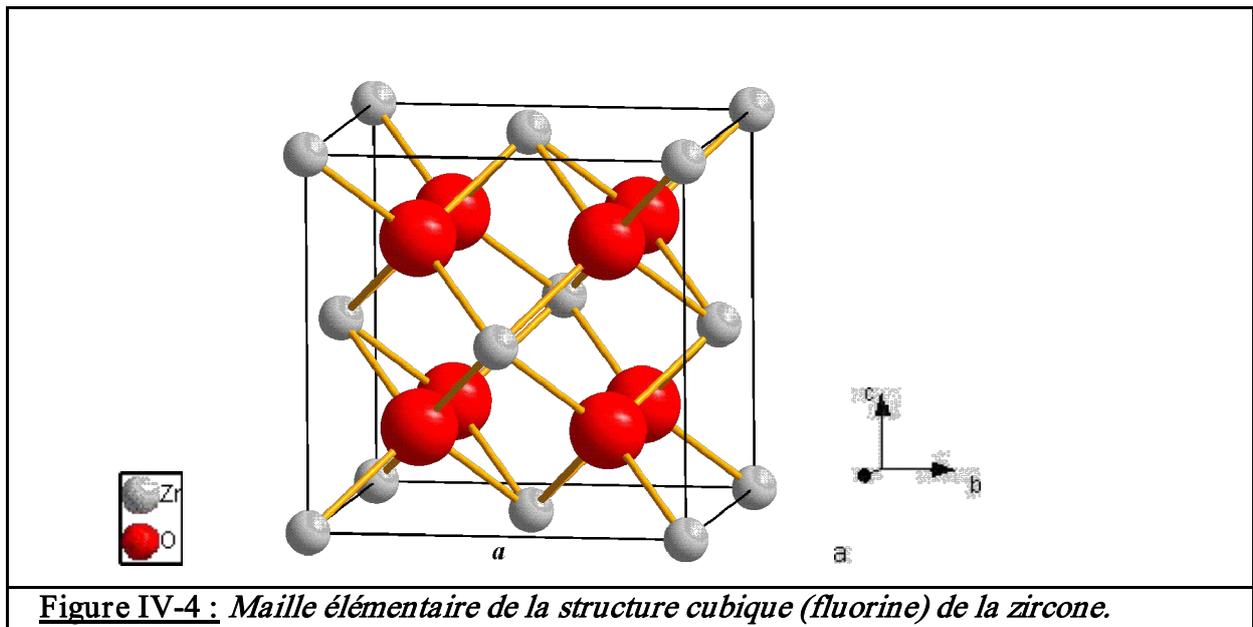
Nous avons choisi la zirconne pour tester le modèle *SMB-Q* pour plusieurs raisons. A pression ordinaire, trois phases sont stables selon la température. A température croissante, on

observe la succession de phases : monoclinique, quadratique et cubique. La coordinence du zirconium est respectivement 7, 8 et 8 dans ces phases, alors qu'elle ne change pas pour le cas du titane dans TiO_2 et est égale à 6 pour les polymorphes naturels (rutil, anatase et brookite). Par ailleurs, de nombreuses études sur la zirconite ont montré qu'il est extrêmement difficile de reproduire la bonne hiérarchie des différentes phases ainsi que la stabilité absolue de la phase monoclinique [31-34]. Il s'agit ici de la première étude de la stabilité énergétique des différentes phases de la zirconite avec un modèle à charges variables.

IV-4-2. Structures de la zirconite ZrO_2 à pression ordinaire

IV-4-2-1. La zirconite cubique

A haute température, entre 2570 K [35,36] et la température de fusion 2983 K [37,38], la zirconite cristallise dans la forme cubique « fluorine », de symétrie $Fm\bar{3}m$, représentée sur la figure (IV-4). Les cations (Zr) occupent un réseau CFC, tandis que les anions (O) occupent les huit sites tétraédriques de cette structure en formant un sous-réseau cubique simple. Dans cette structure, les oxygènes et les zirconiums se trouvent respectivement dans des environnements tétraédrique, avec une coordinence $Z_o = 4$, et cubique, avec une coordinence $Z_z = 8$.



IV-4-2-2. La zirconite quadratique

Entre 1400 K et 2570 K [35,36], la zirconite cristallise dans un système quadratique de symétrie $P4_2/nmc$. La maille élémentaire, représentée sur la figure (IV-5), est définie par trois paramètres de structure : les paramètres de maille a et c et le paramètre interne, d_z , qui définit la distorsion du réseau des oxygènes le long de la direction z . Cette distorsion est caractérisée par le déplacement alternatif des paires d'oxygènes de $+\delta$ et $-\delta$ sur l'axe c . Le paramètre interne de la structure s'exprime par $d_z = \delta/c$.

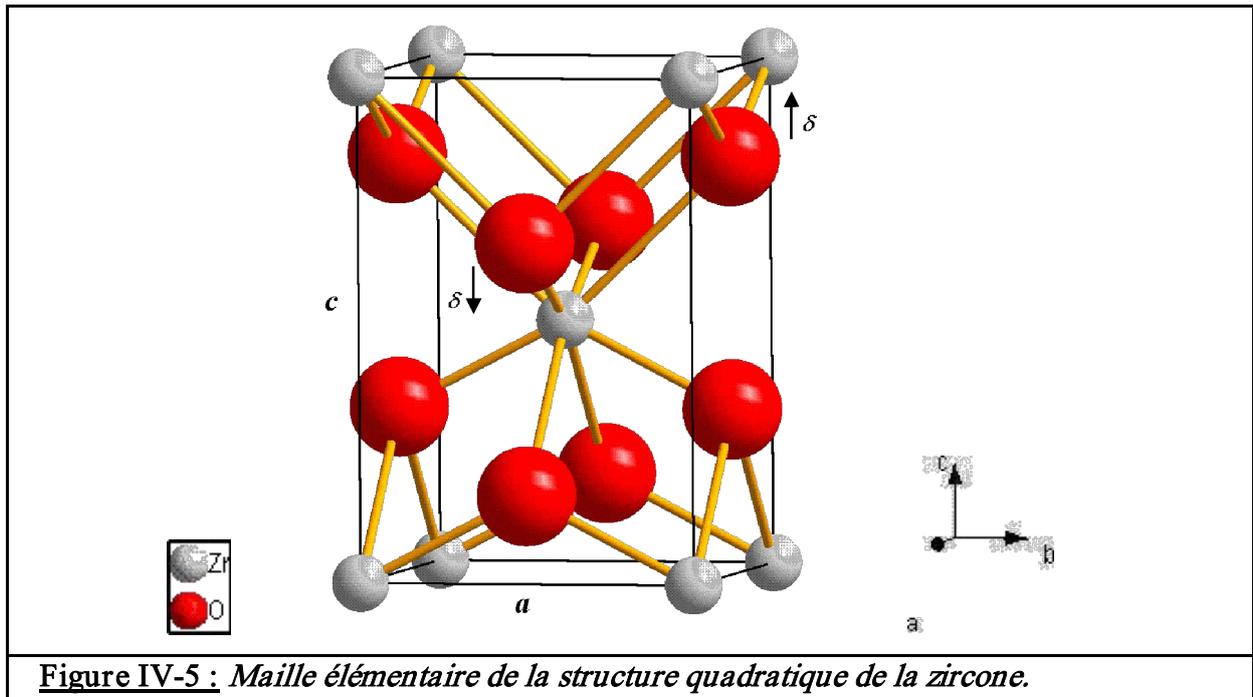


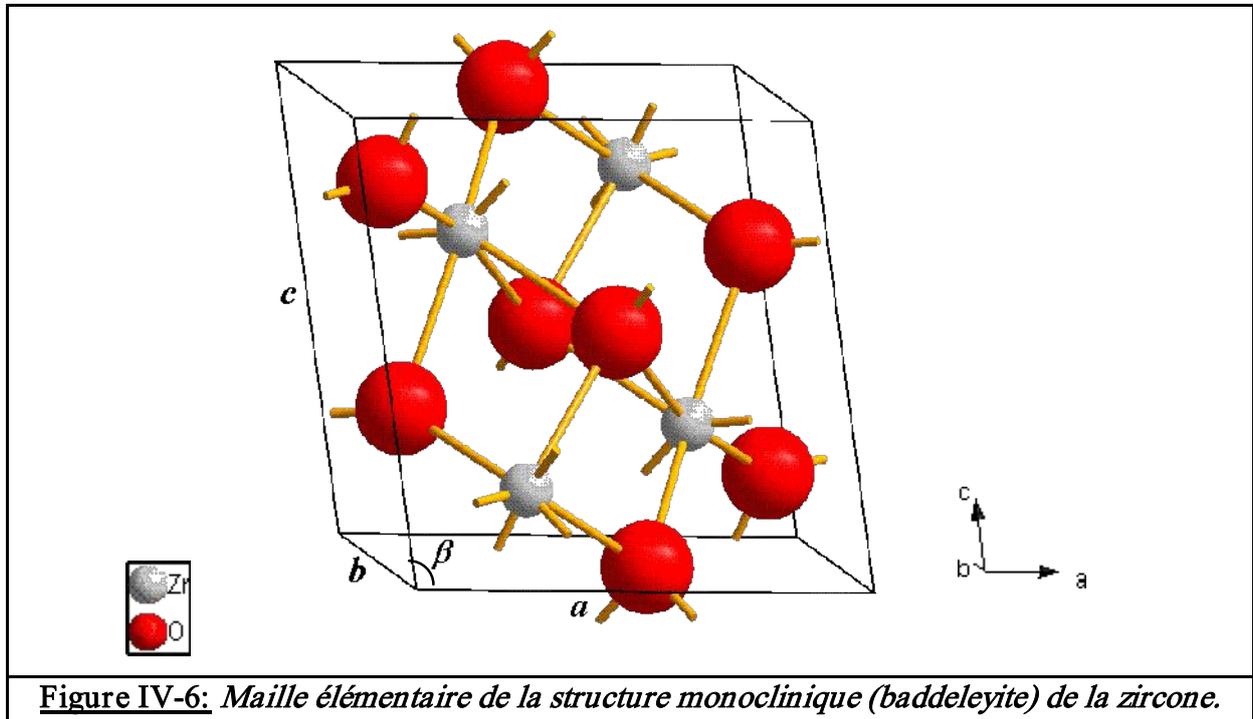
Figure IV-5 : Maille élémentaire de la structure quadratique de la zirconite.

La structure cubique peut être vue comme un cas particulier de la structure quadratique. En effet, elle peut être obtenue à partir de cette dernière en fixant la valeur du rapport $c/a = \sqrt{2}$, et en tradant les positions des atomes d'oxygène vers le centre de la maille élémentaire pour obtenir $d_z = 0$. La coordinence moyenne des ions de la zirconite quadratique reste la même que celle de la structure cubique.

IV-4-2-3. La zirconite monoclinique

En dessous de 1400 K [39-41], la zirconite cristallise dans une structure monoclinique de symétrie $P2_1/c$, forme la plus stable aux basses pressions (connue sous le nom de baddeleyite). La transformation de phase quadratique vers monoclinique s'accompagne d'une hystérésis jusqu'à 1200 K [42-44]. La maille élémentaire de la structure monoclinique

représentée sur la figure (IV-6) est définie par trois paramètres cristallins a , b et c et par l'angle β , non droit ($\neq 90^\circ$), entre les axes c et a . Dans cette structure, chacun des atomes de zirconium est entouré de 7 atomes d'oxygène ($Z_{Zr} = 7$), avec deux types d'atomes d'oxygènes non équivalents (O_I) et (O_{II}) aux coordinences ($Z_{O_I} = 3$) et ($Z_{O_{II}} = 4$), respectivement.



IV-4-2-4. Stabilité thermodynamique relative des différentes phases de la zircone

Depuis la publication, il y a une trentaine d'années, des valeurs expérimentales des différentes enthalpies de transition entre les phases de la zircone [45,46], plusieurs études théoriques se sont intéressées à la stabilité relative en fonction de la température des phases cubique, quadratique et monoclinique. Des approches empiriques, basées sur un modèle d'ions rigides [47,48] ou sur le modèle de la coquille [49-54], ont échoué à reproduire la bonne hiérarchie entre les phases et, dans d'autres cas [55,56], à prédire la stabilité absolue de la structure monoclinique. Des échecs ont été enregistrés aussi dans des études *ab initio* utilisant différentes techniques [57,58], ainsi qu'avec des calculs Hartree-Fock auto-cohérents [56,59]. Seuls des calculs récents basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [32,60-66] ont pu reproduire correctement la bonne hiérarchie entre les trois phases à 0 K et montrer la stabilité absolue de la phase monoclinique.

Des calculs [33,67] utilisant des potentiels semi-empiriques (EPP- Effective Pair Potential ou CIM- Compressible Ion Model sans polarisation), dérivés de calculs *ab initio*, n'ont pas permis d'obtenir la bonne hiérarchie entre les deux phases cubique et monoclinique. Selon ces auteurs, cet échec est dû principalement à la nature de ces modèles énergétiques qui favorise les structures de haute coordinence. En essayant de pallier ce problème, Wilson et coll. [67] ont ajouté dans le modèle CIM des effets de polarisation quadrupolaire censés stabiliser les structures de basse symétrie. Ainsi, la structure monoclinique que l'on peut considérer comme un mélange d'environnements rutile ($Z_{O_i} = 3$) et cubique ($Z_{O_{ii}} = 4$) a été favorisée de par sa basse symétrie, par rapport à la phase cubique. Ensuite, en testant leur modèle CIM + forte polarisation des anions sur la stabilité relative des polymorphes de la zirconite, en incluant trois phases « parasites » rutile, cotunnite et $\alpha - PbO_2$, qui n'existent pas expérimentalement, les auteurs aboutissent à la suite : $E^M < E^R < E^{\alpha-PbO_2} < E^C < E^{Cotunnite}$. Ces résultats constituent un grand succès puisque c'est la première fois que l'on parvient, avec un modèle semi-empirique, non seulement à prédire la hiérarchie énergétique entre les différents polymorphes de la zirconite mais aussi à montrer la stabilité absolue de la phase monoclinique par rapport aux phases parasites. Par ailleurs, la phase cubique reste moins stable que les autres phases non observées expérimentalement.

Dans une autre série de travaux [31,32], les mêmes auteurs, en utilisant cette fois-ci un modèle issu des liaisons fortes, parviennent à reproduire la bonne hiérarchie des différentes phases de la zirconite, à pression ordinaire, tout en montrant la stabilité relative de ces polymorphes, y compris la phase cubique, par rapport à la phase rutile « parasite ».

IV-4-3. Application du modèle SMB-Q à la zirconite

Afin d'appliquer le modèle *SMB-Q* à la zirconite, nous devons déterminer les paramètres QEq du zirconium et les paramètres du potentiel Second-Moment pour la liaison *Zr-O*. Le potentiel de Buckingham décrivant l'interaction *O-O* reste le même que celui utilisé pour *TiO₂*, dont les paramètres figurent dans le tableau (IV-9).

IV-4-3-1. Paramètres QEq

Comme auparavant pour le titane, les paramètres χ_{Zr}^0 et J_{Zr}^0 sont ajustés sur les énergies d'ionisation de l'atome *Zr* [68]. En se basant sur des calculs *ab initio* [56,57,66,69], la charge de Mulliken [70] du zirconium dans la zirconite est située entre +2 et +3. D'où l'intérêt d'ajuster χ_{Zr}^0 et J_{Zr}^0 plus précisément dans cet intervalle. Les valeurs adoptées sont

regroupées dans le tableau (IV-14). Le rayon effectif $R_{eff}(Zr)$ est un paramètre ajustable qui doit se situer aux alentours de la valeur $R_{eff}(Zr^{4+}) = 0,8 \text{ \AA}$.

Les paramètres χ_o^0 et J_o^0 relatifs à l'oxygène sont les même que précédemment pour TiO_2 . Plusieurs travaux [67,71,72] suggèrent que le volume occupé par les ions oxygène peut dépendre de leur coordinence. Dans le formalisme QEq, le paramètre pouvant traduire cet effet est le rayon effectif $R_{eff}(O)$. Ce paramètre peut donc être différent dans la zirconne de ce qu'il était dans le rutile. Nous le laissons donc libre dans l'ajustement. En toute rigueur, deux rayons différents devraient être utilisés pour la structure monoclinique puisque des oxygènes de coordinence 3 et 4 coexistent dans cette structure. Nous avons négligé ce point qui peut se révéler primordial, mais nous y reviendrons.

	O	Zr
$\chi_i^0 (eV)$	7,543	0,000
$J_i^0 (eV)$	12,162	9,731
$R_{eff}(\text{\AA})$ (modèle SMB-Q)	0,61872	0,81553

Tableau IV-14 : Paramètres QEq des espèces Zr et O .

IV-4-3-2. Ajustement des paramètres du modèle SMB-Q

Nous avons ajusté les quatre paramètres du potentiel Second-Moment et les deux rayons effectifs des distributions de charges sur les valeurs expérimentales des propriétés structurales (paramètres de maille et paramètre interne) et énergétiques (énergie de cohésion, constantes élastiques, module de compressibilité) de la zirconne quadratique. Nous avons choisi la structure quadratique pour cet ajustement car, d'une part, elle est plus simple que celle de la monoclinique, et d'autre part, la structure cubique, de point de vue structural, est considérée comme étant un cas particulier de la structure quadratique. Le paramètre r_0^{Zr-O} du potentiel Second-Moment a été choisi comme étant la distance $Zr - O$ premiers voisins de la structure cubique, $r_0^{Zr-O} = 2,204 \text{ \AA}$. Le tableau (IV-15) rassemble l'ensemble des paramètres du modèle *SMB-Q* pour la zirconne, y compris ceux de l'interaction *oxygène-oxygène*.

<i>Zr – O</i>		<i>O – O</i>	
<i>(paramètres Second-Moment)</i>		<i>(paramètres Buckingham)</i>	
<i>A (eV)</i>	0,08074	<i>A (eV)</i>	580,4847
<i>p</i>	12,60196	<i>ρ (Å)</i>	0,3532
<i>ξ (eV)</i>	2,60720	<i>C (eV)</i>	0,00
<i>q</i>	0,96665		

Tableau IV-15 : Paramètres du potentiel SMB-Q pour la zircone quadratique ($r_0^{Zr-O} = 2,204 \text{ \AA}$).

Les propriétés de la zircone quadratique, calculées lors de l'ajustement, sont reportées dans les tableaux (IV-16) et (IV-17).

Les constantes élastiques de la phase cubiques sont indiquées dans le tableau (IV-16).

	<i>Cubique</i>		<i>Quadratique</i>	
	<i>Exp.[74]</i>	<i>SMB - Q</i>	<i>Exp.[75]</i>	<i>SMB - Q</i>
<i>C₁₁(GPa)</i>	417	320,2 (-23 %)	327	300,3 (-8,1 %)
<i>C₃₃(GPa)</i>	-	-	264	260,7 (-0,3 %)
<i>C₄₄(GPa)</i>	47	39,2 (-16,6 %)	59	60,8 (3,1 %)
<i>C₆₆(GPa)</i>	47	39,2 (-16,6 %)	64	78,1 (+22 %)
<i>C₁₂(GPa)</i>	82	52,5 (-36 %)	100	90 (-10 %)
<i>C₂₃(GPa)</i>	-	-	62	65,8 (+6,1 %)

Tableau IV-16 : Constantes élastiques des phases cubique et quadratique de la zircone.

Le tableau (IV-17) rassemble aussi les propriétés structurales, les énergies de cohésion relatives et les modules de compressibilité des deux autres phases, monoclinique et cubique, obtenues avec le modèle, sans autre ajustement.

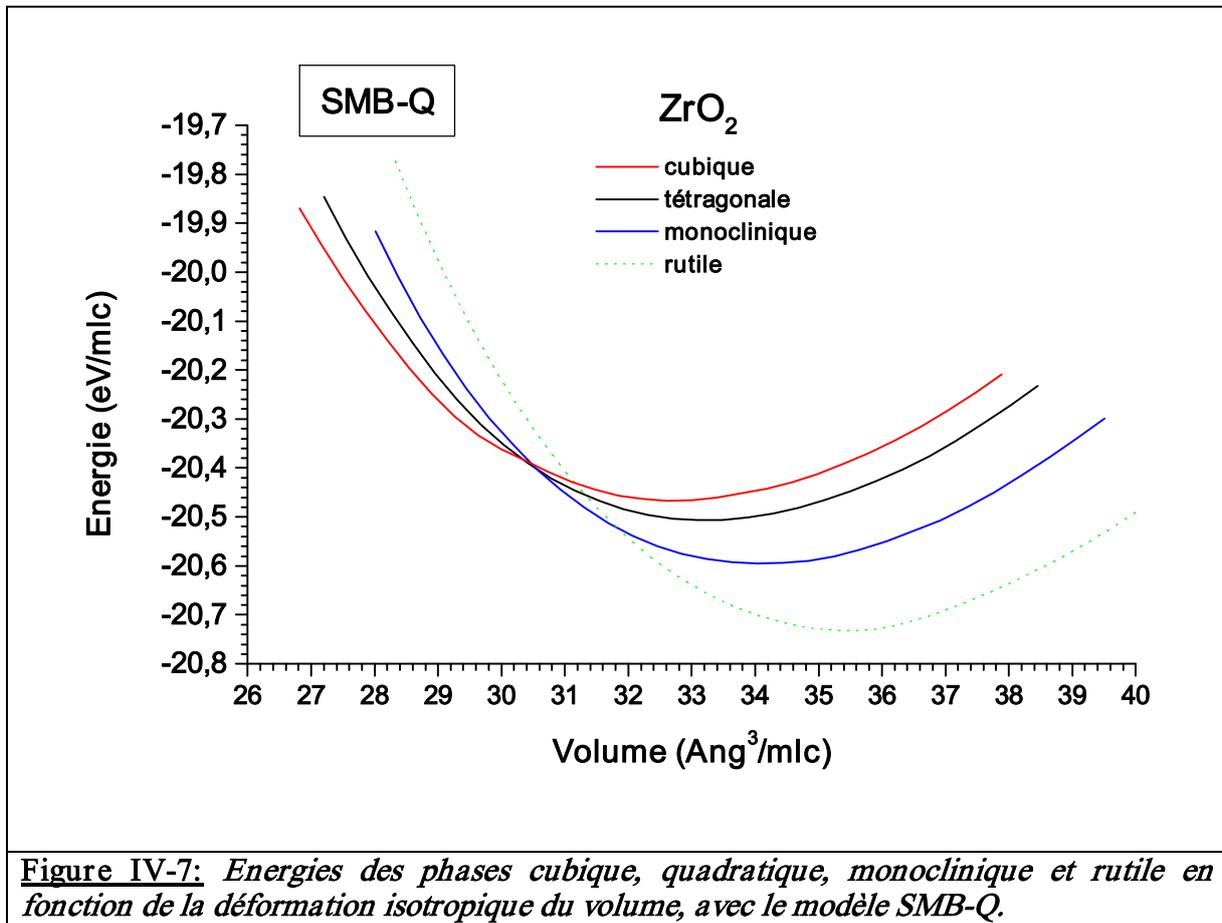
	<i>Exp</i>	<i>SMB-Q</i>
ZrO₂ – Monoclinique		
<i>a</i> (Å)	5,151 ^a	5,101 (-0,97 %)
<i>b</i> (Å)	5,212	5,120 (-1,76 %)
<i>c</i> (Å)	5,317	5,279 (-0,71 %)
β (deg)	99,23	97,89 (-1,34 %)
<i>x</i> _{Zr}	0,2754	0,2721 (-1,2 %)
<i>y</i> _{Zr}	0,0395	0,0362 (-8,3 %)
<i>z</i> _{Zr}	0,2083	0,2050 (-1,6 %)
<i>x</i> _{O_I}	0,0700	0,0667 (-4,71 %)
<i>y</i> _{O_I}	0,3317	0,3284 (-1 %)
<i>z</i> _{O_I}	0,3447	0,3414 (-0,95 %)
<i>x</i> _{O_{II}}	0,4496	0,4463 (-0,7 %)
<i>y</i> _{O_{II}}	0,7569	0,7536 (-0,4 %)
<i>z</i> _{O_{II}}	0,4792	0,4759 (-0,7 %)
$Q_{Zr} e^- $	^{ab} 2,09-2,36 ^b	2,737
$E_{ZrO_2}^M - E_{ZrO_2}^C$ (eV/ ZrO ₂)	-0,120 ^c	-0,128
<i>B</i> (GPa)	187 ^d	145,2 (+29 %)
ZrO₂ – Quadratique		
<i>a = b</i> (Å)	5,050 ^a	5,065 (+0,29 %)
<i>c</i> (Å)	5,182	5,180 (-0,04 %)
δ_z	0,0570	0,0567 (-0,52 %)
$Q_{Zr} e^- $	^{ab} 2,05-2,01 ^b	2,731
$E_{ZrO_2}^T$ (eV/ ZrO ₂)	-22,9 ^f	-20,51
<i>B</i> (GPa)	151 ^e	141,1 (-6,55 %)
ZrO₂ – Cubique		
<i>a = b = c</i> (Å)	5,090 ^a	5,078 (-0,23 %)
$Q_{Zr} e^- $	^{ab} 1,91-1,97 ^b	2,720
$E_{ZrO_2}^T - E_{ZrO_2}^C$ (eV/ ZrO ₂)	-0,057 ^c	-0,040
<i>B</i> (GPa)	193,6 ^g	141,2 (-27 %)
(a) [35,38] ; (b) [56,57] ; (c) [46] ; (d) [73] ; (e) [32] ; (f) [68] ; (g) [74].		
Tableau IV-17 : Propriétés de volume de la zircon cubique, quadratique, et monoclinique à 0 K avec le modèle SMB-Q. Pour la phase monoclinique, <i>x_i</i>, <i>y_i</i>, <i>z_i</i> sont les coordonnées fractionnelles du motif de la maille. δ_z est le paramètre interne de la phase quadratique.		

La transférabilité du modèle sur les deux autres polymorphes de la zircone est très satisfaisante. Le paramètre de la structure cubique est reproduit à -0.2% de sa valeur expérimentale extrapolée à 0 K et les constantes élastiques calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (qui sont obtenues en extrapolant des mesures effectuées sur des solutions solides ZrO_2 / Y_2O_3 à 0 % de Y_2O_3). La structure monoclinique est elle aussi décrite de façon tout-à-fait satisfaisante. Toutefois on constate un écart significatif (environ 30 %) entre les valeurs calculées et expérimentales du module de compressibilité, pour ces deux structures.

Les valeurs expérimentales des enthalpies des différentes transitions de phases entre les structures cubique, quadratique et monoclinique, mesurées par calorimétrie [46] sont telles que :

$$E_{ZrO_2}^M - E_{ZrO_2}^C = -0.120 \text{ eV} \text{ et } E_{ZrO_2}^T - E_{ZrO_2}^C = -0.057 \text{ eV}$$

Nos calculs sont en bonne concordance avec ces mesures et donnent donc la bonne hiérarchie entre les trois phases, comme le montre la figure (IV-7).



La seule ombre au tableau est la présence d'une structure rutile « parasite » plus stable que la phase monoclinique, déjà observée dans un grand nombre de travaux. Ce point difficile sera approfondi dans le chapitre suivant. Nous montrerons qu'une des solutions que l'on peut envisager pour déstabiliser cette phase « parasite » repose sur la dépendance du rayon effectif de l'oxygène avec la coordinence.

IV-5. Etude du dépôt de Ti sur $\text{TiO}_2(110)$ à l'aide du modèle SMB-Q

IV-5-1. Introduction

Nous avons appliqué notre modèle *SMB-Q* à l'étude préliminaire d'un dépôt métallique sur une surface d'oxyde. Nous avons naturellement choisi le système *Ti/TiO₂(110)* comme modèle car nous possédons tous les ingrédients pour cela, à commencer par une bonne description de la surface (110) du rutile et un bon potentiel pour décrire l'interaction *Ti-O*. Le travail présenté ici reste très fondamental, mais l'intérêt pratique d'une telle étude n'est plus à démontrer, tant sont nombreuses les applications des dépôts métalliques sur des surfaces d'oxydes et notamment de *TiO₂* dans les domaines de la catalyse, la microélectronique... [24,76-85].

IV-5-2. Adsorbat de Ti sur $\text{TiO}_2(110)$

La figure (IV-8) montre une vue de dessus et de profil, selon la direction $\langle 001 \rangle$, de la surface *TiO₂(110)*. La figure (IV-9) est une reprise de la figure (IV-3), montrant une perspective de la surface avec une numérotation des différents types de sites.

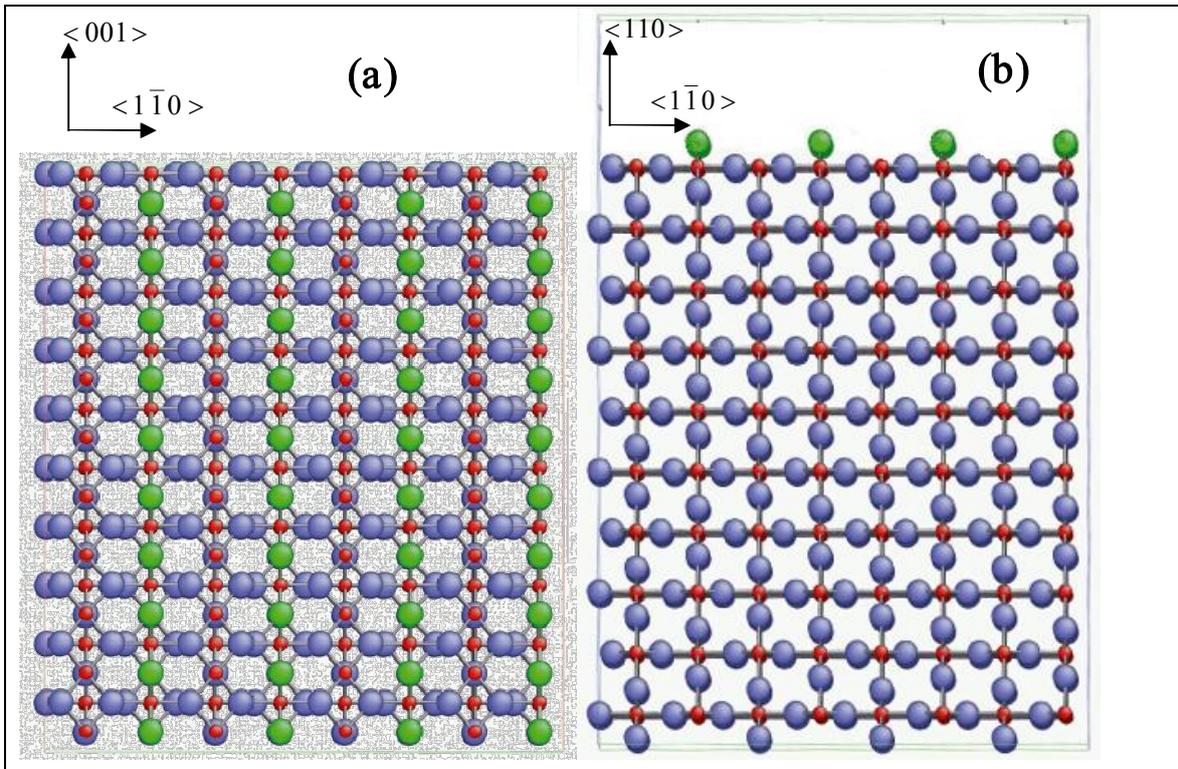


Figure IV-8 : *Vue de dessus (a) et vue de profil (b) de la surface (110) du rutile. En vert, les oxygènes pontants (O(1) sur la fig. suivante), en bleu les oxygènes de coordination 3 (O(3) ou O(5) par exemple sur la fig. suivante), et en rouge les atomes de titane (Ti(2) et Ti(4) par exemple sur la fig. suivante).*

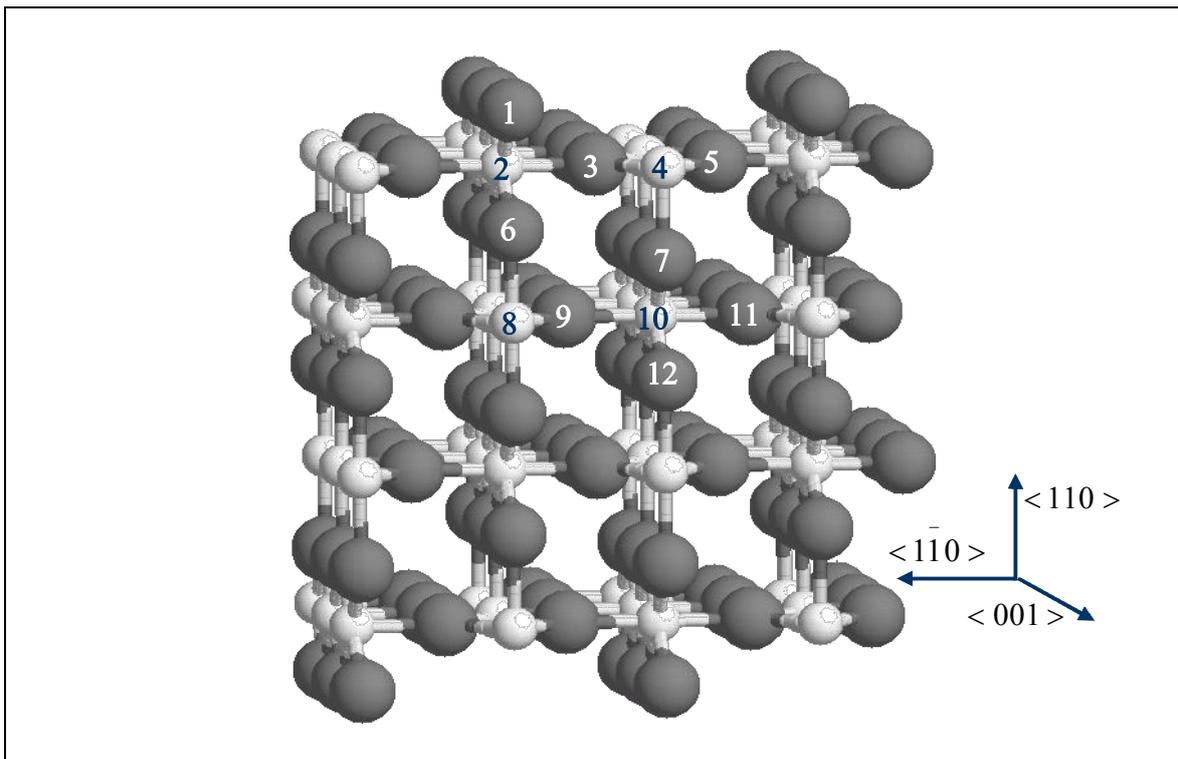


Figure IV-9 : *Surface (110) du rutile avec la numérotation des atomes. Les oxygènes sont représentés par les grandes sphères grises et les titanes par les petites sphères blanches.*

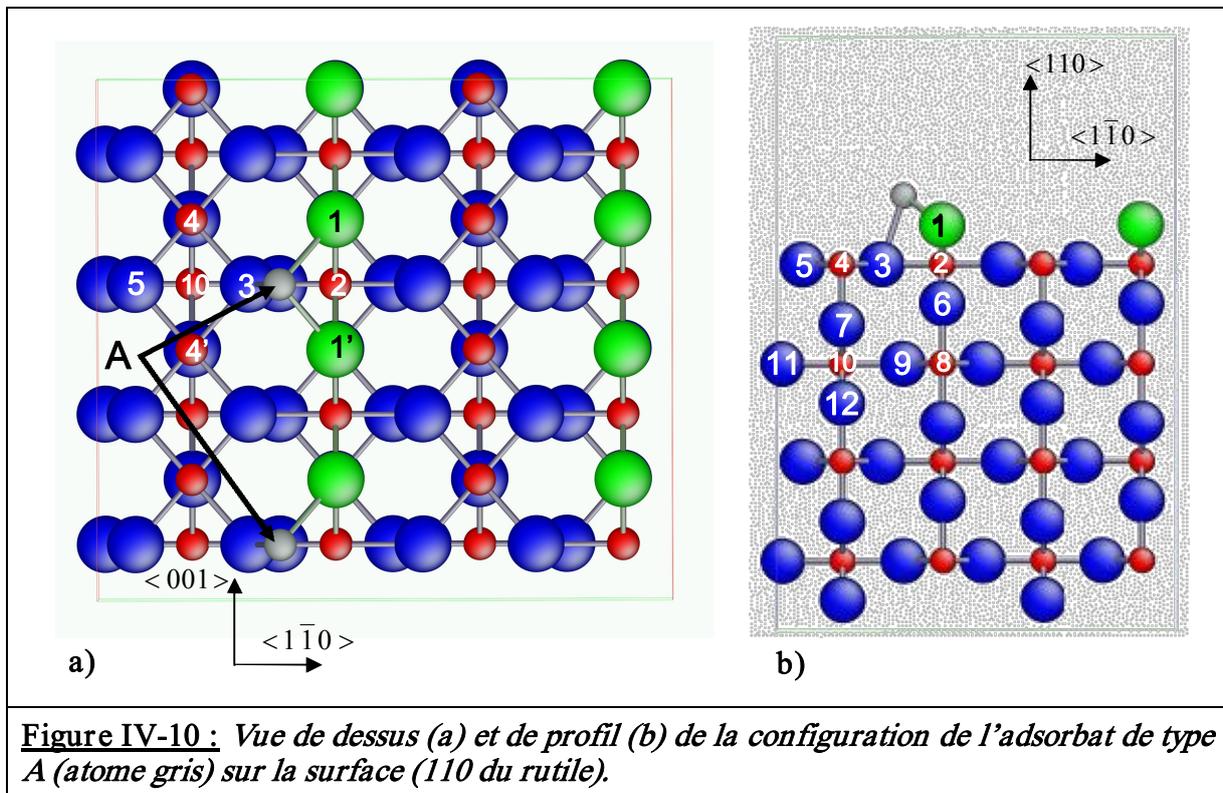
Sur cette surface, il existe deux sites préférentiels d'adsorption [83,84], liés à 3 oxygènes. Pour le premier, (*A*), il y aura deux liaisons avec des oxygènes pontants de coordination 2 [en vert sur la figure (IV-8)] et une liaison avec un oxygène planaire de coordination 3 (en bleu). Le second, (*B*), à l'inverse, donnera lieu à une liaison avec un oxygène pontant et deux liaisons avec des oxygènes planaires.

IV-5-2-1. Adsorption sur un site A

L'adsorption d'un adatome de titane sur un site *A* est montrée sur la figure (IV-10). Les deux oxygènes pontants $O(1)$ et $O(1')$ retrouvent une coordination 3, comme en volume et l'oxygène planaire $O(3)$ acquiert une coordination 4. L'énergie d'adsorption est $E_A = -5,7 \text{ eV}$. Les distances interatomiques en premiers voisins pour l'adsorbat *A* sont :

$$d_{Ti(A)-O(1)} = d_{Ti(A)-O(1')} = 1,78 \text{ \AA} \text{ et } d_{Ti(A)-O(3)} = 1,82 \text{ \AA},$$

à comparer avec la distance à l'équilibre en volume de 1,95 \AA.



Le transfert de charges entre l'adsorbat, neutre au départ, et les ions voisins sont indiqués dans le tableau (IV-18).

	Charges des atomes de la surface pure	Charges en présence de l'adsorbat A	$\Delta Q / e^- /$
O (1), O (1')	-1.008	-1.30	-0.292
Ti (2)	2.541	2.31	-0.232
O (3)	-1.357	-1.58	-0.223
Ti (4), Ti (4')	2.475	2.40	-0.07
O (5)	-1.357	-1.465	-0.11
Ti (8), Ti (8')	2.610	2.53	-0.08
Ti (10)	2.592	2.44	-0.15
O (11)	-1.307	-1.436	-0.13
Ti (A)	0.0	1.82	$\Sigma = 1.82$

Tableau IV-18 : Transfert de charges au voisinage de l'adsorbat A.

IV-5-2-2. Adsorption sur un site B

L'adsorption d'un adatome de titane sur un site B est montrée sur la figure (IV-11). L'oxygène pontant O(1) retrouve une coordinence 3, comme en volume, et les oxygènes planaires O(3) et O(3') acquièrent une coordinence 4.

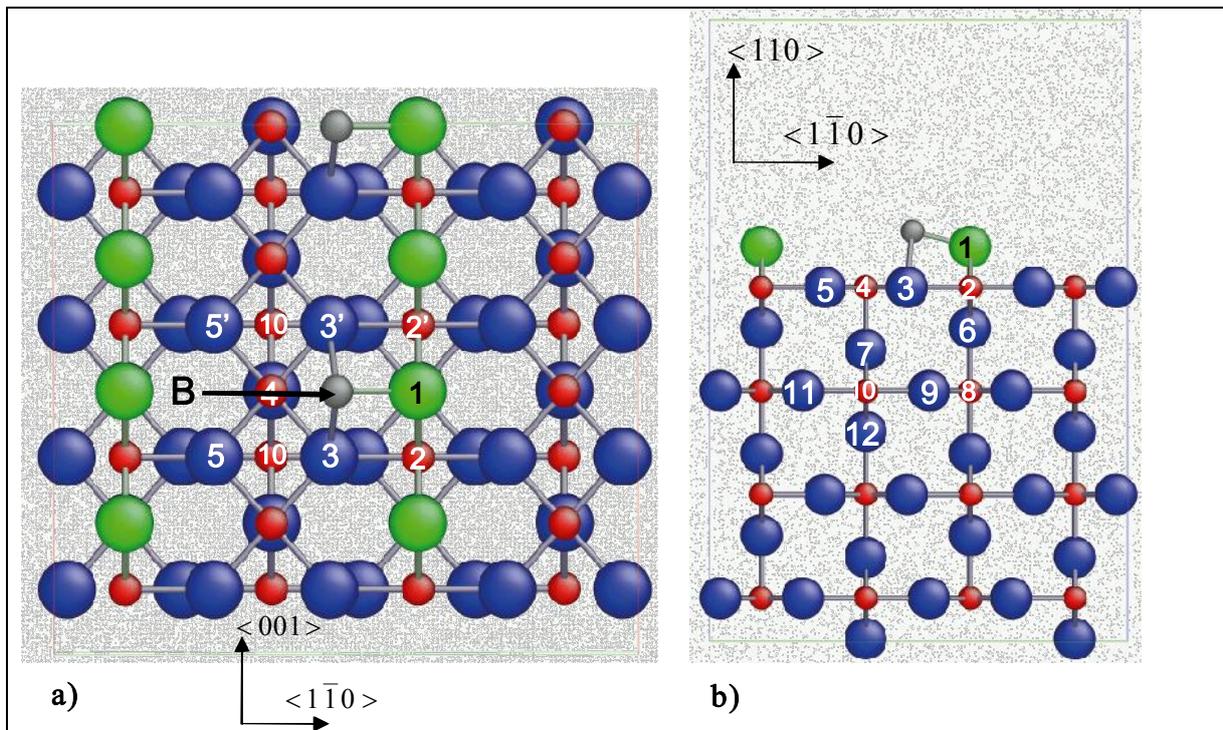


Figure IV-11 : Vue de dessus (a) et de profil (b) de la configuration de l'adsorbat de type B (atome gris) sur la surface (110 du rutile).

L'énergie d'adsorption est $E_B = -4,8 \text{ eV}$. Le site d'adsorption A est donc plus stable d'environ 1 eV (16 %) que le site B , ce qui est qualitativement en accord avec deux études *ab initio* récentes [83,84], sur l'adsorption de sodium et de baryum respectivement, sur la surface $TiO_2(110)$. Les distances interatomiques en premiers voisins pour l'adsorbat B sont :

$$d_{Ti(B)-O(1)} = 1.76 \text{ \AA} \text{ et } d_{Ti(B)-O(3)} = d_{Ti(B)-O(3')} = 1.81 \text{ \AA},$$

à comparer avec la distance à l'équilibre en volume de $1,95 \text{ \AA}$. Ces distances entre l'adsorbat et les oxygènes pontants d'une part et les oxygènes planaires d'autres part sont quasiment égales pour les deux sites A et B .

Les transferts de charges entre l'adsorbat B et les ions voisins sont indiqués dans le tableau (IV-19). Les charges des adsorbats A et B sont tout-à-fait comparables, de même que celles des ions du voisinage immédiat. La stabilité relative de l'adsorbat A s'explique par le fait que sa présence comble deux liaisons coupées, une par oxygène pontant, alors que l'adsorbat B n'en comble qu'une.

	<i>Charges des atomes de la surface pure</i>	<i>Charges en présence de l'adsorbat B</i>	$\Delta Q / e^- /$
<i>O (1)</i>	<i>-1.008</i>	<i>-1.32</i>	<i>-0.31</i>
<i>Ti (2), Ti (2')</i>	<i>2.541</i>	<i>2.442</i>	<i>-0.097</i>
<i>O (3), O (3')</i>	<i>-1.357</i>	<i>-1.56</i>	<i>-0.21</i>
<i>Ti (4)</i>	<i>2.475</i>	<i>2.27</i>	<i>-0.2</i>
<i>O (5), O (5')</i>	<i>-1.357</i>	<i>-1.47</i>	<i>-0.11</i>
<i>O (7)</i>	<i>-1.357</i>	<i>-1.38</i>	<i>-0.02</i>
<i>Ti (8)</i>	<i>2.610</i>	<i>2.543</i>	<i>-0.065</i>
<i>Ti (10), Ti (10')</i>	<i>2.592</i>	<i>2.53</i>	<i>-0.06</i>
<i>O (11), O (11')</i>	<i>-1.307</i>	<i>-1.37</i>	<i>-0.062</i>
<i>Ti (B)</i>	<i>0.0</i>	<i>1.84</i>	<i>$\Sigma = 1.84$</i>

Tableau IV-19 : *Transfert de charges au voisinage de l'adsorbat B.*

IV-5-2-3. Energies et stabilité relative des sites A et B

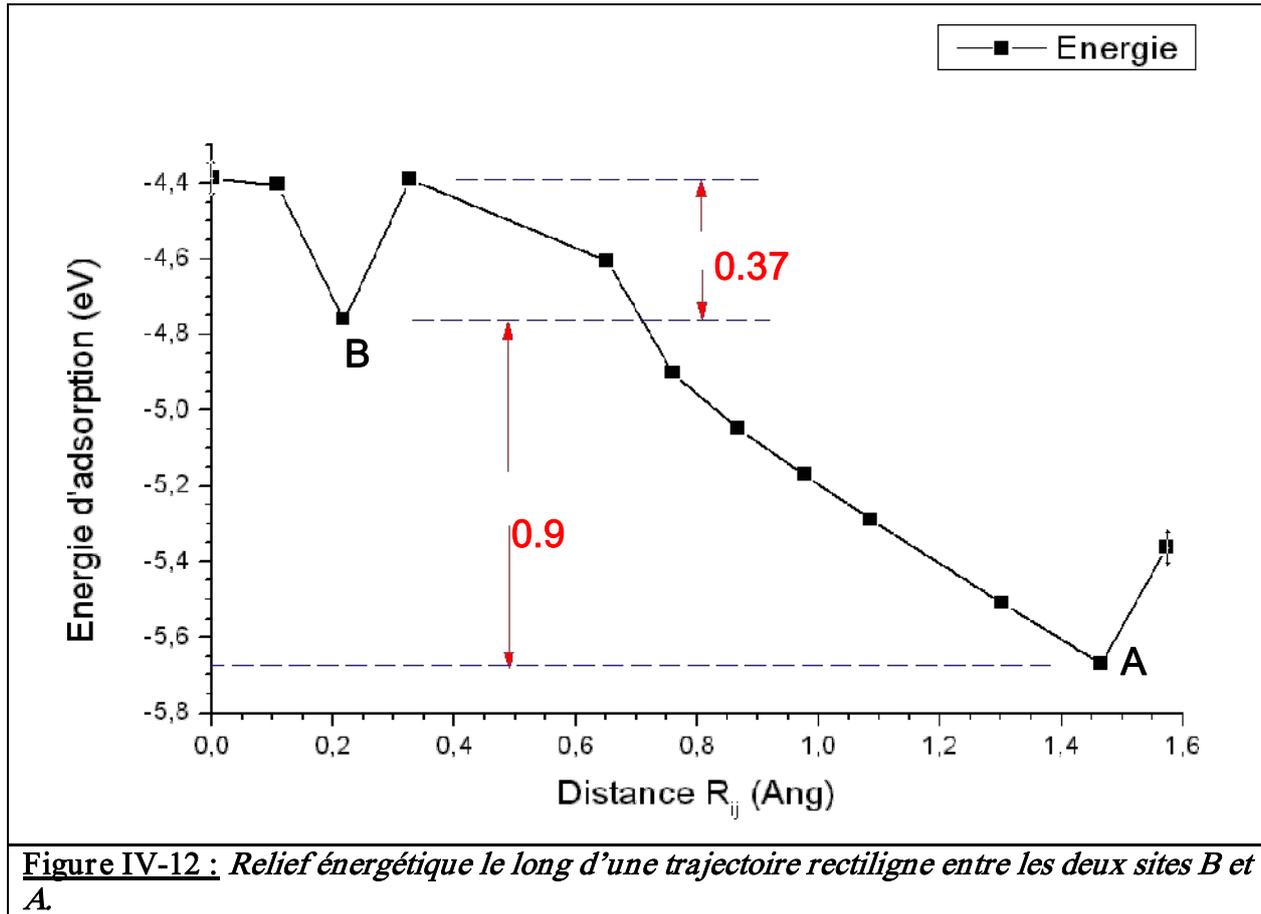


Figure IV-12 : Relief énergétique le long d'une trajectoire rectiligne entre les deux sites B et A.

Les sites A et B sont très proches l'un de l'autre, $d_{Ti(A)-Ti(B)} = 1,66 \text{ \AA}$, sans aucun atome entre les deux. Nous avons voulu savoir si un atome pouvait passer facilement d'un site à l'autre. Pour ce faire, nous avons calculé l'énergie le long d'une trajectoire rectiligne en surface entre les sites B et A. Les résultats sont reportés sur la figure (IV-12).

Le puits de potentiel du site B est de $0,37 \text{ eV}$, représentant un équivalent thermique d'environ 4000 K, ce qui signifie concrètement qu'à des températures d'usage, l'adsorbat sera piégé. On peut donc s'attendre à ce que les deux types de sites soient occupés lors du dépôt d'une monocouche ou moins. Des expériences à cette échelle peuvent être envisagées pour vérifier ce point.

IV-5-2-4. Dépôt en monocouche

Faute de temps, nous n'avons pas abordé la simulation d'un dépôt ultramince de titane sur la surface (110) tel qu'on peut le faire expérimentalement par évaporation dans une chambre à ultra vide [80]. Nous avons simplement exploré quelques configurations possibles concernant la monocouche dans le but, non atteint dans cette thèse, de construire un dépôt

monocouche par monocouche. Ces résultats préliminaires doivent fournir des pistes lors d'une étude future plus complète. Dans ce qui suit, un taux de recouvrement $\theta = 1$ correspond à l'occupation de tous les sites A ou de tous les sites B , dont le nombre total, pour chaque type, est égal à deux fois celui des oxygènes pontants.

Taux de recouvrement $\theta = 1$

- L'occupation de tous les sites A conduit à une configuration non stable, ce qui est dû au fait que la coordinence $Z = 6$ des oxygènes pontants entraîne un transfert de charge trop important sur ceux-ci, dont la charge devient non physique, inférieure à -2 .
- En revanche, l'occupation de tous les sites B conduit à une configuration stable, avec une énergie par atome adsorbé, $E_B^{ads} = -1,26 \text{ eV}$. La charge de l'adatome est $Q_B = 1,76$. La coordinence des oxygènes pontants est $Z = 4$ et leur charge est $Q_O^{pont} = -1,75$.

Taux de recouvrement $\theta = 1/2$

Nous avons exploré 5 configurations ordonnées possibles en occupant un site A sur 2 et 2 configurations possibles en occupant un site B sur 2. Nous allons rapidement les passer en revue. Sur les figures suivantes, les oxygènes pontants sont en vert, les autres oxygènes en bleu, les titanes en rouge, les adsorbats de type A en jaune et ceux de type B en violet.

- Adatomes A

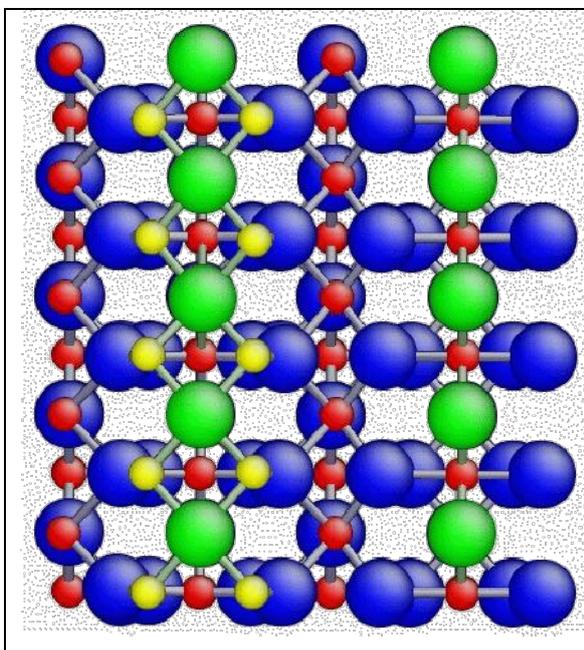


Figure IV-13 :

Configuration n° 1 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites A .

Cette configuration est instable pour des raisons similaires au cas du recouvrement total en A ($\theta = 1$): les oxygènes pontants liés aux adatomes ont une coordinence de 6 et leur charge devient (< -2), ce qui n'a pas de sens physique.

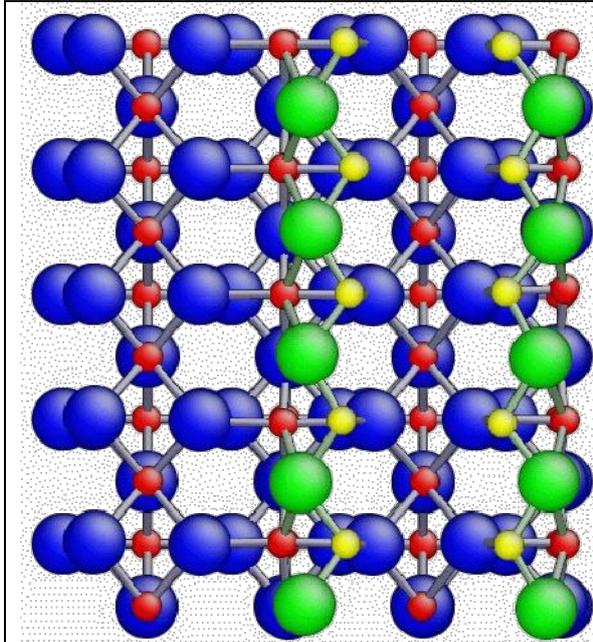


Figure IV-14 :
Configuration n° 2 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites A.

Cette configuration est très stable par rapport à la précédente. L'énergie par adsorbat est $E_A^{ads} = -3,8 \text{ eV}$, et la charge $Q_A = 0,83$. La distance 1^{er} voisin entre atomes A est égale à $d_{A-A} = c \approx 2,95 \text{ \AA}$.

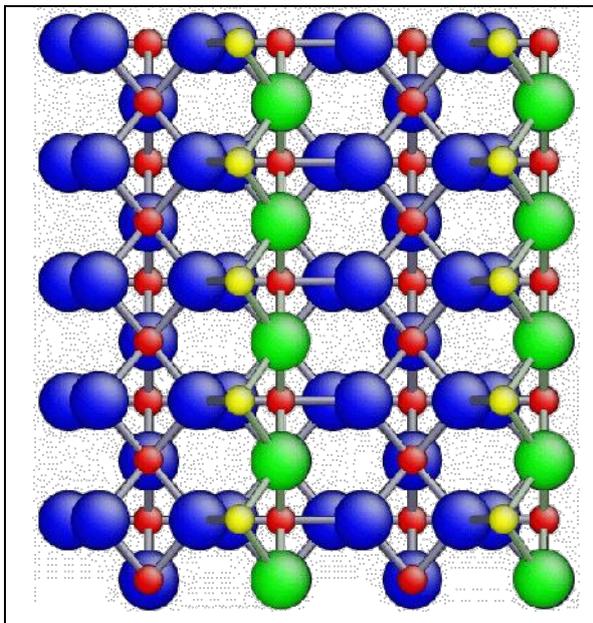
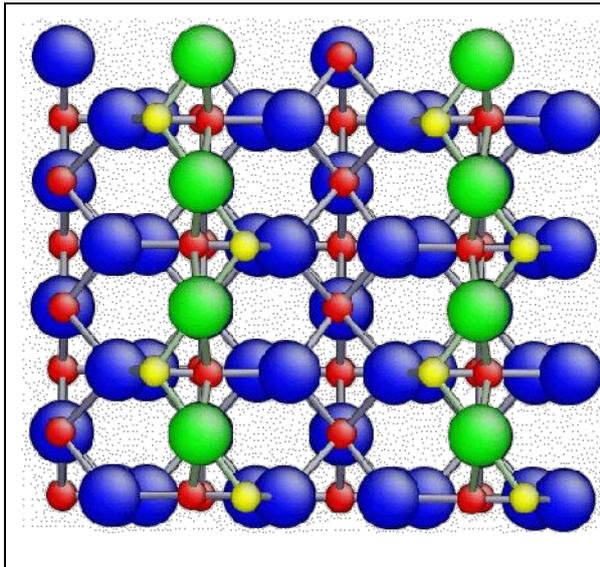


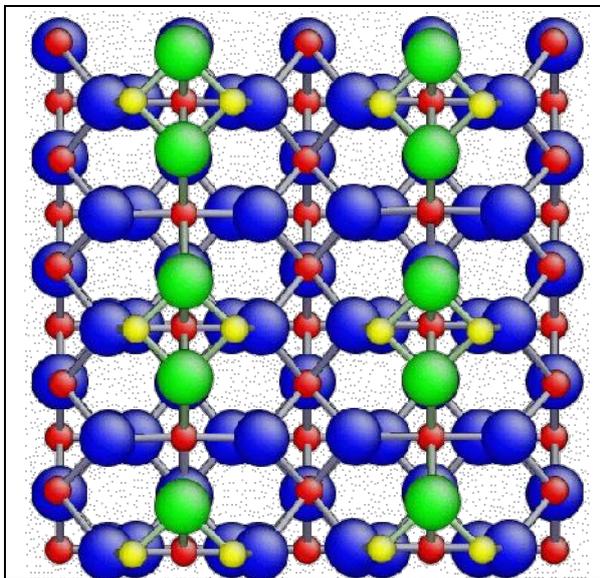
Figure IV-15 :
Configuration n° 3 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites A.

Par rapport à la configuration précédente, les colonnes d'adatoms sont toutes du même côté des oxygènes pontants. L'énergie est la même que précédemment, $E_A^{ads} = -3,8 \text{ eV}$, mais la charge de l'adsorbat est double, $Q_A = 1,7$. $d_{A-A} = c \approx 2,95 \text{ \AA}$.

**Figure IV-16 :**

Configuration n° 4 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites A.

Dans cette configuration, les chaînes d'adatoms sont en zigzag. Chaque paire d'adatoms est maintenant liée au travers d'un oxygène pontant. L'énergie est $E_A^{ads} = -4 \text{ eV}$ et la charge de l'adsorbat est $Q_A = 1,8$.

**Figure IV-17 :**

Configuration n° 5 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites A.

C'est la configuration la plus stable avec une énergie par adsorbat de $E_A^{ads} = -4,1 \text{ eV}$ et une charge $Q_A = 0,83$.

$$d_{A-A} \approx 2,95 \text{ \AA}$$

En résumé, pour un taux de recouvrement $\theta = 1/2$ d'atomes A , nous avons exploré 5 configurations dont 4 d'énergies relativement proches, comprises entre $-3,8$ et $-4,1 \text{ eV/atome}$. Si l'on considère la charge de l'adsorbat, deux groupes se distinguent : (1) les configurations des figures (IV-14) et (IV-17) de charge voisine, $Q_A \approx 0,80$, (2) les configurations des figures (IV-15) et (IV-16) de charge voisine de 1,8. Dans le cas des configurations du premier groupe, les adsorbats qui appartiennent à des colonnes différentes sont face à face et ils n'ont pas d'anion commun. Ainsi, leur charge baisse afin de minimiser leur répulsion électrostatique.

- **Adatomes B**

Les deux configurations explorées sont un peu moins stables que celles impliquant les adatomes A ($E_B^{ads} \approx -3,7 \text{ eV}$).

La première de ces configurations, présentée dans la figure (IV-18), dans son état initial (non relaxée) est l'équivalent de la configuration n° 2 (A) [figure (IV-14)], en ce sens que les adatomes sont placés en vis-à-vis, entre deux rangées $\langle 001 \rangle$ d'oxygènes pontants.

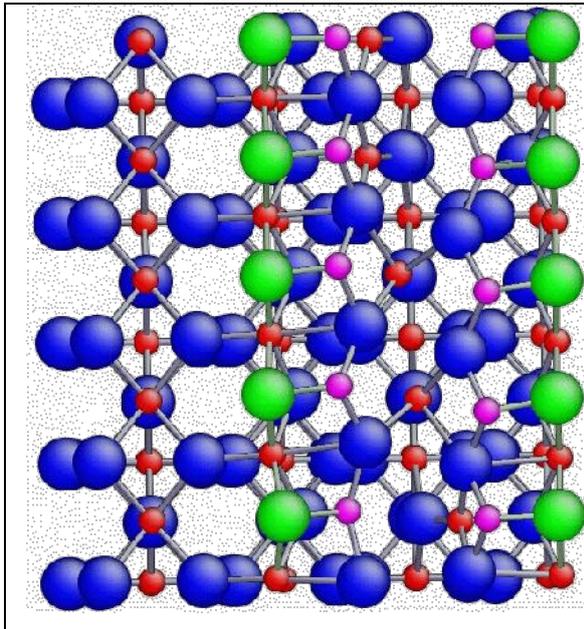


Figure IV-18 :

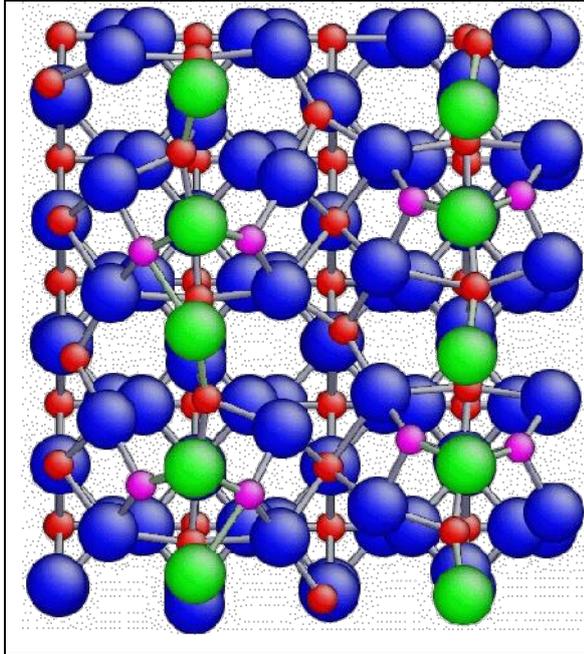
Configuration n° 1 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites B .

L'énergie par adsorbat est $E_B^{ads} = -3,6 \text{ eV}$, et la charge $Q_B = 0,92$.

La distance 1^{er} voisin entre atomes B est égale à $d_{B-B} \approx c \approx 2,95 \text{ \AA}$.

Après relaxation, la structure est très distordue le long de la direction $\langle 001 \rangle$: une rangée d'adatomes est déplacée vers le haut et l'autre vers le bas. Ce phénomène n'est pas observé pour la configuration n° 2 (A).

La seconde configuration, présentée sur la figure (IV-19), est équivalente à la configuration n° 5 (A) [figure (IV-17)], en ce sens que les adatomes sont placés en vis-à-vis, de chaque côté des rangées $\langle 001 \rangle$ d'oxygènes pontants.

**Figure IV-19 :**

Configuration n° 2 correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ des sites B.

L'énergie par adsorbat est $E_B^{ads} = -3,7 \text{ eV}$, et la charge $Q_B = 1,02$.

Là encore, la structure relaxée est très distordue. On observe que certains adatoms (en bas à gauche par exemple) ont créé une liaison supplémentaire avec l'oxygène pontant n'ayant pas initialement d'adsorbat voisin.

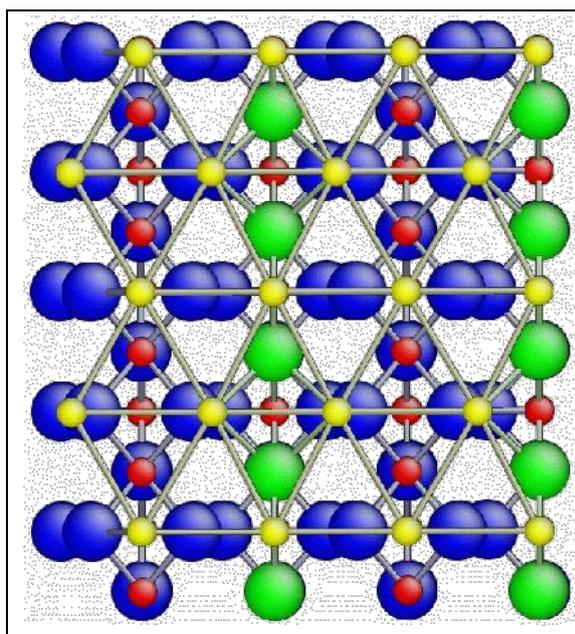
Les deux figures précédentes correspondent à des configurations transitoires : les adatoms B semblent migrer collectivement sur les sites A . Ceci signifie que la barrière énergétique à franchir pour passer d'une couche de B vers une couche de A est beaucoup plus faible que celle nécessaire à des adatoms isolés.

- **Vers la monocouche ?**

A partir de la configuration n° 5 (A) de la figure (IV-17), qui est la plus stable des configurations explorées, nous avons imaginé un dépôt d'une monocouche permettant le développement futur d'un dépôt épais de titane sur une base hexagonale. Cette configuration est représentée sur la figure (IV-20). Elle consiste, à partir de la configuration n° 5 (A), à occuper deux nouveaux types de sites :

- les sites C de coordinence $Z = 2$, situés entre deux oxygènes pontants, à la verticale d'un titane $Ti(2)$ [figure (IV-9)]. Un adsorbat isolé sur un tel site est en position métastable : son énergie est négative, mais il migre vers un site A dès qu'on l'éloigne un peu ($\approx 0,1 \text{ \AA}$) de sa position d'équilibre.

- les sites D , également de coordinence 2, entre deux oxygènes planaires, à la verticale d'un titane $Ti(10)$.

**Figure IV-20 :**

Configuration mixte, de symétrie hexagonale, correspondant à un taux de remplissage $\theta = 1/2$ de sites A, $\theta = 1/2$ de sites C et $\theta = 1/2$ de sites D.

La distance moyenne entre les titanes adsorbés est environ $\approx 3,3 \text{ \AA}$ (la distance 1^{ers} voisins dans le titane pur est $2,492 \text{ \AA}$).

Nous n'avons pas réussi à stabiliser cette couche car, au cours de la relaxation, les charges des oxygènes pontants, de coordinence 5, deviennent inférieures à -2 , ce qui n'a pas de sens physique. Toutefois, on ne peut pas conclure à ce stade de l'étude car il manque dans notre modèle les interactions entre les adsorbats *titane-titane*. Nous avons en effet négligé, à juste titre, les interactions entre cations dans l'oxyde isolant, qui ont une charge de $+2,6$. Les charges des adsorbats étant inférieures (entre $+1$ et $+1,5$), la bande *d* se peuple et les adsorbats doivent interagir entre eux. L'énergie d'interaction doit être une fonction de la charge et, à ce titre, doit entrer dans les équations d'équilibre QEq. Ce travail est programmé.

IV-6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des améliorations successives apportées au modèle *MS-Q*, le plus répandu dans la littérature pour décrire les propriétés de volume et de défauts de *TiO₂* rutil. Ces améliorations ont été guidées par le souci de rendre compte des propriétés de défauts et notamment de la lacune d'oxygène. Deux conclusions peuvent être dégagées :

- 1) les interactions *oxygène-oxygène* sont répulsives et bien décrites par un potentiel de type Buckingham ;
- 2) la liaison *titane-oxygène* doit être décrite par un potentiel à *N*-corps dont la partie cohésive rend compte de la covalence de la liaison.

Le modèle *SMB-Q*, construit à partir de ces observations conduit à des résultats très satisfaisants pour les oxydes isolants étudiés (polymorphes de TiO_2 et ZrO_2), y compris pour les surface du rutile, ainsi que l'adsorption d'un adatome de Ti sur la surface (110).

En revanche, l'énergie de formation de la lacune d'oxygène reste encore un peu faible.

Le modèle *SMB-Q*, bien adapté pour les oxydes isolants, doit encore évoluer pour effectuer des études réalistes des interfaces :

a) Il est nécessaire d'introduire les interactions *métal-métal* lorsque le degré d'oxydation des cations diminue, ce qui est le cas lors de la formation de lacunes d'oxygène ou du dépôt d'un métal sur un oxyde. Cette interaction va dépendre du remplissage de la bande d , et elle doit donc être maximum dans le métal pur, et nulle dans l'oxyde isolant. Elle peut être décrite par exemple par une fonctionnelle de Second Moment dans laquelle les paramètres A et ξ ne seront plus des constantes mais des fonctions de la charge cationique. Dans le cadre d'un modèle à charges variables, ce terme devra intervenir dans les équations d'équilibre de charges et donc modifier celles-ci. Ce travail n'a pas été fait pendant cette thèse mais est programmé à très court terme.

b) La liaison *métal-oxygène* doit elle aussi évoluer avec le degré d'oxydation du métal, donc des charges ioniques. Cela doit se faire par l'intermédiaire d'un terme couplant le caractère ionique et le caractère covalent de la liaison. Dans le chapitre suivant, nous présentons un modèle de structure électronique développé par Noguera et Goniakowski [86] permettant ce couplage. Le modèle *SMB-Q* sera modifié afin d'en tenir compte.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] A. K. Rappé et W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991)
- [2] F. H. Streitz et J. W. Mintmire, *J. Adhes. Sci. Technol.* **8**, 853 (1994)
- [3] F. H. Streitz et J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B* **50** 11996 (1994)
- [4] B. S. Thomas, N. A. Marks et B. D. Begg, *Phys. Rev. B* **69**, 144122 (2004)
- [5] C. Abrahams et J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 3206 (1971)
- [6] D. G. Isaak, J. D. Cares, H. Cynn et E. Hake, *Phys. Chem. Miner.* **26**, 31 (1997)
- [7] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano et P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* **86**, 3036 (1999)
- [8] P. K. Shelling, N. Yu et J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **58**, 1279 (1998)
- [9] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi et M. Causa, *Phys. Rev. B* **47**, 11717 (1993)
- [10] J. Muscat, N. M. Harrison et G. Thornton, *Phys. Rev. B* **59** 2320 (1999)
- [11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 2002) Sec. 5
- [12] C. Picard et P. Gerdanian, *J. Solid State Chem.* **14**, 66 (1975)
- [13] F. Millot, M. G. Blanchin, R. Tétot, J. F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard et B. Touzelin, *Prog. Solid State Chem.* **17**, 263 (1987)
- [14] N. Capron et G. Boureau, *Int. J. Quantum Chem.* **99**, 677 (2003)
- [15] V. Swamy, J. Muscat, J. D. Gale et N. M. Harrison, *Surf. Sci.* **504** 115 (2002)
- [16] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt et R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **49**, 16721 (1994)
- [17] S. J. Thompson et S. P. Lewis, *Phys. Rev. B* **73**, 073403 (2006)
- [18] S. P. Bates, G. Kresse et M. J. Gillan, *Surf. Sci.* **385**, 386 (1997)
- [19] K. J. Hameeuw, G. Cantele, D. Ninno, F. Trani et G. Iadonisi, *J. Chem. Phys.* **124**, 24708 (2006)
- [20] T. Bredow, L. Giordano, F. Cinquini et G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **70**, 35419 (2004)
- [21] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan et J. A. White, *Phys. Rev. B* **55**, 15919 (1997)
- [22] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan et M. C. Payne, *Surf. Sci.* **364**, 431 (1996)
- [23] J. Muscat et N. M. Harrison, *Surf. Sci.*, **446** 119 (2000)
- [24] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2002)
- [25] G. Allan et M. Lannoo, *Surf. Sci.* **40**, 375 (1973)
- [26] V. Rosato, M. Guillopé et B. Legrand, *Phil. Mag. A* **59**, 321 (1989)
- [27] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot et B. Legrand, *Phys. Rev. B* **62**, 2813 (2000)
- [28] C. J. Howard, T. M. Sabine et F. Dickson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B 47**, 462 (1991)
- [29] A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud et C. Minot, *Surf. Sci.*, **583** 107 (2005)
- [30] R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montarini, G. Thornton et N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246102 (2005)
- [31] M. W. Finnis, A. T. Paxton, M. Methfessel et M. Van Schilfgaarde, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5149 (1998)
- [32] S. Fabris, A. T. Paxton et M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **61**, 6617 (2000)
- [33] S. Fabris, *Master's thesis*, University of Trieste, Italy (1997)
- [34] M. C. Munoz, S. Gallego, J. I. Beltran et J. Cerda, *Surf. Sci. Rep.* **61**, 303 (2006)
- [35] C. J. Howard, R. J. Hill et B. E. Reichert, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B44**, 116 (1988)
- [36] G. Teufer, *Acta Crystallogr.* **15**, 1187 (1962)
- [37] R. J. Ackermann, S. P. Garg et E. G. Rauh, *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 341 (1977)
- [38] P. Aldebert et J-P. Traverse, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 34 (1985)
- [39] J. Adam et M. D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **12**, 951 (1959)
- [40] J. D. McCullough et K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **12**, 507 (1959)

- [41] D. K. Smith et H. W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* **18**, 983 (1965)
- [42] F. Frey, H. Boysen et T. Vogt, *Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Sci.* **B46**, 724 (1990)
- [43] H. Boysen, F. Frey et T. Vogt, *Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Sci.* **B47**, 881 (1991)
- [44] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou et T. Hansen, *Phys. Rev. B* **67** 064111 (2003)
- [45] D. C. Bradely et P. Thornton, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, edited by J. P. Bailer, H. P. Emeléus, R. Nyholm et A. F. Trotman-Dickenson (Pergamon, New York, 1973).
- [46] R. J. Akermann, E. G. Rauh et C. A. Alexander, *High. Temp. Sci.* **7**, 304 (1975)
- [47] S. M. Ho, *Mater. Sci. Eng.* **54**, 23 (1982)
- [48] L. L. Boyer et B. M. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 218 (1985)
- [49] R. E. Cohen, M. J. Mehl et L. L. Boyer, *Physica B & C* **150**, 1 (1988)
- [50] A. P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov et P. E. Quintard, *Phys. Rev. B* **55**, 19 (1997)
- [51] A. Cormack et S. C. Parker, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3220 (1990)
- [52] X. Li et B. Hafskjold, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1255 (1995)
- [53] F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayachi et H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2848 (1992)
- [54] F. Shimojo et H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 4106 (1992)
- [55] A. Dwivedi et A. N. Cormack, *Philos. Mag.* **A61**, 1 (1990)
- [56] E. V. Stefanovich, A. L. Shluger et C. R. A. Catlow, *Phys. Rev.* **B49**, 11560 (1994)
- [57] F. Zandiehnam et R. A. Murray, *Physica B* **150**, 19 (1998)
- [58] H. J. Jansen, *Phys. Rev.* **B43**, 7267 (1991)
- [59] R. Orlando, C. Pisani, C. Roetti et E. Stefanovich, *Phys. Rev.* **B45**, 592 (1992)
- [60] B. Kralik, E. K. Chang et S. Louie, *Phys. Rev.* **B57**, 7027 (1998)
- [61] G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso et M. Parrinello, *Phys. Rev.* **B59**, 797 (1999)
- [62] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse et J. Hafner, *Phys. Rev. B* **59**, 4044 (1999)
- [63] L. K. Dash, N. Vast, P. Baranek, M. C. Cheynet et L. Reining, *Phys. Rev. B* **70**, 245116 (2004)
- [64] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto et I. Tanaka, *Phys. Rev.* **B71**, 064301 (2005)
- [65] A. Christensen et E. A. Carter, *Phys. Rev.* **B58**, 8050 (1998)
- [66] A. Christensen et E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **114**, 5816 (2001)
- [67] M. Wilson, U. Schonberger et M. W. Finnis, *Phys. Rev.* **B54**, 9147 (1996)
- [68] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1978)
- [69] S. Gennard, F. Cora et C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10158 (1999)
- [70] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
- [71] N. C. Pyper, *Adv. Solid State Chem.* **2**, 223 (1991)
- [72] M. Wilson, P. A. Madden, N. C. Pyper et J. H. Harding, *J. Chem. Phys.* **104**, 8068 (1996)
- [73] S. K. Chan, Y. Fang, J. Z. Liu, M. H. Grimsditch, M. V. Nevitt, M. W. Robertson et E. S. Zouboulis, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1742 (1991)
- [74] H. M. Kandil, J. D. Greiner et J. F. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 341 (1984)
- [75] E. H. Kisi et C. J. Howard, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1682 (1998)
- [76] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1 (1997)
- [77] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1991)
- [78] H. Selhofer, *Vacuum Thin Film* **15** (August 1999)
- [79] E. Garfunkel, E. Gusev et A. Vul, *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices*, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998)
- [80] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey et E. Garfunkel, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* **73**, 1 (1995)
- [81] G. Rocker et W. Gopel, *Surf. Sci.* **181**, 530 (1987)
- [82] M. A. Henderson, *Surf. Sci.* **419**, 174 (1999)

- [83] T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera et A. De Vita, *Phys. Rev. B* **65**, 035402 (2001)
- [84] M. San Miguel, J. Oviedo et J. F. Sanz, *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **769**, 237 (2006)
- [85] S. M. Mendoza, L. I. Vergara, M. C. G. Passeggi Jr. et J. Ferron, *Appl. Surf. Sci.* **211**, 236 (2003)
- [86] C. Noguera, *Physique et Chimie des Surfaces d'Oxydes*, éd. Eyrolles/CEA, Saclay (1995)

Chapitre V

Le modèle SMB- ΔQ

Relation explicite entre l'énergie covalente métal-oxygène et la charge ionique

V-1. Introduction

Le modèle précédent (*SMB-Q*) décrit la liaison covalente *metal-oxygène* par un potentiel à N -corps dont l'origine provient du traitement au second moment de l'approximation des liaisons fortes de la bande d des métaux de transition [1]. Si l'on se limite aux liaisons entre premiers voisins, il prend la forme simple $E_{\text{cov}} = -\xi\sqrt{Z_o}$, où Z_o est la coordinence de l'oxygène et où ξ est relié au nombre d'électrons participant à la liaison et à l'intégrale de saut entre les orbitales atomiques du métal et celles de l'oxygène. Cette forme analytique de potentiel s'est avérée d'une grande utilité et d'une grande efficacité pour étudier les métaux, y compris d'ailleurs les métaux de non-transition et leurs alliages, et c'est la raison pour laquelle nous l'avons introduite dans nos calculs. Toutefois, contrairement à la liaison entre orbitales d dans les métaux, la liaison *metal-oxygène* dans un oxyde est iono-covalente, les deux caractères ionicité et covalence étant imbriqués. Le concept d'ionicité d'une liaison chimique et sa quantification a tout d'abord été proposé par Pauling [2], ces travaux ayant été suivis 10 ans plus tard par ceux de Phillips [3]. Il ressort de ces travaux que l'énergie E_{cov} et la charge ionique sont intimement liées. Cela a deux conséquences importantes. La première est que dans le cadre d'un modèle à charges variables, ce terme doit intervenir dans les équations d'équilibre de charges, ce qui doit contribuer à modifier celles-ci. La seconde concerne les situations hétérogènes. En effet, une variation de coordinence due à la présence d'une surface par exemple a un effet sur les charges et donc sur le caractère covalent des liaisons restantes.

Dans un ouvrage traitant de la structure électronique des surfaces d'oxydes isolants, ainsi que dans une série d'articles, Noguera et Goniakowski [4-5] ont développé un modèle analytique, dit du réseau alterné, fondé également sur l'approximation au second moment des liaisons fortes [6]. De ce modèle, ils dérivent une expression de l'énergie covalente en fonction de la charge ionique. Nous avons introduit cette expression dans notre modèle *SMB-Q* existant. Les résultats obtenus sont très prometteurs et ouvrent la voie à l'élaboration d'un modèle empirique transposable à toute forme d'oxydes.

Nous allons commencer ce chapitre en explorant un cas simple de liaison iono-covalente représenté par la molécule diatomique hétéropolaire afin de se familiariser avec les différentes notions et illustrer clairement ce qui va suivre. Ensuite, nous décrirons rapidement le modèle du réseau alterné et les résultats qui en découlent. Ces deux parties se réfèrent largement à l'ouvrage de Noguera [4]. Nous terminerons en présentant nos résultats sur TiO_2 et ZrO_2 et en les comparant avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent.

V-2. La molécule diatomique hétéropolaire

On considère le modèle le plus simple possible dans lequel chacun des deux atomes A (anion) et C (cation), dans leur état neutre, possède une seule orbitale externe non dégénérée d'énergie E_A et E_C respectivement (on posera $E_C > E_A$) occupée par un seul électron. On suppose que ces orbitales sont orthogonales, ce qui conduit à : $\langle A|C \rangle = \langle C|A \rangle = 0$, et nous appellerons $\beta = \langle A|H|C \rangle = \langle C|H|A \rangle$ l'intégrale de saut d'un électron entre les deux atomes. L'état de la molécule est pris comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$|\Psi\rangle = c_A|A\rangle + c_C|C\rangle. \quad (V-1)$$

L'équation de Shrödinger indépendante du temps conduit aux équations séculaires :

$$\begin{aligned} (E_A - E) c_A + \beta c_C &= 0 \\ \beta c_A + (E_C - E) c_C &= 0 \end{aligned}$$

dont la résolution donne les deux niveaux d'énergie :

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{E_A + E_C}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2} \\ E_{AL} &= \frac{E_A + E_C}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2} \end{aligned} \quad (V-2)$$

E_L est l'état liant et E_{AL} l'état anti-liant, l'écart entre ces deux états étant le gap Δ :

$$\Delta = \sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2} . \quad (\text{V-3})$$

Les densités de charges (ou nombre d'électrons) sont respectivement proportionnelles à c_A^2 sur l'anion et à c_C^2 sur le cation ($c_A^2 + c_C^2 = 1$). Dans l'état liant, ces nombres d'électrons sont égaux à :

$$\begin{aligned} N_A &= 2c_A^2 = 1 + \frac{E_C - E_A}{\sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2}} , \\ N_C &= 2c_C^2 = 1 - \frac{E_C - E_A}{\sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2}} . \end{aligned} \quad (\text{V-4})$$

Par rapport à l'état neutre, il y a donc un excès de charge sur l'anion et un déficit sur le cation. Le fait que E_C soit supérieure à E_A ($E_C > E_A$) favorise, dans l'état liant, le transfert d'une quantité de charge Q du cation vers l'anion :

$$Q = \frac{E_C - E_A}{\sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2}} . \quad (\text{V-5})$$

L'énergie électronique de la molécule peut être séparée en deux contributions :

$$E_{el} = 2E_L = 2\langle \Psi_L | H_D | \Psi_L \rangle + 2\langle \Psi_L | H_{ND} | \Psi_L \rangle ,$$

où l'on a fait apparaître la partie diagonale (H_D) et la partie non diagonale (H_{ND}) de l'hamiltonien.

La première contribution est d'origine purement ionique et ne dépend que du transfert de charge :

$$2\langle \Psi_L | H_D | \Psi_L \rangle = 2c_A^2 E_A + 2c_C^2 E_C = E_A(1 + Q) + E_C(1 - Q) = E_A + E_C + Q(E_A - E_C) .$$

Si l'on retranche à cette énergie l'énergie des atomes neutres, on obtient la partie ionique de l'énergie de cohésion :

$$E_{ion} = Q(E_A - E_C) . \quad (\text{V-6})$$

La seconde contribution est due à la délocalisation des électrons :

$$2\langle \Psi_L | H_{ND} | \Psi_L \rangle = 4c_A c_C \beta = 4\beta \sqrt{c_A^2 \times c_C^2} = -2|\beta| \sqrt{(1 - Q)(1 + Q)} . \quad (\text{V-7})$$

L'énergie de covalence s'écrit alors :

$$E_{\text{cov}} = -2|\beta|\sqrt{(1-Q)(1+Q)}. \quad (\text{V-8})$$

L'énergie de cohésion de la molécule contient donc deux termes négatifs :

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{ion}} + E_{\text{cov}} = Q(E_A - E_C) - 2|\beta|\sqrt{(1-Q)(1+Q)}. \quad (\text{V-9})$$

Deux situations limites peuvent être envisagées :

- La limite ionique pour laquelle $|\beta| \ll (E_C - E_A)$: dans ce cas les deux niveaux atomiques sont très éloignés ou la probabilité de saut d'un électron entre le cation et l'anion tend vers zéro [fig. (V-1a)]. La charge Q (éq. V-5) se met alors sous la forme :

$$Q \approx 1 - \frac{2\beta^2}{(E_C - E_A)^2}, \quad (\text{V-10})$$

et tend vers 1 lorsque $|\beta|/(E_C - E_A) \rightarrow 0$. Les deux électrons sont localisés sur l'anion et l'énergie covalente E_{cov} est nulle.

- La limite covalente pour laquelle $(E_C - E_A) \ll |\beta|$: les deux niveaux atomiques sont presque identiques ou la probabilité de saut est très grande [fig. (V-1b)]. La charge s'exprime alors :

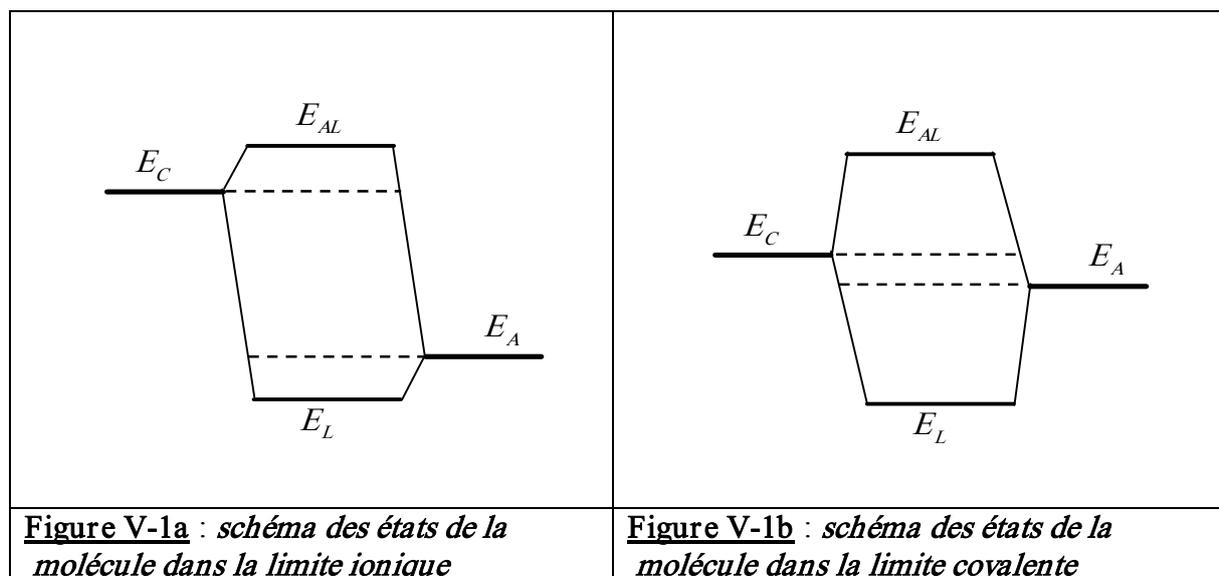
$$Q \approx \frac{(E_C - E_A)}{2\beta}, \quad (\text{V-11})$$

et tend vers zéro lorsque $(E_C - E_A)/|\beta| \rightarrow 0$. Les électrons ont une égale probabilité de présence sur chacun des deux atomes et la liaison est purement covalente.

L'oxyde isolant simple

La structure électronique d'un oxyde isolant simple a de nombreuses caractéristiques communes avec celle de la molécule diatomique hétéropolaire. Ceci est visible si l'on compare les figures (V-1a et b) à la figure (I-12) schématisant les niveaux d'énergie de TiO_2 . Les orbitales moléculaires des figures (V-1a et b) ont donné naissance à une bande de valence pleine, de caractère essentiellement anionique, et à une bande de conduction vide de caractère essentiellement cationique. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite contenant

le niveau de Fermi. On est clairement ici dans la limite ionique pour laquelle $|\beta| \ll (E_C - E_A)$.



V-3. Le modèle du réseau alterné

Ce modèle a été développé par Noguera et Goniakowski [4-5] pour décrire la structure électronique des oxydes isolants de formule générale M_nO_m par une approche en liaisons fortes. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Les orbitales atomiques externes de tous les anions (oxygène) d'une part et de tous les cations d'autre part ont la même énergie : E_O et E_C ; leurs dégénérescences sont respectivement d_O et d_C . Cela signifie que la levée de dégénérescence par le champ cristallin est négligée [*cf.* figure (I-12)].
- Les électrons ne peuvent sauter qu'entre atomes de type opposé en plus proches voisins, ce qui impose la nature alternée du réseau. Il s'ensuit que les sauts entre atomes d'oxygène, qui peuvent contribuer sensiblement à la largeur des bandes, ne sont pas pris en compte.

Nous n'allons pas rentrer ici dans les détails du modèle (nous renvoyons le lecteur intéressé à l'ouvrage de Noguera [4]), mais simplement présenter les principaux résultats concernant la délocalisation électronique *anion-cation* qui sont indispensables à son exploitation dans notre propre modèle.

L'approche du réseau alterné fournit une expression de la valeur absolue de la charge portée par les ions oxygène :

$$Q = 2 - \frac{n_0}{m} \left(1 - \frac{E_C - E_O}{\sqrt{(E_C - E_O)^2 + 4Z_O\beta^2}} \right). \quad (\text{V-12})$$

Cette expression est très comparable à celle obtenue pour la molécule diatomique (éq. V-5) que l'on peut réécrire :

$$Q = 1 - 1 \left(1 - \frac{E_C - E_A}{\sqrt{(E_C - E_A)^2 + 4\beta^2}} \right).$$

On notera dans l'expression (V-12) la présence sous la racine carrée de la coordinence de l'oxygène, Z_O . Dans la limite purement ionique, $Z_O\beta^2 / (E_C - E_O)^2 \rightarrow 0$ et Q vaut 2. $n_0 = \min(nd_C, md_O)$ est le nombre d'états électroniques couplés entre le sous-réseau anionique et le sous-réseau cationique, où d_O et d_C représentent les dégénérescences des orbitales atomiques. Par atome d'oxygène, le nombre d'états mis en jeu dans une liaison *anion-cation* est donc $\frac{2n_0}{m}$.

Le modèle du réseau alterné permet d'obtenir une expression analytique pour l'énergie de covalence du cristal (ramenée à un atome d'oxygène) :

$$E_{\text{cov}} = -4n_0 \frac{Z_O\beta^2}{\sqrt{(E_C - E_O)^2 + 4Z_O\beta^2}}. \quad (\text{V-13})$$

En se plaçant dans l'hypothèse où la délocalisation des électrons peut être traitée au premier ordre en perturbation, ce qui revient à se situer dans la limite ionique ($Z_O\beta^2 \ll (E_C - E_O)^2$), l'introduction de (V-12) dans (V-13) conduit à réécrire l'énergie covalente :

$$E_{\text{cov}} = -2m|\beta|\sqrt{Z_O} \sqrt{\delta Q \left(2\frac{n_0}{m} - \delta Q \right)}, \quad (\text{V-14})$$

où $\delta Q = 2 - Q$ est la réduction de charge sur l'oxygène due aux effets de covalence. Ce terme s'annule à la limite purement ionique, ainsi que E_{cov} . Cette expression est semblable à l'équation (V-8) dérivée pour la molécule diatomique, au terme de coordinence près. Dans le

chapitre précédent, le terme de covalence du modèle *SMB-Q* s'exprimait aux premiers voisins (*cf.* éq. IV-6) :

$$E'_{\text{cov}} = -\xi\sqrt{Z_O}. \quad (\text{V-15})$$

Lorsque la valeur de la charge Q est fixée, c'est-à-dire lorsque l'on traite un système homogène (cristal parfait en volume), les deux expressions (V-14) et (V-15) sont parfaitement équivalentes, car dans les deux cas l'énergie covalente est proportionnelle à $\sqrt{Z_O}$. En revanche, dans les situations hétérogènes, pour lesquelles les charges sont susceptibles de varier d'un site à l'autre l'expression (V-14) permet une description beaucoup plus réaliste du système. Cependant, dans le cadre du formalisme d'équilibre de charges QEq, les deux expressions ne conduiront pas au même équilibre, y compris dans le cas du cristal parfait, car les dérivées de l'énergie de covalence (V-14) par rapport aux charges deviennent non nulles. Le calcul de ces dérivées n'est d'ailleurs pas immédiat et va faire l'objet du paragraphe suivant.

V-4. Calcul des dérivées de E_{cov} par rapport aux charges

Réécrivons l'énergie covalente (V-14) comme suit :

$$E_{\text{cov}} = -\beta\sqrt{Z_O}\sqrt{\Delta Q}, \quad (\text{V-16})$$

où nous avons posé :

$$\Delta Q = \delta Q \left(2\frac{n_0}{m} - \delta Q \right). \quad (\text{V-17})$$

Le paramètre β remplace maintenant l'ensemble du terme $2m|\beta|$ de l'expression (V-14). Le lien avec le modèle *SMB-Q* du chapitre précédent est : $\xi = \beta\sqrt{\Delta Q}$. En raison de l'introduction du terme ΔQ , nous nommons ce nouveau modèle *SMB-ΔQ*.

Calculer les dérivées de E_{cov} par rapport aux charges (de l'oxygène et du cation) se ramène à calculer les dérivées de ΔQ (ou de $\sqrt{\Delta Q}$) par rapport à ces charges. Ce terme, tel qu'il est écrit en (V-17), ne dépend explicitement que de la charge de l'oxygène Q par l'intermédiaire de δQ et a été obtenu dans l'approche du réseau alterné en prenant en compte la neutralité électrique du cristal qui s'exprime par :

$$Q_C = -\frac{m}{n}Q_0 = \frac{m}{n}Q, \quad (\text{V-18})$$

où Q_c est la charge du cation dans un oxyde de formule $M_n O_m$. La seule équation que l'on puisse écrire pour le moment est :

$$\frac{d\Delta Q}{d\delta Q} = \frac{\partial\Delta Q}{\partial Q_o} \frac{dQ_o}{d\delta Q} + \frac{\partial\Delta Q}{\partial Q_c} \frac{dQ_c}{d\delta Q}, \quad (\text{V-19a})$$

ou de façon équivalente, puisque $d\delta Q/dQ_o = 1$ et $dQ_c/dQ_o = -m/n$:

$$\frac{d\Delta Q}{dQ_o} = \frac{\partial\Delta Q}{\partial Q_o} - \frac{m}{n} \frac{\partial\Delta Q}{\partial Q_c}, \quad (\text{V-19b})$$

ou encore :

$$\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o} = \frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} - \frac{m}{n} \frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_c}. \quad (\text{V-19c})$$

Or, pour résoudre les équations d'équilibre du formalisme QEq de manière générale, nous avons besoin des dérivées partielles $\frac{\partial\Delta Q}{\partial Q_o}$ et $\frac{\partial\Delta Q}{\partial Q_c}$ que l'on ne peut pas obtenir à partir de l'écriture (V-17). Il faut donc remonter à une écriture où apparaissent explicitement Q_o et Q_c dans l'expression de ΔQ . Pour ce faire, nous avons procédé comme suit.

Comme indiqué plus haut, $\frac{2n_0}{m}$ est le nombre d'états électroniques couplés entre sous-réseaux anionique et cationique, par atome d'oxygène. De façon identique à l'équation (V-7) pour la molécule diatomique, on peut écrire que l'énergie covalente est proportionnelle à ce nombre d'états et au terme $\sqrt{c^2(1-c^2)}$ où c^2 et $(1-c^2)$ représentent les proportions avec lesquelles ces états sont répartis entre l'anion (resp. cation) et le cation (resp. anion) :

$$E_{\text{cov}} \propto \frac{2n_0}{m} \sqrt{c^2(1-c^2)},$$

ce qui peut se réécrire :

$$E_{\text{cov}} \propto \sqrt{\frac{2n_0}{m} c^2 \left(\frac{2n_0}{m} - \frac{2n_0}{m} c^2 \right)}. \quad (\text{V-20})$$

Cette expression est équivalente à $\sqrt{\Delta Q}$ où ΔQ est donnée par l'équation (V-17), avec :

$$\delta Q = 2 - Q = \frac{2n_0}{m} c^2. \quad (\text{V-21})$$

Par ailleurs, l'expression (V-12) pour Q , fournie par le modèle du réseau alterné, conduit à :

$$\delta Q = \frac{n_0}{m} \left(1 - \frac{E_C - E_O}{\sqrt{(E_C - E_O)^2 + 4Z_o\beta^2}} \right),$$

qui devient, dans la limite ionique ($Z_o\beta^2 \ll (E_C - E_O)^2$) :

$$\delta Q = 2 \frac{n_0}{m} \left(\frac{Z_o\beta^2}{(E_C - E_O)^2} \right). \quad (\text{V-22})$$

On déduit des équations (V-21) et (V-22) que, dans cette limite :

$$c^2 = \frac{Z_o\beta^2}{(E_C - E_O)^2} \ll 1. \quad (\text{V-23})$$

En conséquence, dans l'expression (V-20), le premier terme sous la racine ($\propto c^2$) est relatif au cation et le second ($\propto (1 - c^2)$) à l'anion. Les charges portées par l'oxygène et le cation sont, respectivement :

$$Q_o = -Q = -2 + 2 \frac{n_0}{m} c^2 \quad \text{et} \quad Q_C = -\frac{n}{m} Q_o = 2 \frac{m}{n} - \left(\frac{m}{n} \right) 2 \frac{n_0}{m} c^2. \quad (\text{V-24})$$

On en extrait les deux termes sous la racine carrée de l'équation (V-20) :

- Pour le cation : $2 \frac{n_0}{m} c^2 = \left(\frac{n}{m} \right) \left(2 \frac{m}{n} - Q_C \right),$
- Pour l'oxygène : $2 \frac{n_0}{m} (1 - c^2) = 2 \frac{n_0}{m} - 2 - Q_o,$

et finalement l'expression de ΔQ en fonction de Q_o et Q_C :

$$\Delta Q = \left(\frac{n}{m} \right) \left(2 \frac{m}{n} - Q_C \right) \left(2 \frac{n_0}{m} - 2 - Q_o \right). \quad (\text{V-25})$$

Les deux dérivées partielles cherchées sont égales à :

$$\frac{\partial \Delta Q}{\partial Q_o} = \frac{n}{m} Q_C - 2 = -\delta Q, \quad (\text{V-26a})$$

et :

$$\frac{\partial \Delta Q}{\partial Q_C} = \left(\frac{n}{m} \right) \left(2 + Q_O - 2 \frac{n_O}{m} \right) = \left(\frac{n}{m} \right) \left(\delta Q - 2 \frac{n_O}{m} \right),$$

que l'on réécrit :

$$\frac{\partial \Delta Q}{\partial Q_C} = \left(\frac{n}{m} \right) (\delta Q - n_{etc}), \quad (\text{V-26b})$$

où l'on a posé $n_{etc} = 2 \frac{n_O}{m}$ (n_{etc} , pour nombre d'états couplés) afin de simplifier l'écriture. On peut vérifier que, comme attendu, les équations (V-19b et c) sont vérifiées avec ces expressions.

Afin d'intégrer simplement les expressions (V-19c), (V-26a) et (V-26b) dans les équations d'équilibre QEq, les termes $\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_O}$, $\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_O}$ et $\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_C}$ ont été linéarisés en Q_O dans l'annexe (A-VII). Ceci a été effectué en remarquant que dans les oxydes étudiés, TiO_2 et ZrO_2 , Q est très proche de 1 et que de ce fait la variable $x = 1 + Q_O \ll 1$.

V-5. Formalisme QEq incluant le terme ΔQ - Modèle SMB- ΔQ

Le formalisme QEq consiste à minimiser l'énergie électrostatique par rapport aux charges portées par les ions et a été décrit dans le chapitre III. La nouveauté ici est la dépendance entre l'énergie covalente *métal-oxygène* et la charge ionique, terme qui doit donc être incorporé dans l'énergie électrostatique donnée par l'équation (III-9) :

$$E_Q(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{i=1}^N (E_i^0 + \chi_i^0 Q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N Q_i Q_j J_{ij} + E_{cov}. \quad (\text{V-27})$$

L'énergie covalente, que l'on écrivait dans le chapitre précédent :

$$E_{cov} = - \sum_{\text{oxygènes } i} \left\{ \sum_{\text{M voisins } j} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (\text{V-28})$$

devient :

$$E_{\text{cov}}(Q_1 \dots Q_N) = - \sum_{\text{oxygènes } i} \left\{ \sum_{M \text{ voisins } j} \beta^2 \Delta Q_i \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}. \quad (\text{V-29})$$

Sans perte de généralité, on peut se limiter pour le moment aux premiers voisins :

$$E_{\text{cov}}(Q_1 \dots Q_N) = - \sum_{\text{oxygènes } i} \beta \left(\sum_{M1^{\text{er}} \text{ voisins}} \Delta Q_i \right)^{1/2}. \quad (\text{V-30})$$

La dérivée de $E_Q(Q_1 \dots Q_N)$ par rapport aux charges conduit à N potentiels chimiques :

$$\chi_A(Q_1 \dots Q_N) = \frac{\partial E_Q(Q_1 \dots Q_N)}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + \sum_B J_{AB} Q_B + \chi_A^{\text{cov}}, \quad (\text{V-31})$$

où nous avons posé :

$$\chi_A^{\text{cov}} = \frac{\partial E_{\text{cov}}}{\partial Q_A}. \quad (\text{V-32})$$

V-5-1. Oxyde binaire simple

Un oxyde binaire simple ne contient que deux types de réseaux cristallographiques différents, un pour l'oxygène et l'autre pour le cation. Tous les cations (anions) ont la même charge et la même coordinence. Il ne subsiste alors que deux équations de type (V-31) :

$$\chi_M = \chi_M^0 + \sum_X J_{MX} Q_X + \chi_M^{\text{cov}} \quad \text{et} \quad \chi_O = \chi_O^0 + \sum_X J_{OX} Q_X + \chi_O^{\text{cov}}, \quad (\text{V-33})$$

que l'on peut développer sur les deux types de charges Q_O et Q_M :

$$\begin{aligned} \chi_M &= \chi_M^0 + \sum_M J_{MM} Q_M + \sum_O J_{MO} Q_O + \chi_M^{\text{cov}}, \\ \chi_O &= \chi_O^0 + \sum_M J_{OM} Q_M + \sum_O J_{OO} Q_O + \chi_O^{\text{cov}}. \end{aligned} \quad (\text{V-34})$$

En introduisant la condition de neutralité électrique $Q_M = -m/n Q_O$ et la notation

$J_{AX}^{\Sigma} = \sum_X J_{AX}$, on obtient :

$$\chi_M = \chi_M^0 + Q_O \left(J_{MO}^{\Sigma} - \frac{m}{n} J_{MM}^{\Sigma} \right) + \chi_M^{\text{cov}},$$

$$\chi_o = \chi_o^0 + Q_o \left(J_{oo}^\Sigma - \frac{m}{n} J_{om}^\Sigma \right) + \chi_o^{\text{cov}}. \quad (\text{V-35})$$

L'égalité des deux potentiels chimiques ($\chi_o = \chi_M$) conduit à :

$$\chi_o^0 - \chi_M^0 = J^\Sigma Q_o + (\chi_M^{\text{cov}} - \chi_o^{\text{cov}}), \quad (\text{V-36})$$

où J^Σ regroupe toutes les interactions coulombiennes :

$$J^\Sigma = (J_{MO}^\Sigma - J_{OO}^\Sigma) - \frac{m}{n} (J_{MM}^\Sigma - J_{OM}^\Sigma). \quad (\text{V-37})$$

Afin d'avoir accès à la charge Q_o , il faut calculer le terme $(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_o^{\text{cov}})$.

Calcul du terme $(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_o^{\text{cov}})$

La dérivée de l'équation (V-30) par rapport à la charge d'un oxygène particulier est simplement :

$$\chi_o^{\text{cov}} = -\beta Z_o^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} \right). \quad (\text{V-38})$$

Puisque tous les termes $\sqrt{Q_i}$ sont égaux.

La dérivée par rapport à la charge de l'atome de métal, I , quelconque, est moins directe. Chaque Q_{M_i} apparaît dans un seul terme pour chacune des sommes concernant ses Z_M voisins oxygène. D'où :

$$\chi_M^{\text{cov}} = -\beta Z_M \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Delta Q / \partial Q_M}{Z_o^{1/2} \Delta Q} \right) = -\beta \frac{Z_M}{Z_o^{1/2}} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_M} \right). \quad (\text{V-39})$$

Le terme cherché $(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_o^{\text{cov}})$ est :

$$(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_o^{\text{cov}}) = -\beta \left[\frac{Z_M}{Z_o^{1/2}} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_M} \right) - Z_o^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} \right) \right],$$

que l'on peut réécrire :

$$(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_o^{\text{cov}}) = \beta Z_o^{1/2} \left[\left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} \right) - \frac{Z_M}{Z_o} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_M} \right) \right]. \quad (\text{V-40})$$

En remarquant que les rapports Z_M/Z_O et m/n sont égaux dans les oxydes simples, et en utilisant la relation (V-19c), on obtient :

$$(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_O^{\text{cov}}) = \beta Z_O^{1/2} \left(\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_O} \right). \quad (\text{V-41})$$

La dérivée entre crochets est linéarisée en Q_O [Annexe (A-VII)], et on obtient finalement :

$$(\chi_M^{\text{cov}} - \chi_O^{\text{cov}}) = \beta Z_O^{1/2} (aQ_O + b). \quad (\text{V-42})$$

A partir de l'équation (V-36), on calcule la valeur de la charge sur l'oxygène :

$$Q_O = \frac{(\chi_O^0 - \chi_M^0) - \beta b Z_O^{1/2}}{J^\Sigma + \beta a Z_O^{1/2}} \quad (\text{V-43})$$

Etant donné la faible valeur de b [$\approx 0,06$, cf. Annexe (A-VII)], le terme $\beta b Z_O^{1/2}$ est négligeable en première approximation. β , qui est équivalent au quotient du paramètre ξ du modèle précédent SMB- Q par ΔQ [cf. éqs. (V-28) et (V-29)], est voisin de 2 pour TiO_2 . Le terme $\beta a Z_O^{1/2}$ vaut donc environ -2,5 [$a = -0,727$, cf. Annexe (A-VII)]. Les termes $(\chi_O^0 - \chi_M^0)$ et J^Σ n'ont pas changé et valent respectivement 7,54 et -5,8 (on vérifie que $7,54/(-5,8) = -1,3$ donne bien la charge de l'oxygène du modèle précédent). On obtient donc une nouvelle valeur approchée pour la charge :

$$Q = -Q_O \approx \frac{7,54}{5,8 + 2,5} = 0,91,$$

nettement plus faible qu'auparavant. On verra plus loin que le calcul exact donne une valeur très proche de 1. On verra aussi que, curieusement, les paramètres du modèle et l'équilibre des structures (paramètres de maille, énergie de cohésion ...) sont peu modifiés par rapport au modèle antérieur. Seule la répartition de l'énergie de cohésion est sensiblement différente, ce qui est dû à la variation des charges : on perd un peu en covalence et on gagne en électrostatique.

V-5-2. Application au cas de la zircone monoclinique

Ce cas est intéressant car il nous permet d'appréhender les difficultés que l'on rencontrera dans les systèmes hétérogènes.

La zirconne monoclinique possède deux sous-réseaux oxygène (O_I et O_{II}) non équivalents, l'un de coordinence 3 et l'autre de coordinence 4, dont les charges sont différentes d'environ 10 % dans le modèle SMB- Q (chapitre IV). Ceci pose une difficulté pour l'adaptation du formalisme QEq. La première, qui se représentera aussi lors du traitement des surfaces, est liée au fait que le modèle du réseau alterné a été développé pour des réseaux simples, homogènes, où la condition de neutralité $Q_M = -(m/n)Q_O$ est remplie partout dans le cristal, ce qui suppose que le terme ΔQ est constant sur tous les sites oxygènes. Or, pour la zirconne monoclinique, cette condition s'écrit $Q_{Zr} = Q_{O_I} + Q_{O_{II}}$ avec $Q_{O_I} \neq Q_{O_{II}}$, ce qui est sensiblement différent localement dans le cristal. Pour contourner le problème, nous supposerons que, dans un cas hétérogène semblable, l'influence de la coordinence est plus importante que la variation locale de charges. Cela revient à supposer, dans les équations d'équilibre, que tous les termes ΔQ (et donc δQ) sont les mêmes, bien que les charges portées par les oxygènes soient légèrement différentes, en raison de leurs coordinences différentes.

Quelle est la justification de cette hypothèse ? Comment deux oxygènes ayant des coordinences différentes (3 ou 4) peuvent avoir sensiblement la même charge ? Ceci est évidemment impossible si l'on suppose un réseau rigide. Posons x_1 et x_2 les nombres d'électrons transférés par liaison $Zr-O$ par un atome d'oxygène O_I et O_{II} respectivement. L'hypothèse précédente revient à poser $\delta Q \cong 3x_1 \cong 4x_2$, et donc $x_1 \cong 4/3 x_2$. L'équation (V-22) montre que δQ est proportionnel à β^2 , toutes choses fixées par ailleurs. Or, β est ici l'intégrale de saut, qui est fonction de la séparation r_{ij} entre atomes, ce qui peut prendre la forme de l'équation (V-29) :

$$\beta = \beta^0 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right].$$

Pour que la condition $x_1 \cong 4/3 x_2$ soit respectée, il faut donc que les deux distances $Zr-O_I$, (r_1), et $Zr-O_{II}$, (r_2), soient telles que :

$$r_1 = r_2 - \frac{\ln(4/3)}{4q/r^0}.$$

q vaut 1,6 dans le modèle SMB- Q et r^0 est égal à 2 Å. On obtient : $r_1 \approx r_2 - 0,09$ (en Å). Dans la littérature [7], on trouve les valeurs $\langle r_{Zr-O_I} \rangle = 2,09$ Å et $\langle r_{Zr-O_{II}} \rangle = 2,21$ Å, soit une

différence de 0,12 Å entre les deux, en très bon accord avec l'estimation précédente. En résumé, raisonner en terme de « réseau rigide » est insuffisant pour les systèmes complexes ; les relaxations jouent un rôle important dans le transfert de charge. Lorsque la coordinence est différente au sein du cristal, le système relaxe de telle façon que le transfert de charge par atome d'oxygène soit sensiblement le même que dans le cristal parfait (bulk).

Etant donné la présence des deux sous-réseaux oxygène (O_I et O_{II}), nous devons, de façon équivalente à l'éq. (V-36), calculer les deux termes ($\chi_M^{\text{cov}} - \chi_{O_I}^{\text{cov}}$) et ($\chi_M^{\text{cov}} - \chi_{O_{II}}^{\text{cov}}$). L'énergie covalente se décompose ici en deux sommes, une sur O_I et une sur O_{II} :

$$E_{\text{cov}}(Q_1 \dots Q_N) = - \sum_{\text{oxygènes } i}^{O_I} \beta \left(\sum_{M^{\text{er}} \text{ voisins}} \Delta Q_i \right)^{1/2} - \sum_{\text{oxygènes } i}^{O_{II}} \beta \left(\sum_{M^{\text{er}} \text{ voisins}} \Delta Q_i \right)^{1/2} \quad (\text{V-44})$$

Les dérivées de E_{cov} par rapport à la charge d'un oxygène O_I et d'un oxygène O_{II} particulier s'écrivent respectivement :

$$\chi_{O_I}^{\text{cov}} = -\beta Z_{O_I}^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q_I}}{\partial Q_{O_I}} \right) \text{ et } \chi_{O_{II}}^{\text{cov}} = -\beta Z_{O_{II}}^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q_{II}}}{\partial Q_{O_{II}}} \right). \quad (\text{V-45})$$

Nous conservons les indices I et II , bien que l'on postule $Q_{O_I} = Q_{O_{II}}$, car le premier terme sera linéarisé sur Q_{O_I} et le second sur $Q_{O_{II}}$ [annexe (A-VII)].

La dérivée par rapport à la charge d'un atome de zirconium particulier comprend maintenant deux termes :

$$\chi_{Zr}^{\text{cov}} = -\beta Z_{O_I}^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q_I}}{\partial Q_M} \right) - \beta Z_{O_{II}}^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q_{II}}}{\partial Q_M} \right). \quad (\text{V-46})$$

Comme précédemment, le premier sera linéarisé sur Q_{O_I} et le second sur $Q_{O_{II}}$. Au final, les deux termes cherchés peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} (\chi_{Zr}^{\text{cov}} - \chi_{O_I}^{\text{cov}}) &= A_1 Q_{O_I} + B_1 Q_{O_{II}} + X_1 \\ (\chi_{Zr}^{\text{cov}} - \chi_{O_{II}}^{\text{cov}}) &= A_2 Q_{O_I} + B_2 Q_{O_{II}} + X_2, \end{aligned}$$

où A_i , B_i et X_i sont des constantes calculées à partir des constantes définies dans l'annexe (A-VII).

L'égalité des potentiels chimiques $\chi_{Zr} = \chi_{O_I} = \chi_{O_{II}}$ conduit finalement aux deux équations :

$$\begin{aligned}\chi_{Zr}^0 - \chi_O^0 - X_1 &= (J_{O_I O_I}^\Sigma - J_{Zr O_I}^\Sigma + A_1) Q_{O_I} + (J_{O_I O_{II}}^\Sigma - J_{Zr O_{II}}^\Sigma + B_1) Q_{O_{II}} + (J_{O_I Zr}^\Sigma - J_{Zr Zr}^\Sigma) Q_{Zr} \\ \chi_{Zr}^0 - \chi_O^0 - X_2 &= (J_{O_{II} O_I}^\Sigma - J_{Zr O_I}^\Sigma + A_1) Q_{O_I} + (J_{O_{II} O_{II}}^\Sigma - J_{Zr O_{II}}^\Sigma + B_1) Q_{O_{II}} + (J_{O_{II} Zr}^\Sigma - J_{Zr Zr}^\Sigma) Q_{Zr},\end{aligned}\tag{V-47a}$$

qui, couplées à la condition de neutralité :

$$0 = Q_{O_I} + Q_{O_{II}} + Q_{Zr},\tag{V-47b}$$

permettent de calculer Q_{O_I} , $Q_{O_{II}}$, Q_{Zr} .

V-5-3. Situation hétérogène (sur face...)

Dans un système hétérogène, comprenant une surface par exemple, chaque site proche de la surface est supposé avoir une coordinence particulière, différente de celle de volume. Nous avons vu dans le paragraphe précédent, traitant de la zirconite monoclinique, que, par conséquent, chaque ion aura une charge propre, supposée assez proche de celle du même type d'ion en volume. Pour les raisons déjà évoquées, cela nous permet de postuler que la condition de neutralité $Q_M = -(m/n)Q_O$ est respectée partout et que tous les termes ΔQ_i sont équivalents pour calculer les expressions de χ_i^{cov} . Toutefois la linéarisation des dérivées partielles se fera sur la charge de l'oxygène concerné.

On reprend l'expression générale de l'énergie covalente [éq. (V-30)] :

$$E_{\text{cov}}(Q_1 \dots Q_N) = - \sum_{\text{oxygènes } i} \beta \left(\sum_{M^{\text{er}} \text{ voisins}} \Delta Q_i \right)^{1/2}.$$

Comme auparavant, la dérivée par rapport à la charge d'un oxygène particulier Q_{O_k} s'écrit :

$$\chi_{O_k}^{\text{cov}} = -\beta Z_{O_k}^{1/2} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q_k}}{\partial Q_{O_k}} \right),$$

qui, une fois linéarisée [annexe (A-VII)], devient :

$$\chi_{O_k}^{\text{cov}} = -\beta Z_{O_k}^{1/2} (A_O Q_k + B_O).\tag{V-48}$$

Remarque :

On peut vérifier ici, qualitativement, la véracité de l'hypothèse de départ. Considérons une variation de Q_k de 0,1 dans l'expression précédente (V-48), ce qui représente environ 10 % de la charge (prise égale à 1) et calculons la variation de $\chi_{O_k}^{\text{cov}}$ qui en résulte. Pour ce faire, prenons $\beta = 2$, $Z_O = 4$ et : $A_O = -0,15$ et $B_O = -0,41$ [annexe (A-VII)]. On aboutit à $(\delta\chi_{O_k}^{\text{cov}} / \chi_{O_k}^{\text{cov}}) = (0,06/1) = 0,06$, soit 6 %. Par ailleurs, si Z_O décroît de 4 à 3 dans l'équation (V-48), la variation atteint 13 %. L'effet de coordinence est donc deux fois plus important que l'effet dû à une variation de 10 % de la charge sur le terme $\chi_{O_k}^{\text{cov}}$.

La dérivée par rapport à la charge d'un cation particulier Q_{M_i} comprend maintenant autant de termes que de voisins oxygènes :

$$\chi_{M_i}^{\text{cov}} = -\beta \sum_{\substack{\text{oxygènes } i \\ \text{voisins de } M_i}} \frac{1}{Z_{O_i}^{1/2}} \left(\frac{\partial \sqrt{\Delta Q_i}}{\partial Q_{M_i}} \right),$$

soit, après linéarisation :

$$\chi_{M_i}^{\text{cov}} = -\beta \sum_{\substack{\text{oxygènes } i \\ \text{voisins de } M_i}} \frac{1}{Z_{O_i}^{1/2}} (A_M Q_{O_i} + B_M). \quad (\text{V-49})$$

Le système d'équations (III-23) du chapitre III est modifié (à l'instar des relations V-47a) et conduit à :

$$\begin{aligned} (\chi_{\text{réf}}^0 + X_{\text{ref}} - \chi_i^0 - X_i) = & \\ & Q_1 (J_{i1} + A_{i1} - J_{\text{réf}1} - A_{\text{ref}1}) + Q_2 (J_{i2} + A_{i2} - J_{\text{réf}2} - A_{\text{ref}2}) + \dots + \\ & Q_i (J_{ii}^0 + A_{ii} - J_{\text{réf}i} - A_{\text{ref}i}) + \dots + Q_{\text{réf}} (J_{i\text{réf}} + A_{i\text{ref}} - J_{\text{réf}\text{réf}}^0 - A_{\text{ref}\text{ref}}) + \dots + \\ & Q_N (J_{iN} + A_{iN} - J_{\text{réf}N} - A_{\text{ref}N}) \\ & \vdots \\ & \vdots \end{aligned} \quad (\text{V-50})$$

$$\begin{aligned} (\chi_{\text{réf}}^0 + X_{\text{ref}} - \chi_N^0 - X_N) = & \\ & Q_1 (J_{N1} + A_{N1} - J_{\text{réf}1} - A_{\text{ref}1}) + Q_2 (J_{N2} + A_{N2} - J_{\text{réf}2} - A_{\text{ref}2}) + \dots + \\ & Q_i (J_{Ni}^0 + A_{Ni} - J_{\text{réf}i} - A_{\text{ref}i}) + \dots + Q_{\text{réf}} (J_{N\text{réf}} + A_{N\text{ref}} - J_{\text{réf}\text{réf}}^0 - A_{\text{ref}\text{ref}}) + \dots + \\ & Q_N (J_{NN} + A_{NN} - J_{\text{réf}N} - A_{\text{ref}N}) \end{aligned}$$

A chaque terme, χ_i^0 et J_{ij} , apparaissant respectivement dans les membres de gauche et de droite, est ajoutée une constante, X_i pour χ_i^0 et A_{iX} pour J_{ij} . Ces constantes sont définies selon la nature des espèces par les relations :

- Si i est un atome d'oxygène :

$$X_i = -\beta Z_i^{1/2} B_O \text{ pour tout } i,$$

et

$$A_{iX} = -\beta Z_{O_k}^{1/2} A_O \text{ si } i = X \text{ et } 0 \text{ autrement.}$$

(V-51a)

- Si i est un atome de métal :

$$X_i = -\beta B_M \sum_{\substack{\text{oxygènes } j \\ \text{voisins de } i}} \frac{1}{Z_{O_j}^{1/2}} \text{ pour tout } i,$$

et

$$A_{iX} = -\beta A_M \sum_{\substack{\text{oxygènes } j \\ \text{voisins de } i}} \frac{1}{Z_{O_{ji}}^{1/2}} \text{ si } X \text{ est voisin de } i \text{ et } 0 \text{ autrement.}$$

(V-51b)

Il convient, pour que le système soit complet, de généraliser les expressions précédentes au-delà des premiers voisins *oxygène-métal*. On définit alors une coordinence généralisée Z_i jusqu'au rayon de coupure r_C :

$$Z_i = \sum_{j, r_{ij} < r_C} f(r_{ij}), \quad (V-52)$$

où la fonction $f(r_{ij})$ représente la décroissance exponentielle du potentiel Second Moment :

$$f(r_{ij}) = \exp \left[-2 q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]. \quad (V-53)$$

Dans l'expression des constantes X_i et A_{iX} précédentes, il faut mettre la coordinence généralisée Z_i , définie dans l'équation (V-52), et introduire la fonction $f(r_{ij})$ dans les constantes (V-51b) relatives aux atomes de métal, soit :

$$X_i = -\beta B_M \sum_{\substack{\text{oxygènes } j \\ \text{voisins de } i}} \frac{f(r_{ij})}{Z_{O_j}^{1/2}} \text{ pour tout } i,$$

et

$$A_{iX} = -\beta A_M \sum_{\substack{\text{oxygènes } j \\ \text{voisins de } i}} \frac{f(r_{ij})}{Z_{O_{ji}}^{1/2}} \text{ si } X \text{ est voisin de } i \text{ et } 0 \text{ autrement.}$$

(V-54)

V-6. Résultats concernant TiO_2 rutile

V-6-1. Paramètres du modèle SMB- ΔQ

La procédure d'ajustement des paramètres du nouveau modèle *SMB- ΔQ* reste la même que celle décrite dans le chapitre IV. Huit paramètres sont à ajuster :

- les rayons effectifs $R_{eff}(Ti)$ et $R_{eff}(O)$ des orbitales de Slater,
- A_{O-O} et ρ_{O-O} du potentiel Buckingham pour la paire $O-O$,
- A , p , ξ et q du potentiel Second Moment pour la paire $Ti-O$ ($r_0 = d_{Ti-O}^{l_{er}V} = 1,95 \text{ \AA}$),

sur onze grandeurs expérimentales :

- paramètres de maille a , c et interne u ,
- énergie de cohésion, module de compressibilité, et six constantes élastiques (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{23}).

Les tableaux (V-1) et (V-2) rassemblent les paramètres QEq des espèces Ti et O , et les paramètres des potentiels Second Moment et Buckingham pour TiO_2 rutile.

	O	Ti
χ_i^0 (eV)	7,543	0,0
J_i^0 (eV)	12,162	10,572
R_{eff} (Å)	0,61677	0,69327

Tableau V-1 : Paramètres QEq des espèces Ti et O .

$Ti-O$ (paramètres Second-Moment)		$O-O$ (paramètres Buckingham)	
A (eV)	0,19799	A (eV)	580,4400
p	15,48528	ρ (Å)	0,3540
ξ (eV)	1,91222	C (eV.Å ⁶)	0,00
q	2,15910		

Tableau V-2 : Paramètres du potentiel Second-Moment et de Buckingham pour le TiO_2 rutile ($r_0^{Ti-O} = 1,95 \text{ \AA}$).

Les paramètres du potentiel Buckingham sont presque identiques à ceux correspondant au modèle *SMB-Q* [tableau (IV-9)]. Les paramètres du potentiel Second Moment sont tout-à-fait comparables avec les précédents. En particulier, le rapport entre les deux valeurs de ξ (1,91 et 3,84) est bien égal à $\sqrt{\Delta Q} \approx 2$.

Dans le tableau (V-3), nous représentons les valeurs des propriétés ajustées, expérimentales et calculées, avec le modèle *SMB- ΔQ* , comparées aux valeurs du modèle *SMB-Q*.

	<i>expérimental</i>	<i>calculées</i>	
		<i>SMB-Q</i>	<i>SMB-ΔQ</i>
a (Å)	4,5937 ^a	4,5931 (-0,01%)	4,5936 (-0,002%)
c (Å)	2,9587	2,9582 (-0,01%)	2,9584 (-0,01%)
u (Å)	0,30478	0,30254 (-0,73%)	0,30311 (-0,54%)
c/a	0,6441	0,6441 (0,0%)	0,6440 (0,0%)
C_{11} (GPa)	268,0 ^b	284,6 (+6,2%)	289,7 (+8,1%)
C_{12} (GPa)	175,0	173,4 (-0,9%)	177,5 (+1,4%)
C_{33} (GPa)	484,0	357,2 (-26,2%)	399,2 (-17,5%)
C_{23} (GPa)	147,0	145,0 (-1,4%)	159,9 (+8,8%)
C_{66} (GPa)	190,0	195,0 (2,6%)	167,1 (-12%)
C_{44} (GPa)	124,0	135,5 (+9,3%)	117,6 (-5,1%)
B (GPa)	211,0	206,0 (-2,4%)	218,8 (+3,7%)
q_{Ti} (e^-)	[2,2-2,8] ^c	2,6	2,032
E_{COH} (eV/ TiO_2)	-19,9 ^d	-19,793 (-0,54%)	-19,909 (+0,05%)
E_{COH}^{Elec} (eV/ TiO_2)	-	-9,806	-10,274
E_{COH}^{CP} (eV/ TiO_2)	-	-9,987	-9,635

(a) [8], (b) [9], (c) [10-14], (d) [15]
Tableau V-3 : Propriétés de volume de TiO_2 rutile observées expérimentalement et calculées par le modèle SMB- ΔQ et comparées à celles du modèle SMB-Q. Les valeurs des charges sont calculées.

L'accord est tout-à-fait satisfaisant et comparable à celui obtenu précédemment, à part une nette amélioration concernant la constante élastique C_{33} , probablement fortuite. Le grand

changement est la valeur des charges ioniques qui baissent sensiblement (23 %), comme prévu par l'équation (V-43).

V-6-2. Lacune d'oxygène dans TiO_2

V-6-2-1. Energie de formation de la lacune d'oxygène

Dans le cadre du modèle *SMB-Q* précédent (chapitre IV), le traitement d'une lacune d'oxygène ne posait aucun problème, car aucune considération de structure électronique n'entraînait explicitement dans le modèle. Ce n'est plus le cas ici. La difficulté vient du fait que le terme ΔQ de l'équation (V-17) est bien défini pour un oxyde isolant, c'est-à-dire pour lequel la bande de valence (BV) est pleine et la bande de conduction (BC) est vide ; c'est le cas de TiO_2 stoechiométrique [voir figure (I-12)]. ΔQ est en effet obtenu dans le cadre du modèle du réseau alterné en intégrant la quantité $EN(E)$, où $N(E)$ est la densité d'états, jusqu'au niveau de Fermi, donc sur la bande de valence.

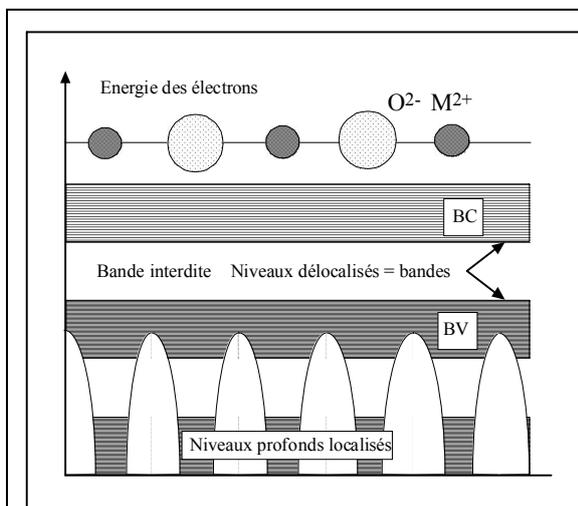


Figure V-2a : Diagramme schématique d'énergie électronique dans un oxyde MO parfait [16].

Avec l'aimable autorisation de J.F. Marucco

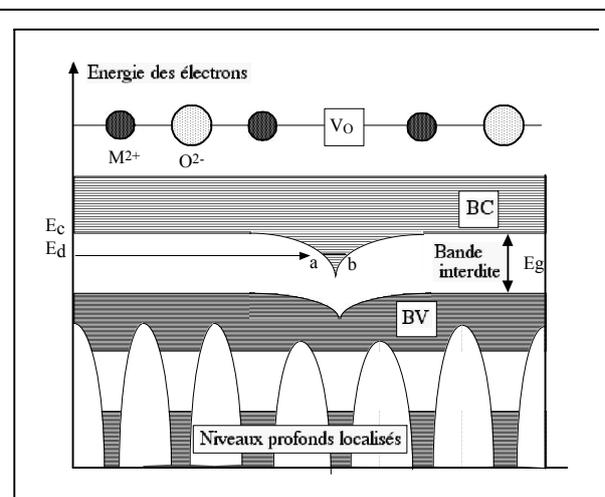


Figure V-2b : Diagramme schématique d'énergie électronique dans un oxyde MO perturbé par une lacune d'oxygène [16].

La présence d'une lacune d'oxygène entraîne la formation de deux niveaux d'énergie localisés dans le gap, assez près du bas de la BC, comme le montre schématiquement la figure (V-2). Ces états vont être peuplés par les deux électrons provenant de l'ion d'oxygène manquant. Etant localisés au dessus du niveau de Fermi, situé au milieu de la bande interdite, ils n'entreront pas dans l'intégrale.

En fonction de l'écart d'énergie entre les états de lacune et le bas de la BC (et aussi de la température), cette situation peut toutefois évoluer. Il y a donc plusieurs possibilités :

- les électrons restent localisés sur le site de la lacune et la lacune est alors neutre ;
- si les niveaux d'énergie sont assez proches du bas de la BC, un ou deux électrons peuvent sauter dans la BC et former une lacune une fois ou deux fois ionisée. Les électrons sont alors délocalisés sur les cations voisins dont le degré d'oxydation diminue. Un tel oxyde, déficitaire en oxygène, se conduit donc comme un semi-conducteur, les porteurs de charge étant fournis par les lacunes d'oxygène et non par la BV. Lorsque l'écart à la stœchiométrie augmente, la situation peut évoluer, comme le montre schématiquement la figure (V-3). Trois domaines correspondant aux trois niveaux d'ionisation de la lacune sont représentés en fonction de la position du niveau de Fermi. En fait le dernier cas n'a jamais été observé.

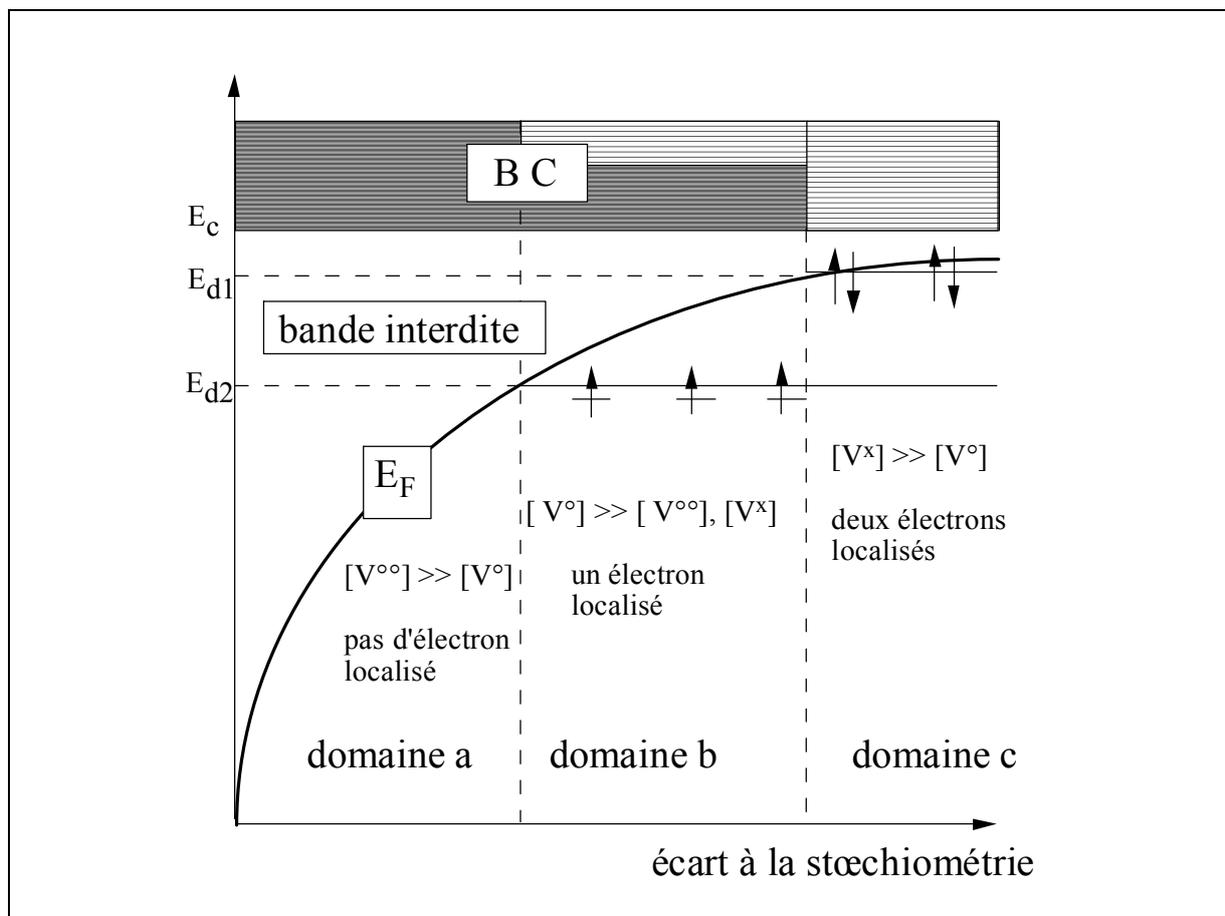


Figure V-3 : Domaines d'existence des trois types de lacunes d'oxygène (deux fois ionisée, une fois ionisée et neutre) dans les oxydes et position du niveau de Fermi en fonction de l'écart à la stœchiométrie [16].

Avec l'aimable autorisation de J.F. Marucco

Dans le cas de TiO_2 , des mesures thermodynamiques et de résistivité électrique sont compatibles avec le premier régime pour des écarts à la stœchiométrie inférieurs à 10^{-3} à toute température [17]. Le piégeage d'un électron est envisageable pour des écarts supérieurs, au-dessus de la température ambiante, comme le montre le doublement de la résistivité à cette température.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'énergie d'une lacune que nous supposons doublement ionisée, les deux électrons étant délocalisés sur les ions titanes voisins. Nous supposons toutefois que l'expression du terme ΔQ n'est pas perturbée par la modification locale de la stœchiométrie et de l'état électronique de l'oxyde. Dans le futur, il faudra revenir sur ce problème pour traiter le cas d'oxydes non isolants.

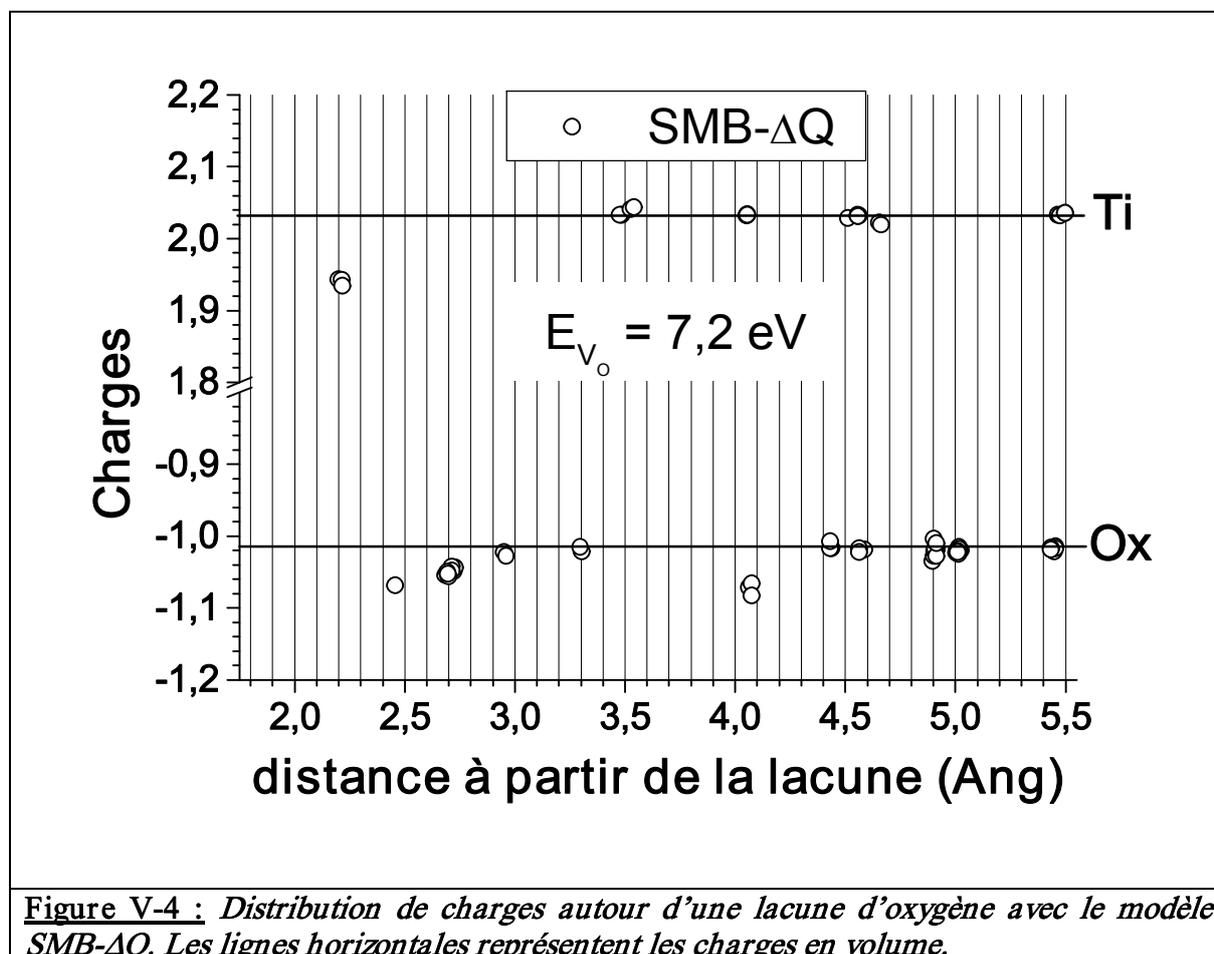
Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (V-4). La valeur de l'énergie de formation de la lacune, $7,20 \text{ eV}$ est maintenant en très bon accord avec la valeur expérimentale ($7,50 \text{ eV}$) compte tenu des diverses sources d'erreur. Le gain par rapport au modèle $SMB-Q$ est de $1,7 \text{ eV}$ et vient quasiment en totalité du terme covalent ($\Delta E_{V_o}^{SM}$). La composante électrostatique est rigoureusement la même, malgré la différence de charge ionique, et la composante répulsive entre oxygènes est très voisine.

	$SMB-Q$ (relaxée)	$SMB-\Delta Q$	
		non relaxée	relaxée
$E_{V_o}^{Elec} \text{ (eV)}$	+1,90	+3,75	+1,90
$E_{V_o}^{Buck} \text{ (eV)}$	-2,70	-2,80	-2,80
$E_{V_o}^{SM} \text{ (eV)}$	+6,30	+7,35	+8,10
$E_{V_o} \text{ (eV)}$	+5,50	+8,30	+7,20

Tableau V-4 : Composantes de l'énergie de la lacune d'oxygène à l'état relaxé et non relaxé avec le modèle $SMB-\Delta Q$ comparées à l'ancien modèle $SMB-Q$.

Afin de comprendre d'où provient le gain dans l'énergie covalente par rapport au modèle précédent, nous analysons les composantes courtes portées, en se limitant aux interactions entre premiers voisins.

Autour de la lacune d'oxygène, il y a 3 titanes premiers voisins et 11 oxygènes seconds voisins. La figure (V-4) montre qu'après relaxation, la charge moyenne de ces 11 oxygènes (couronne 2,5–3 Å) passe de $Q_o = -1.016$ en volume à $Q_o = -1.047$ en présence de la lacune. On remarque aussi un groupe de trois oxygènes à environ 4 Å de la lacune dont la charge est environ $-1,07$. Ce dernier phénomène n'est pas compris mais existait déjà avec le modèle précédent [voir la figure (IV-2)].



Ce transfert de charges va modifier l'énergie de liaison covalente entre ces 11+3 oxygènes et leurs 3 voisins titanes, ce qui n'était pas le cas dans le modèle précédent où les termes électrostatique et covalent n'étaient pas liés par l'effet des charges. Soit $\Delta Q_{réf} = 3,952$, la valeur de ΔQ dans le cristal parfait, $\Delta Q_{11} = 3,857$ et $\Delta Q_3 = 3,785$ celles correspondant aux 11 et 3 oxygènes premiers voisins de la lacune, respectivement. La différence d'énergie covalente due au transfert de charge sur ces oxygènes est :

$$\sqrt{3} \xi_{Ti-O} \left[11 \left(\sqrt{\Delta Q_{réf}} - \sqrt{\Delta Q_{11}} \right) + 3 \left(\sqrt{\Delta Q_{réf}} - \sqrt{\Delta Q_3} \right) \right] \approx 1,3 \text{ eV},$$

ce qui représente 75 % du gain cherché. Le reste provient sans doute des voisins plus éloignés ainsi que des relaxations. Le complément de l'énergie courte portée de la lacune provient de la perte de l'énergie de site de l'oxygène, ce qui en premiers voisins vaut :

$$-E_{site}^O = -3 A_{Ti-O} + \sqrt{3} \xi_{Ti-O} \sqrt{\Delta Q_{ref}} \approx 6 \text{ eV},$$

et de la perte de 11 liaisons *oxygène-oxygène*, soit -2.4 eV . On obtient donc avec cette reconstruction une évaluation de l'énergie courte portée de la lacune de : $6 - 2,4 + 1,3 \approx 5 \text{ eV}$. Cette valeur peut être comparée avec la somme $(E_{V_o}^{SM} + E_{V_o}^{Buck}) = 5,3 \text{ eV}$ des 2^e et 3^e lignes du tableau (V-4). Les deux premiers termes (6 et -2.4 eV) sont tout-à-fait semblables aux valeurs données par les équations (IV-28) et (IV-29) du modèle *SMB-Q*. Ceci conforte le fait que l'amélioration de la valeur de l'énergie de lacune est bien due à la prise en compte de la nature iono-covalente de la liaison *titane-oxygène* par le modèle *SMB- ΔQ* .

V-6-2-2. Volume de formation et relaxations atomiques autour de la lacune d'oxygène

Le comportement global des relaxations atomiques autour de la lacune observé sur la figure (V-4) reste similaire à celui du modèle *SMB-Q* [voir figure (IV-2)]. Les titanes premiers voisins relaxent vers l'extérieur, ce qui peut être attribué d'une part à la répulsion électrostatique mutuelle entre les cations, et d'autre part à la force attractive, exercée par les autres oxygènes voisins, non compensés par l'ion absent. Les oxygènes seconds voisins de la lacune, eux, relaxent vers l'intérieur. Au-delà de la deuxième couronne, les déplacements sont quasiment nuls. Cela est en accord avec des études *ab initio* qui montrent que l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène dans TiO_2 converge rapidement en utilisant des systèmes relativement petits : 8 molécules [18] ou 16 avec une optimisation autour des 3 titanes premiers voisins uniquement [19]. Le tableau (V-5) présente la comparaison des valeurs de relaxations autour de la lacune obtenues par les deux modèles *SMB- ΔQ* et *SMB-Q* avec celles obtenues par DFT [20]. L'accord est très satisfaisant et montre que les relaxations structurales globales autour de la lacune d'oxygène sont de l'ordre de +14 % et -3 % pour les titanes premiers et oxygènes seconds voisins, respectivement.

		<i>Relaxation des Ti premiers voisins (Å),%</i>	<i>Relaxation des O seconds voisins (Å),%</i>
DFT [20]	<i>Volume</i>	1,957 (2×Ti), 0 % ; 1,996 (1×Ti), 0 %	2,795 (8×O), 0 % ; 2,964 (2×O), 0 %
	<i>Lacune V_O</i>	2,235 (2×Ti), +14,2 % ; 2,273 (1×Ti), +13,9 %	2,728 (8×O), -2,4 % ; 2,940 (2×O), -0,8 %
SMB-ΔQ	<i>Volume</i>	1,955 (2×Ti), 0 % ; 1,969 (1×Ti), 0 %	2,558 (1×O), 0 % ; 2,776 (8×O), 0 % ; 2,959 (2×O), 0 %
	<i>Lacune V_O</i>	2,215 (2×Ti), +13,3 % ; 2,200 (1×Ti), +11,7 %	2,456 (1×O), -4 % ; 2,707 (8×O), -2,5 % ; 2,956 (2×O), -0,1 %
SMB-Q	<i>Volume</i>	1,958 (2×Ti), 0 % ; 1,966 (1×Ti), 0 %	2,566 (1×O), 0 % ; 2,774 (8×O), 0 % ; 2,958 (2×O), 0 %
	<i>Lacune V_O</i>	2,260 (2×Ti), +15,4 % ; 2,246 (1×Ti), +14,2 %	2,463 (1×O), -4 % ; 2,691 (8×O), -3,0 % ; 2,949 (2×O), -0,3 %

Tableau V-5 : Relaxations structurales et distances des atomes premiers (Ti) et seconds (O) voisins autour de la lacune d'oxygène.

Le volume de formation de la lacune d'oxygène avec le modèle *SMB- ΔQ* est légèrement négatif ($V_{V_o} \approx -0,9 \text{ \AA}^3$), tout comme dans le modèle précédent ($V_{V_o} \approx -0,5 \text{ \AA}^3$), alors que les calculs *ab initio* donnent $V_{V_o} \approx +4 \text{ \AA}^3$ [18]. Toutefois, comme nous l'avons vu, le point essentiel est que les relaxations atomiques sont tout-à-fait comparables. Rappelons de plus que toutes ces valeurs de V_{V_o} restent extrêmement faibles et sont donc compatibles avec les observations expérimentales [17] qui montrent que ce volume est nul ou du moins non détectable.

V-6-3. Les surfaces denses de TiO_2

V-6-3-1. Energies de surfaces

Les énergies des surfaces (110), (100) et (001) de TiO_2 rutile calculées par le modèle *SMB- ΔQ* sont reportées dans le tableau (V-6) et comparées avec celles obtenues par le modèle *SMB-Q*. On retrouve une bonne hiérarchie entre les trois énergies, à savoir :

$$E_{(110)}^{surf} < E_{(100)}^{surf} < E_{(001)}^{surf}.$$

	<i>Ab initio</i>	<i>Calculées</i>	
		<i>SMB-Q</i>	<i>SMB-ΔQ</i>
$E_{(110)} (J.m^{-2})$	1,0 – 0,5 ^a	0,46	0,39
$E_{(100)} (J.m^{-2})$	0,65 – 1,38 ^b	0,66	0,42
$E_{(001)} (J.m^{-2})$	1,45 – 2,2 ^c	1,46	1,16

(a) [11,12,21-27] ; (b) [11,12,14,22,28] ; (c) [12,22,29]

Tableau V-6 : *Energies de surfaces (110), (100) et (001) de TiO_2 rutile avec les modèles SMB- ΔQ et SMB-Q comparées aux valeurs théoriques.*

Ces énergies sont sensiblement plus faibles que celles calculées avec le modèle *SMB-Q* : les surfaces sont donc plus stables. La différence d'énergie entre les surfaces (110) et (100) est désormais très faible avec le modèle *SMB- ΔQ* . Nous n'avons pas d'explication simple à cela. La comparaison avec les calculs *ab initio*, comme déjà signalé, doit être considérée avec prudence car les résultats sont très dispersés et variables avec le temps, en fonction du nombre de couches intégrées dans les calculs.

V-6-3-2. Relaxations atomiques en surface (110)

Nos résultats concernant les relaxations et les distances interatomiques en surface (110) sont présentés dans les tableaux (V-7) et (V-8) ainsi que sur la figure (V-5). Ils sont comparés avec les données expérimentales et les calculs *ab initio* disponibles.

	<i>Exp.</i> [30]	<i>ab initio</i> [23]	<i>SMB-Q</i>	<i>SMB-ΔQ</i>	ΔQ (<i>SMB-ΔQ</i>)
O(1)	0,10 \pm 0,05	0,13	0,05	0,03	0,24
Ti(2)	0,25 \pm 0,03	0,33	0,11	0,12	-0,07
O(3,5)	0,27 \pm 0,08	0,27	0,18	0,19	-0,07
Ti(4)	-0,19 \pm 0,03	-0,07	-0,16	-0,13	-0,08
O(6)	0,06 \pm 0,10	0,11	0,09	0,08	0,01
O(7)	0,00 \pm 0,08	0,09	-0,04	-0,03	-0,07
Ti(8)	0,14 \pm 0,05	0,23	0,03	0,03	0,01
O(9,11)	0,06 \pm 0,12	0,09	0,04	0,03	-0,007
Ti(10)	-0,09 \pm 0,07	-0,03	-0,03	-0,03	0,02
O(12)	0,00 \pm 0,17	0,07	0,00	0,00	-0,01

Tableau V-7 : Relaxations atomiques (en Å) en surface (110) de TiO₂ rutile le long de la direction $\langle 110 \rangle$. ΔQ est le transfert de charge donné par le modèle SMB- ΔQ .

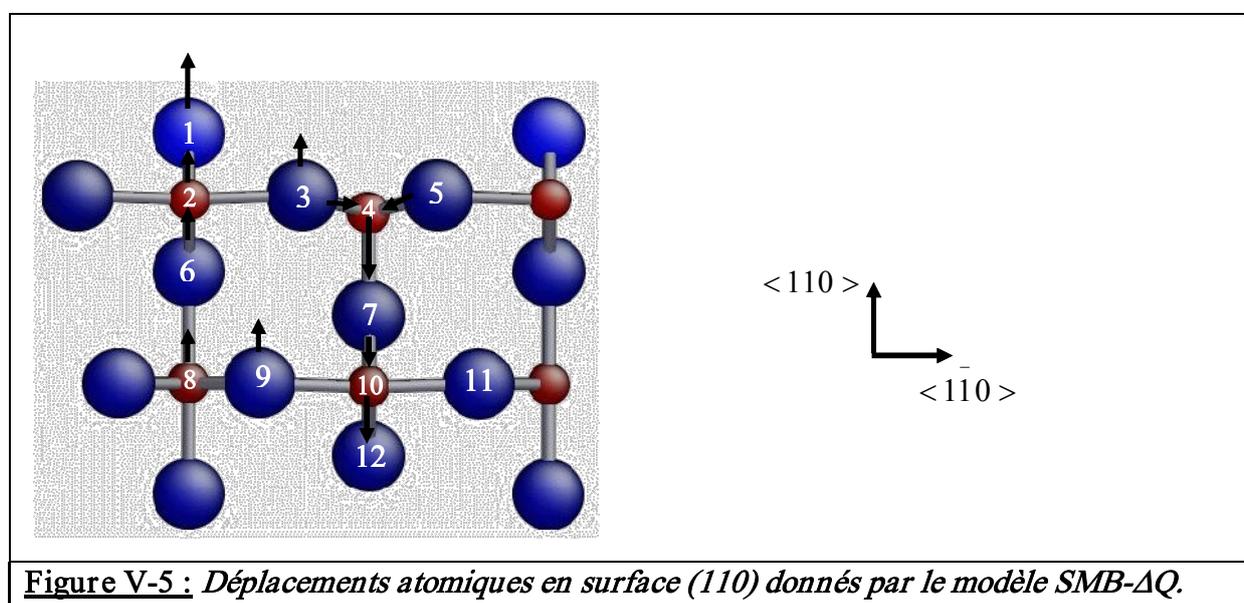


Figure V-5 : Déplacements atomiques en surface (110) donnés par le modèle SMB- ΔQ .

	<i>Exp.(1997)</i> [31]	<i>Exp.(2005)</i> [30]	<i>Ab initio</i> [24]	<i>Ab initio</i> [23]	<i>SMB- ΔQ</i>
$d_{O(1)-Ti(2)}$	$1,71 \pm 0,07$	1,85	1,80	1,84	1,89
$d_{O(3)-Ti(2)}$	$2,15 \pm 0,09$	2,15	2,04	2,04	2,04
$d_{O(6)-Ti(2)}$	$1,99 \pm 0,09$	2,08	2,09	2,11	1,98
$d_{O(3)-Ti(4)}$	$1,84 \pm 0,05$	1,90	1,95	1,93	1,90
$d_{O(7)-Ti(4)}$	$1,84 \pm 0,13$	1,79	1,85	1,82	1,87
$d_{O(6)-Ti(8)}$	$1,97 \pm 0,12$	1,90	1,90	1,86	2,02
$d_{O(9)-Ti(8)}$	$1,99 \pm 0,05$	2,00	1,97	1,97	1,95
$d_{O(7)-Ti(10)}$	$2,00 \pm 0,08$	2,01	2,02	2,04	1,95
$d_{O(9)-Ti(10)}$	$1,92 \pm 0,06$	1,92	1,97	1,96	1,97
$d_{O(12)-Ti(10)}$	$1,94 \pm 0,06$	1,89	1,90	1,90	1,92

Tableau V-8 : Distances interatomiques (en Å) entre paires d'atomes de la surface (110).

Ces résultats sont globalement en accord avec les expériences et les calculs *ab initio*, bien que les valeurs des relaxations des atomes de surface $O(1)$ et $Ti(2)$ soient un peu sous-estimées. Les deux modèles *SMB-Q* et *SMB- ΔQ* donnent des résultats comparables en surface (110), voire même pour le cas des autres surfaces (100) et (001). Par conséquent, nous ne commenterons que les résultats obtenus avec le dernier modèle *SMB- ΔQ* .

On observe une relaxation vers l'extérieur de la majorité des atomes, excepté $Ti(4)$ et les atomes situés en dessous. Le mouvement contraire entre $Ti(4)$ et ses voisins $O(3)$ et $O(5)$, sur la direction $\langle 110 \rangle$, peut s'expliquer par le fait que ce titane de coordinence 5, ayant perdu une liaison, a tendance à reformer un environnement compact autour de lui. Cela est cohérent avec la relaxation des oxygènes $O(3,5)$ sur la direction $\langle \bar{1}10 \rangle$ vers $Ti(4)$ ($\pm 0,05$ Å) et la diminution de la distance interatomique les séparant, qui varie de $d_{Ti-O}^{éq} = 1,956$ Å en volume à $d_{Ti(4)-O(3,5)} = 1,90$ Å.

Le mouvement relatif entre les oxygènes $O(1)$ et les titanes $Ti(2)$, sur la direction $\langle 110 \rangle$, conduit à la diminution de leur distance interatomique, qui devient $d_{Ti(2)-O(1)} = 1,89$ Å.

Le transfert de charge entre les atomes ayant perdu des liaisons [tableau (V-7)] est relativement important par rapport à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ainsi,

la charge des oxygènes pontants $O(1)$ varie de $Q_O = -1,016$ en volume à $Q_{O(1)}^{Surf} = -0,772$ en surface et celle des titanes planaires $Ti(4)$ varie de $Q_{Ti} = +2,032$ en volume à $Q_{Ti(4)}^{Surf} = +1,951$ en surface.

V-6-3-3. Relaxations atomiques en surface (100)

Dans le tableau (V-9) et sur la figure (V-6), nous rapportons les relaxations atomiques sur la surface (100) du rutile, le long des deux directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$.

	<i>Ab initio</i> (GGA) [14]		SMB-Q		SMB- ΔQ	
	$\langle 010 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
$O(1)$	-0,31	0,06	-0,45	0,08	-0,44	0,10
$Ti(2)$	0,11	-0,04	-0,01	-0,13	0,01	-0,10
$O(3)$	-0,13	0,02	-0,15	0,09	-0,10	0,06
$O(4)$	-0,03	0,00	-0,04	-0,01	0,01	0,01

Tableau V-9 : Relaxations atomiques le long des directions $\langle 010 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ de la surface (100) du rutile.

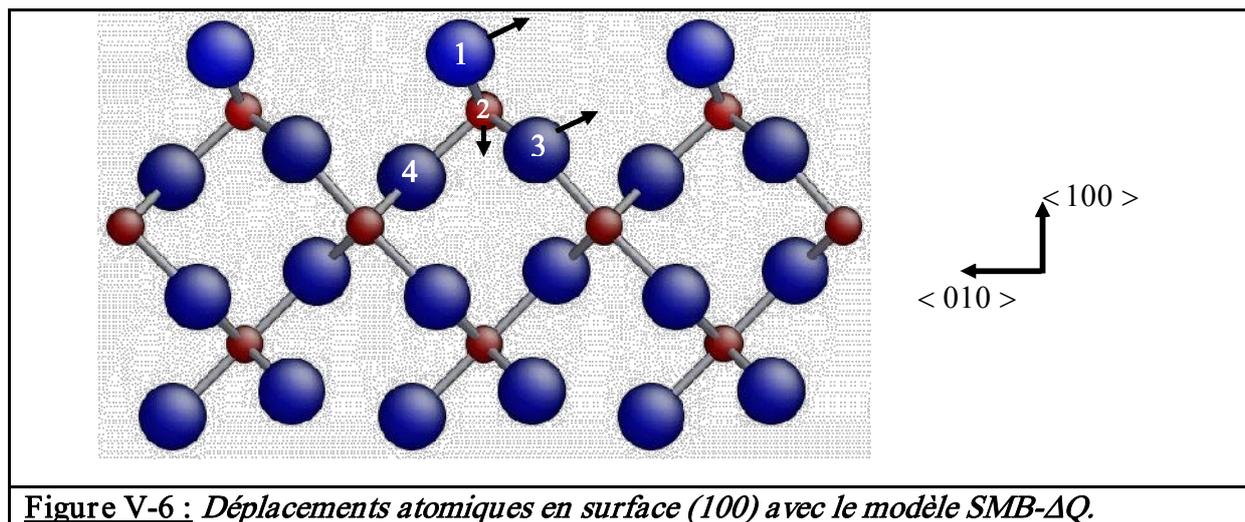


Figure V-6 : Déplacements atomiques en surface (100) avec le modèle SMB- ΔQ .

Nos résultats montrent un bon comportement global dans les deux directions $\langle 010 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ par rapport aux calculs *ab initio* GGA [14]. Les relaxations atomiques globales ont tendance à limiter la perte de liaison du titane $Ti(2)$ en reconstruisant autour de lui un environnement d'oxygènes plus dense. Cela engendre des amplitudes de relaxations importantes dans les deux directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$. Les oxygènes du premier plan $O(1)$

ayant perdu une liaison relaxent dans le sens opposé des titanés du second plan $Ti(2)$ ayant, eux aussi, perdu une liaison. La liaison entre $O(1)$ et $Ti(2)$ diminue de la distance de volume $d_{Ti-O}^{éq} = 1,956 \text{ \AA}$ à $d_{O(1)-Ti(2)} \approx 1,90 \text{ \AA}$. Dans les oxydes, ce rapprochement entre atomes ayant perdu des liaisons est en accord avec le principe de compensation par recouvrement mutuel partiel de LaFemina [32] (*cf.* chap. I). Le transfert de charge est assez marqué entre oxygènes $O(1)$ et titanés $Ti(2)$: $\Delta Q_{O(1)}^{Surf} = +0,16$ et $\Delta Q_{Ti(2)}^{Surf} = -0,11$.

On note aussi, que nos résultats sont en bon accord avec d'autres études en Hartree Fock [14,33], où seul le premier plan oxygène est relaxé et qui trouvent que l'oxygène $O(1)$ relaxe de $-0,39 \text{ \AA}$ sur la direction $\langle 010 \rangle$ et de $+0,04 \text{ \AA}$ sur la direction $\langle 100 \rangle$.

V-6-3-4. Relaxations atomiques en surface (001)

Sur le tableau (V-10) et la figure (V-7), sont rapportées les relaxations des trois premiers plans mixtes de la surface (001). Ces plans comportent deux fois plus d'atomes d'oxygène que de titanés. En surface, le titane $Ti(1)$ a une coordinence $Z_{Ti}^{Surf} = 4$ et les oxygènes $O(2)$ et $O(3)$ une coordinence $Z_O^{Surf} = 2$.

	<i>Ab initio</i> (PW-LDA) [22]			SMB-Q			SMB- ΔQ		
	$\langle 010 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
$Ti(1)$	0,00	0,00	-0,32	0,00	0,00	-0,31	-0,02	0,00	-0,26
$O(2)$	-0,10	-0,10	0,03	-0,11	-0,11	0,05	-0,11	-0,09	0,01
$O(3)$	0,10	0,10	0,03	0,11	0,11	0,05	0,08	0,09	0,01
$Ti(4)$	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,10	-0,02	0,00	0,10
$O(5)$	-0,04	0,04	-0,04	-0,05	0,05	-0,06	-0,05	0,04	-0,06
$O(6)$	0,04	-0,04	-0,04	0,05	-0,05	-0,06	0,03	-0,04	-0,06
$Ti(7)$	0,00	0,00	-0,21	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,03
$O(8)$	-0,03	-0,03	0,03	-0,01	-0,01	0,02	-0,01	0,00	0,01
$O(9)$	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01

Tableau V-10 : Relaxations atomiques selon les directions $\langle 010 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ de la surface (001) du rutile.

Nos résultats sont en bon accord avec les calculs *ab initio*, excepté les relaxations de $Ti(4)$ et de $Ti(7)$ qui sont sous-estimées le long de la direction $\langle 001 \rangle$. A noter que les

valeurs rapportées par Ramamorthy et coll. [22] ne sont pas en parfait accord avec les autres résultats théoriques [12,29] (à notre connaissance il n'y a pas de résultats expérimentaux qui traitent la relaxation et les déplacements atomiques en surfaces (001) et (100)).

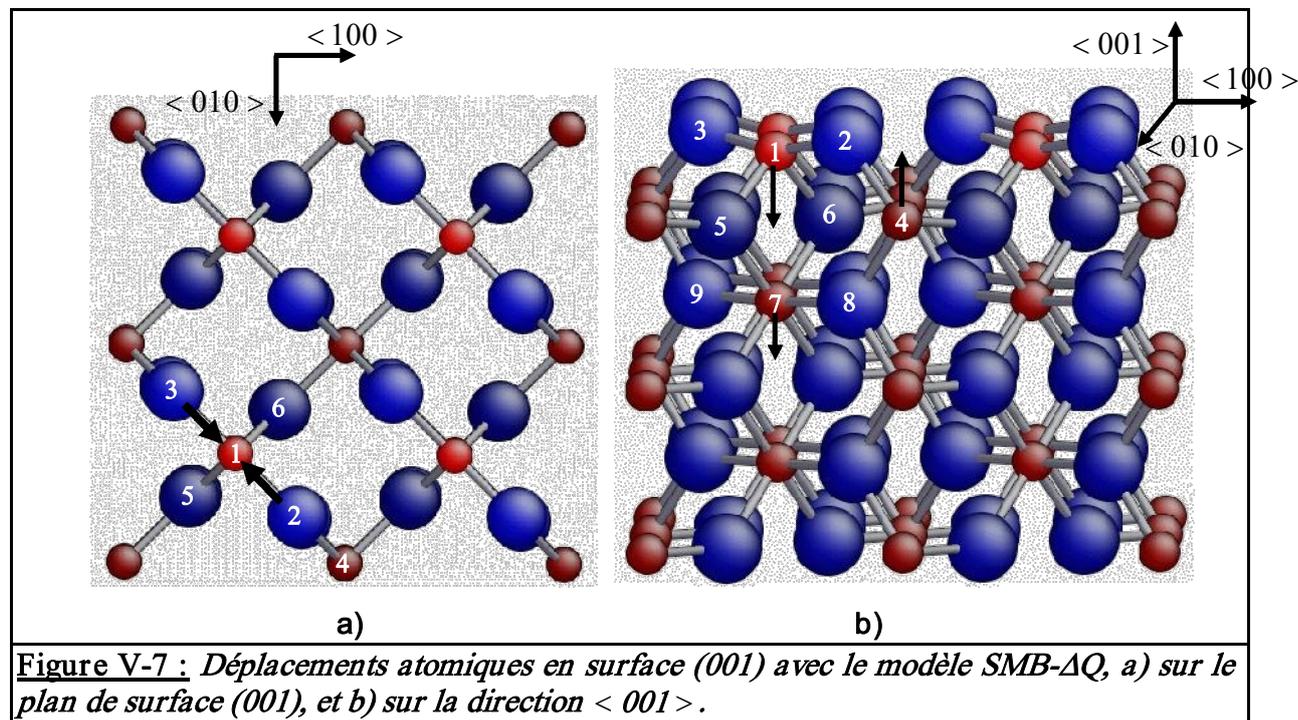


Figure V-7 : *Déplacements atomiques en surface (001) avec le modèle SMB- ΔQ , a) sur le plan de surface (001), et b) sur la direction <001>.*

Avec une coordinence 4, le titane $Ti(1)$ relaxe vers l'intérieur en vue de compenser son déficit de liaisons manquantes. Cela engendre un mouvement parallèle des oxygènes premiers voisins $O(5)$ et $O(6)$ dans le même sens sur la direction <001>. Les oxygènes $O(2)$ et $O(3)$ relaxent vers le titane $Ti(1)$ sur le plan de la surface (001) : la distance interatomique diminue de $d_{Ti-O}^{ap} = 1,969 \text{ \AA}$ en volume à $d_{O(2,3)-Ti(1)} \approx 1,85 \text{ \AA}$. La composition de ces mouvements provoque la relaxation vers le haut des titanes de type $Ti(4)$.

On observe un transfert de charge de 13 % pour les atomes de surface, titane $Ti(1)$ et oxygènes $O(2)$ et $O(3)$.

V-6-4. Lacunes d'oxygène en surface (110)

L'étude des lacunes d'oxygène en surface d'un oxyde présente un grand intérêt, car ces lacunes interviennent dans les processus de reconstruction de surfaces et interfaces, et déterminent la réactivité des surfaces, grandeur essentielle pour les dépôts, la catalyse, les réactions électrochimiques, l'oxydation... Dans cette section, nous présentons les résultats

concernant 5 types de lacunes d'oxygènes en surface (110) du rutile. Ces résultats seront comparés aux travaux antérieurs disponibles dans la littérature.

V-6-4-1. Energies de formation des lacunes d'oxygène

Les sites lacunaires que nous avons étudiés sont les sites $O(1)$, $O(3)$, $O(6)$, $O(7)$ et $O(9)$ de la figure (IV-3) (seuls les trois premiers ont été étudiés avec le modèle SMB-Q). Les énergies de formation des lacunes calculées sont rapportées dans le tableau (V-11).

	$V_{O(1)} (eV)$	$V_{O(3)} (eV)$	$V_{O(6)} (eV)$	$V_{O(7)} (eV)$	$V_{O(9)} (eV)$
<i>ab initio</i> [19]	6,9	7,3	-	-	-
<i>ab initio</i> [34]	$5,5 \pm 0,7$	$7,5 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,4$
SMB-Q	4,9	5,3	5,7	-	-
SMB- ΔQ	6,60	6,95	7,05	8,35	7,40

Tableau V-11 : *Energies de formation de lacunes d'oxygènes de type $O(1)$, $O(3)$, $O(6)$, $O(7)$ et $O(9)$ en surface (110) du rutile TiO_2 .*

La hiérarchie entre les énergies de formation est identique avec les deux modèles :

$$E_{VO(1)} < E_{VO(3)} < E_{VO(6)} (< E_{VO(9)} < E_{VO(7)}).$$

Les valeurs calculées avec le modèle SMB- ΔQ sont en bien meilleur accord avec les calculs *ab initio*, comme dans le cas de la lacune en volume, et seront les seules discutées par la suite.

On note un désaccord avec Oviedo et coll. [34] qui prédisent que la lacune $O(3)$ est moins stable que la lacune $O(6)$. Selon leur raisonnement, ôter un atome d'oxygène planaire lié à un titane de coordinence 5 coûterait plus cher en énergie que d'enlever un atome d'oxygène profond lié à un titane de coordinence 6. Par ailleurs, Rodriguez et coll. [35-37] mentionnent dans leurs travaux que la différence d'énergie entre la formation d'une lacune d'oxygène pontant et la formation d'une lacune d'oxygène en volume est de 0,13 eV en faveur de cette dernière. Le modèle SMB- ΔQ donne une différence d'énergie négligeable entre les lacunes $V_{O(3)}$ et $V_{O(6)}$ que l'on explique par les fortes relaxations induites autour de la lacune $V_{O(3)}$ [voir figure (V-10)] : à l'état non relaxé ces énergies sont légèrement en faveur de la lacune interne $V_{O(6)}$ (9,1 eV pour $V_{O(3)}$ contre 8,8 eV pour $V_{O(6)}$).

Différentes études expérimentales [38-41] et théoriques [19,34,42,43] s'accordent sur le fait que les lacunes $V_{O(1)}$ (pontantes) sont les plus stables, ce que l'on observe.

Le comportement de la lacune $V_{O(9)}$, relativement éloignée de la surface, se rapproche de celui d'une lacune de volume. La petite différence énergétique entre ces deux lacunes ($E_{V_{O(9)}} - E_{V_o} \approx 0,2 \text{ eV}$) est due aux relaxations atomiques des atomes de surface voisins de la lacune $V_{O(9)}$.

La forte valeur de l'énergie de formation de la lacune $V_{O(7)}$ par rapport aux autres lacunes (y compris une lacune en volume) s'explique par le fait que le titane de surface $Ti(4)$, ayant déjà perdu une liaison, en perd une nouvelle, et se trouve de ce fait très déstabilisé.

Dans la section suivante nous présentons les résultats obtenus concernant les relaxations atomiques au voisinage des lacunes d'oxygène les plus stables de la surface : $V_{O(1)}$, $V_{O(3)}$ et $V_{O(6)}$. Notons qu'en ce qui concerne ces relaxations, les deux modèles *SMB-Q* et *SMB- ΔQ* donnent des résultats comparables.

V-6-4-2. Lacune en surface de type O (1)

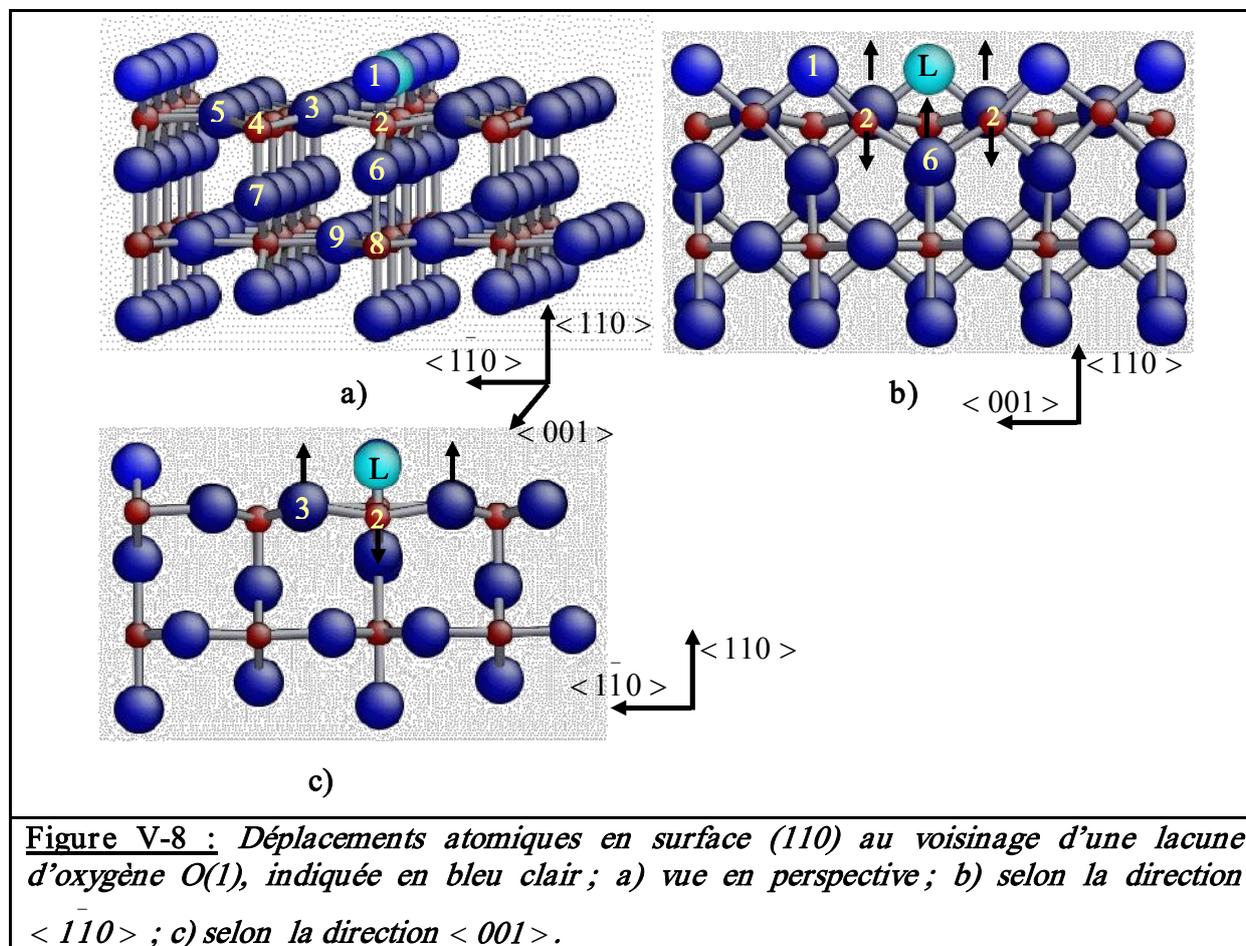
Dans le tableau (V-12), on rapporte les relaxations des atomes sur lesquels on a enregistré une perturbation notable au voisinage de la lacune. Au-delà des atomes seconds voisins les déplacements sont négligeables.

	<i>ab initio</i> [34] (5 couches)	<i>SMB-ΔQ</i>
<i>Ti (2)</i>	-0,31	-0,08
<i>O (3)</i>	+0,08	+0,21
<i>O (6)</i>	+0,07	+0,20

Tableau V-12 : Relaxations atomiques (en Å) selon la direction $\langle 110 \rangle$ au voisinage d'une lacune O(1) en surface (110) de TiO_2 rutile.

Bien que les valeurs numériques soient assez éloignées, on note un accord qualitatif entre nos résultats et ceux de Oviedo et coll. [34] [voir aussi la figure (V-8)]. Les deux atomes $Ti(2)$ relaxent vers l'intérieur afin de compenser le vide laissé par la lacune. Ce mouvement

est facilité d'une part par le déplacement collectif des quatre oxygènes planaires ($O(3)$ et $O(5)$) vers l'extérieur et, d'autre part, par le déplacement vers le haut de l'oxygène $O(6)$, situé en-dessous de la lacune sur la direction $\langle 110 \rangle$.

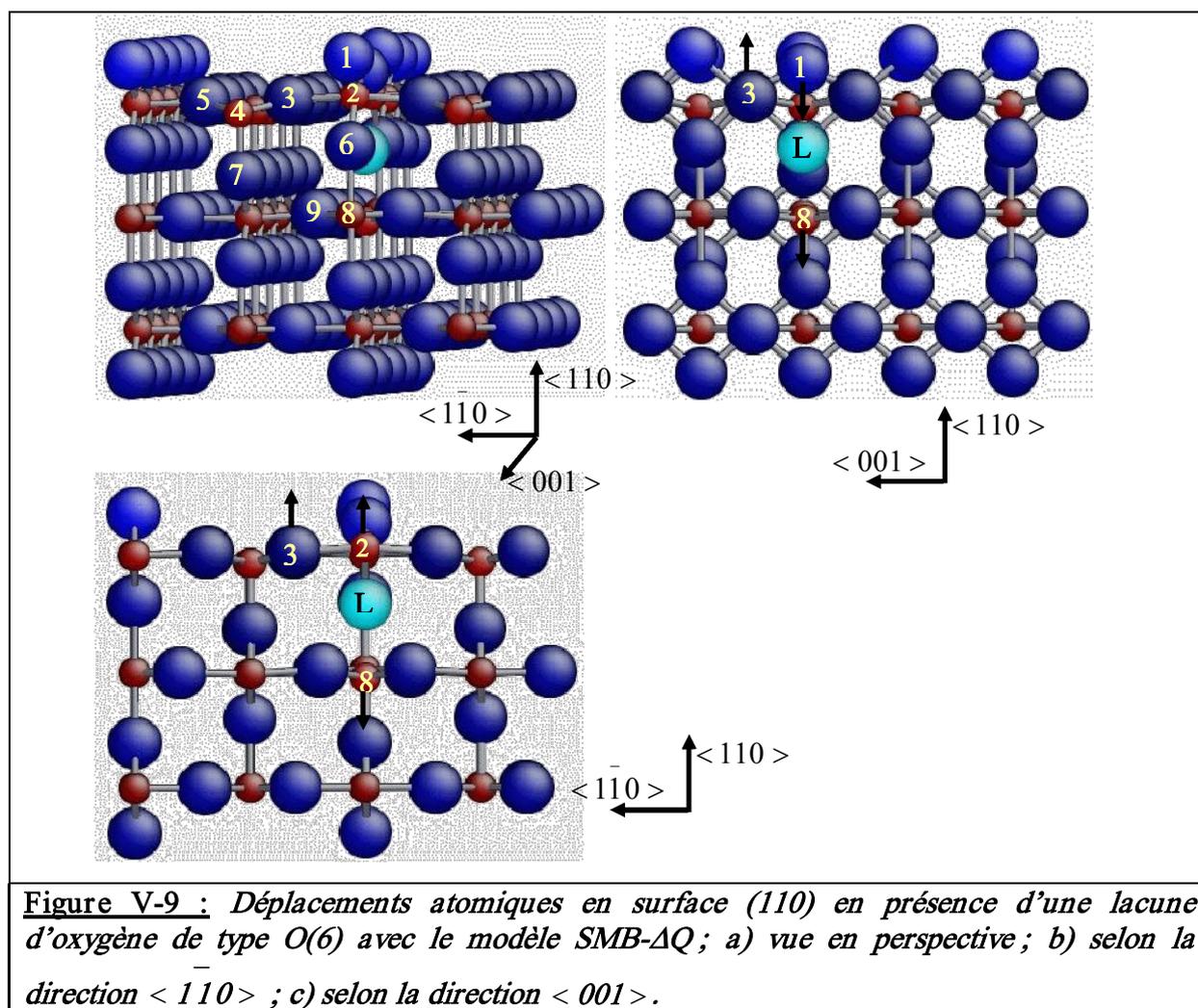


V-6-4-3. Lacune en surface de type O (6)

Les relaxations autour de la lacune $V_{O(6)}$ rapportées dans le tableau (V-13), concernent principalement les atomes $O(1)$, $Ti(2)$, $O(3)$ et $Ti(8)$ [voir la figure (V-9)].

	<i>ab initio</i> [34] (5 couches)	SMB-ΔQ
$O(1)$	-0,36	-0,25
$Ti(2)$	+0,10	+0,32
$O(3)$	+0,01	+0,18
$Ti(8)$	-0,43	-0,12

Tableau V-13 : Relaxations atomiques (en Å) selon la direction $\langle 110 \rangle$ autour de la lacune $O(6)$ en surface (110) du rutile.



Comme auparavant, on note un bon accord sur la tendance des relaxations atomiques entre les résultats du modèle SMB- ΔQ et les calculs *ab initio* [34]. L'absence de l'atome O(6) crée un champ électrostatique répulsif qui pousse les deux titanes Ti(2) vers le haut et le titane Ti(8) vers le bas. La forte relaxation des titanes Ti(2) vers le haut explique, par effet d'entraînement, la forte relaxation des oxygènes O(3) obtenue par notre modèle. L'atome d'oxygène de type O(1), au-dessus de la lacune, relaxe fortement vers l'intérieur sur la direction $\langle 110 \rangle$, ce qui est comparable à la relaxation de l'oxygène de type O(6) dans le cas de la lacune $V_{O(1)}$ décrite précédemment.

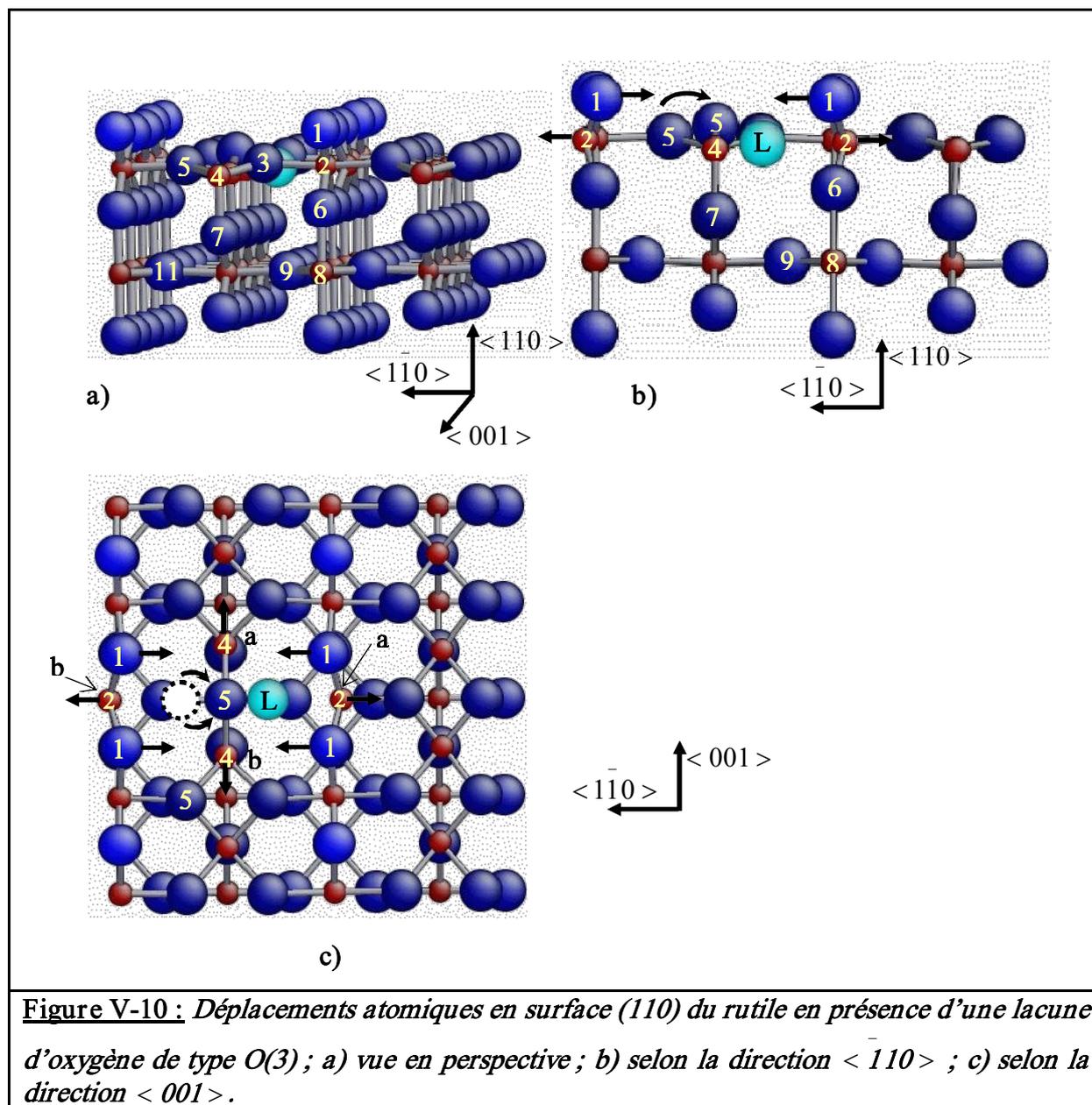
V-6-4-4. Lacune en surface de type O (3)

Nos calculs montrent que la lacune $V_{O(3)}$ est moins stable que la lacune $V_{O(6)}$ à l'état non relaxé. Cette tendance s'inverse en faveur de la lacune $V_{O(3)}$ après relaxation, ce qui peut se justifier par l'ampleur des déplacements, notamment celui, spectaculaire, de l'atome d'oxygène $O(5)$ [voir le tableau (V-14) et la figure (V-10)].

	$\langle \bar{1}10 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
<i>O (5)</i>	-1,27	
<i>Ti (2a)</i>	-0,30	
<i>Ti (2b)</i>	+0,30	
<i>O (1a)</i>	+0,09	
<i>O (1b)</i>	-0,09	
<i>Ti (4a)</i>		+0,26
<i>Ti (4b)</i>		-0,26

Tableau V-14 : Relaxations atomiques (en Å) selon les directions $\langle \bar{1}10 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$ autour de la lacune $O(3)$ en surface (110) du rutile.

L'oxygène $O(5)$ va se placer entre les deux titanes $Ti(4a)$ et $Ti(4b)$, ce qui a pour effet de recréer la symétrie perdue lors de la création de la lacune $V_{O(3)}$. Cet oxygène va contribuer à stabiliser les positions des deux titanes $Ti(4a)$ et $Ti(4b)$ en minimisant leur répulsion électrostatique par augmentation de leur distance interatomique, et en renforçant les liaisons $Ti-O$ sur la direction $\langle 001 \rangle$. Il va aussi engendrer des environnements identiques pour chacun des deux autres titanes $Ti(2a)$ et $Ti(2b)$. Ces deux derniers vont relaxer de 0,30 Å vers l'extérieur de la lacune. Les oxygènes pontants $O(1)$, premiers voisins de ces titanes, vont relaxer dans le sens inverse de 0,09 Å.



V-7. Transférabilité des modèles SMB-Q et SMB- Δ Q sur les polymorphes naturels de TiO_2 : l'anatase et la brookite

La transférabilité d'un modèle empirique construit sur des potentiels interatomiques est une question délicate qui est l'objet d'un débat actuel entre un groupe australien, déjà cité dans le chapitre III (Thomas et coll. [10]), et nous-mêmes. Ce débat a fait l'objet récemment d'un « Comment [44] » et d'un « Reply [45] » dans *Physical Review B*.

La position de ces auteurs, déjà largement exposée dans le chapitre III, paragraphe (III-3-1), consiste à penser qu'un modèle établi pour un composé (TiO_2 rutile par exemple) doit

être transférable, sans aucun ajustement nouveau, à tous les oxydes de titane quelles que soient leurs stœchiométries (Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $TiO \dots$). Cela pouvait se concevoir dans le cadre des modèles purement ioniques, dans lesquels les potentiels à courte portée n'ont d'autre rôle que de traduire la répulsion de Pauli. C'est pour cette raison que Thomas et coll. [10] défendent l'utilisation du modèle de Matsui et Akaogi [46] discuté dans le chapitre II, qui est un modèle ionique à charges partielles, au détriment des modèles à charges variables de type QEq.

Notre position est toute autre. Nous pensons qu'un type de « modèle » peut être transposable, mais non pas les valeurs de tous les paramètres entrant dans le modèle. Ainsi, le modèle $SMB-\Delta Q$ sera transférable aux oxydes Ti_xO_y lorsque l'on sera capable de faire évoluer les interactions courtes portées $Ti-Ti$ et $Ti-O$ avec la stœchiométrie ou avec le degré d'oxydation du titane, ce qui est équivalent, pour rendre compte de leur réalité physique. Comme nous l'avons déjà évoqué au cours de ce travail, cela nous paraît tout-à-fait possible dans un avenir proche. En revanche, un modèle établi pour le rutil, qui est isolant, doit être en mesure de décrire d'autres polymorphes de TiO_2 , isolants eux aussi.

Nous avons confronté notre modèle aux polymorphes naturels du rutil, l'anatase et la brookite, ce qui nous paraît être un test suffisant. Nous n'avons pas considéré les phases hautes pressions. Par souci de concision, nous reportons aussi dans ce qui suit les résultats que nous avons établi pour le modèle $SMB-Q$ au cours du chapitre IV. Les deux modèles se comportent de façon tout-à-fait comparable, à part toutefois pour la stabilité relative du rutil et de l'anatase.

V-7-1. Propriétés de volume des polymorphes rutil, anatase et brookite

Le tableau (V-15) rassemble les résultats obtenus pour les trois phases. Rappelons que l'ajustement des paramètres, pour chacun des modèles, a été effectué sur la phase rutil uniquement, de la façon déjà exposée. Aucun ajustement supplémentaire n'a ensuite eu lieu sur les autres phases. Au vu de la comparaison entre les propriétés structurales expérimentales et calculées pour l'anatase et la brookite, la transférabilité des deux modèles est un succès. L'écart le plus important concerne le paramètre c de l'anatase qui est toujours sous-évalué avec les modèles empiriques, ce point sera analysé dans ce qui suit.

	<i>Exp</i> (298 K)	<i>SMB-Q</i>	<i>SMB-ΔQ</i>
<i>TiO₂ - Rutile</i>			
<i>a = b</i> (Å)	4,5937 ^a	4,5931 (-0,01 %)	4,5936 (~ 0,00 %)
<i>c</i> (Å)	2,9587 ^a	2,9582 (-0,01 %)	2,9584 (-0,01 %)
<i>u</i>	0,30478 ^a	0,30254 (-0,73 %)	0,30311 (-0,54 %)
<i>c/a</i>	0,64407 ^a	0,64405 (~ 0,00 %)	0,64403 (~ 0,00 %)
<i>q_{Ti} e⁻ </i>		2,600	2,032
<i>Volume</i> (Å ³ / <i>TiO₂</i>)	31,217 ^a	31,203 (-0,04 %)	31,219 (~ 0,00 %)
<i>E_{TiO₂}^{Rutile}</i> (eV / <i>TiO₂</i>)	-19,9 ^b	-19,793 (-0,54 %)	-19,909 (+0,05 %)
<i>B</i> (GPa)	211 ^c	206,0 (-2,4 %)	218,8 (+3,7 %)
<i>TiO₂ - Anatase</i>			
<i>a = b</i> (Å)	3,7845 ^a	3,8128 (+0,7 %)	3,8220 (+1,0 %)
<i>c</i> (Å)	9,5143 ^a	9,1325 (-4,0 %)	9,2960 (-2,3 %)
<i>δ_z</i>	0,20806 ^a	0,21340 (+2,6 %)	0,21020 (+1,0 %)
<i>q_{Ti} e⁻ </i>		2,592	2,010
<i>Volume</i> (Å ³ / <i>TiO₂</i>)	34,068 ^a	33,191 (-2,6 %)	33,949 (-0,3 %)
<i>E_{TiO₂}^{Anatase} - E_{TiO₂}^{Rutile}</i>	-0,0044 ^d , +0,052 ^e	+0,043	-0,027
<i>B</i> (GPa)	179-190 ^f	194,5 (2,36 %)	203,9 (7,31 %)
<i>TiO₂ - Brookite</i>			
<i>a</i> (Å)	9,174 ^g	9,173 (-0,01 %)	9,2243 (-0,55 %)
<i>b</i> (Å)	5,449 ^g	5,458 (-0,17 %)	5,437 (-0,22 %)
<i>c</i> (Å)	5,138 ^g	5,141 (+0,06 %)	5,110 (-0,54 %)
<i>x_{Ti}</i>	0,1289 ^g	0,1310	0,1319
<i>y_{Ti}</i>	0,0972 ^g	0,0993	0,1002
<i>z_{Ti}</i>	0,8628 ^g	0,8649	0,8658
<i>x_{O_i}</i>	0,0095 ^g	0,0116	0,0125
<i>y_{O_i}</i>	0,1491 ^g	0,1512	0,1521
<i>z_{O_i}</i>	0,1835 ^g	0,1856	0,1865
<i>x_{O_{ii}}</i>	0,2314 ^g	0,2335	0,2344
<i>y_{O_{ii}}</i>	0,1110 ^g	0,1131	0,1140
<i>z_{O_{ii}}</i>	0,5366 ^g	0,5387	0,5396
<i>q_{Ti} e⁻ </i>		2,520	2,023
<i>Volume</i> (Å ³ / <i>TiO₂</i>)	32,576 ^g	32,131 (-1,4 %)	32,037 (-1,6 %)
<i>E_{TiO₂}^{Brookite} - E_{TiO₂}^{Rutile}</i> (971 K)	+0,034 ^h	+0,058	+0,046
<i>B</i> (GPa)	255 ⁱ	227 (-11 %)	237,7 (-6,8 %)

(a) [8] ; (b) [15] ; (c) [9] ; (d) [47] ; (e) [48] ; (f) [49] ; (g) [50] ; (h) [51] ; (i) [52].

Tableau V-15 : Propriétés de volume des polymorphes naturels de *TiO₂* . Les différences d'énergie sont exprimées en eV/*TiO₂* . Pour la phase brookite, *x_i*, *y_i*, *z_i* sont les coordonnées fractionnelles du motif de la maille.

Les deux modèles affichent une tendance différente en ce qui concerne la stabilité relative des trois polymorphes, comme on peut l'observer sur les figures (V-11) et (V-12).

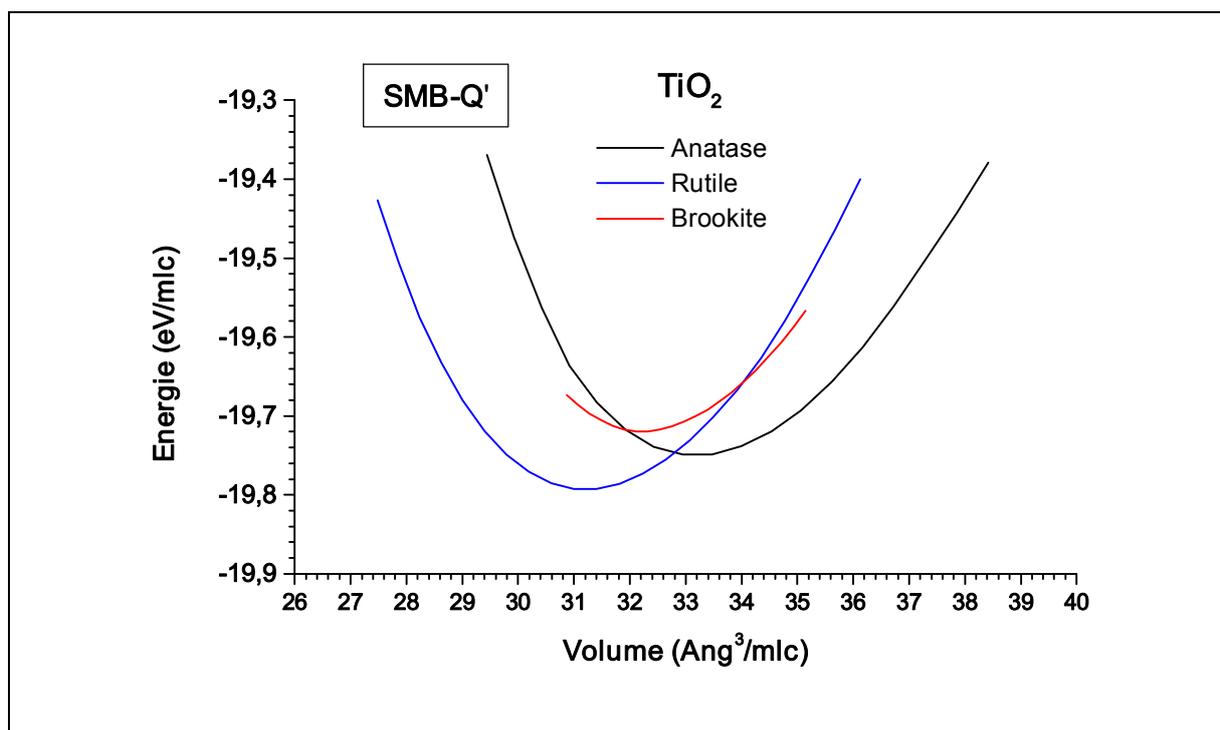


Figure V-11 : *Energies des polymorphes rutile, anatase et brookite en fonction du volume avec le modèle SMB-Q.*

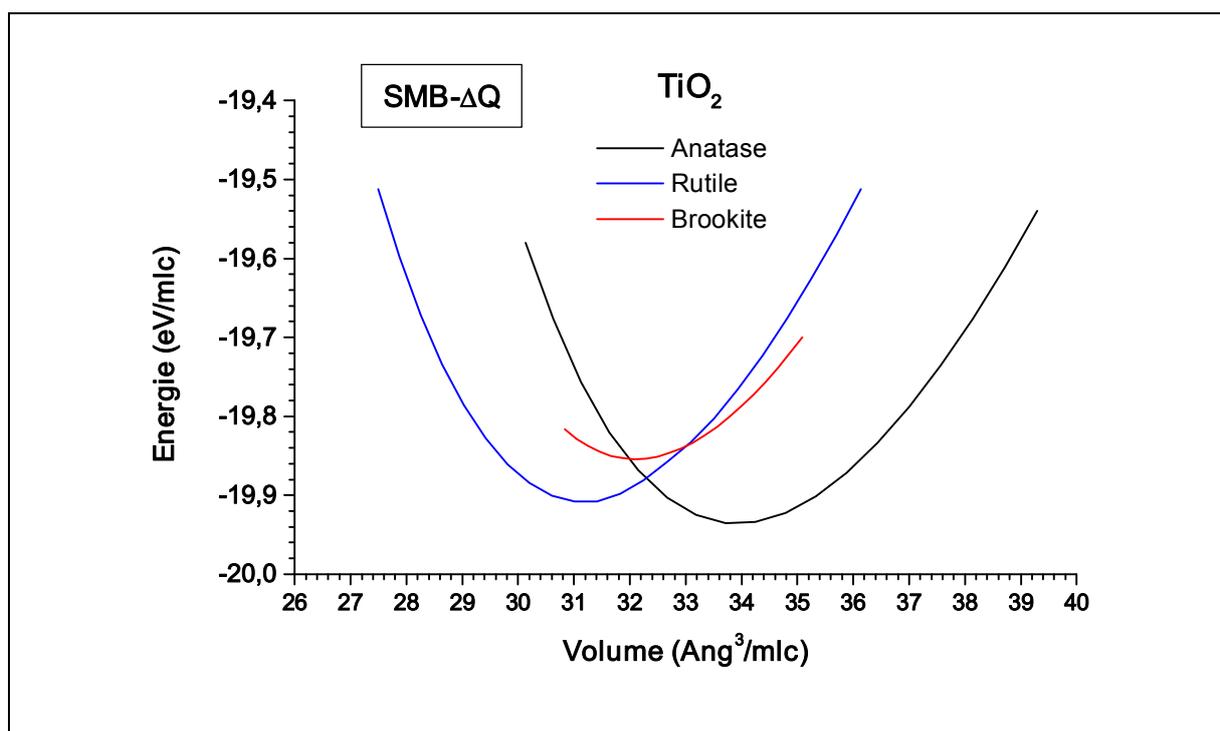


Figure V-12 : *Energies des polymorphes rutile, anatase et brookite en fonction du volume avec le modèle SMB- ΔQ .*

La brookite est toujours la phase la moins stable. Les enthalpies de transformation de phase *rutile* \rightarrow *brookite* calculées sont cohérentes avec les résultats expérimentaux de Mitsuhashi et Kleppa [51]. La stabilité relative du rutile et de l'anatase est en revanche différente selon le modèle :

- le modèle *SMB*- Q donne la structure rutile plus stable de $+0,043 \text{ eV}/\text{TiO}_2$;
- le modèle *SMB*- ΔQ donne l'anatase plus stable de $+0,027 \text{ eV}/\text{TiO}_2$.

On peut remarquer que, dans le premier cas, l'ordre de stabilité des phases suit les valeurs des charges ioniques, alors que c'est l'inverse pour le modèle *SMB*- ΔQ , dans lequel les deux contributions énergétiques, ionique et covalente, sont corrélées. Toutefois, il est important de noter que, expérimentalement, la transition *anatase* \rightarrow *rutile* est décrite, selon les auteurs, comme exothermique [48,53-55] ou endothermique [47]. On ne peut donc pas trancher.

V-7-2. Analyse des propriétés structurales de l'anatase et du rutile

Le tableau (V-16) rassemble les distances interatomiques et les angles de liaisons des structures rutile et anatase, calculées et déterminées expérimentalement à 298 K [8]. Pour comprendre la signification de ces grandeurs, il est nécessaire de se reporter aux figures (I-1) à (I-5) et aux commentaires qui les accompagnent.

	<i>Rutile</i>			<i>Anatase</i>		
	<i>Exp</i> [8]	<i>SMB</i> - Q	<i>SMB</i> - ΔQ	<i>Exp</i> [8]	<i>SMB</i> - Q	<i>SMB</i> - ΔQ
$d_{ap}^{Ti-O} (\text{Å}) \times 2$	1,980	1,966	1,969	1,978	1,949	1,954
$d_{eq}^{Ti-O} (\text{Å}) \times 4$	1,949	1,958	1,955	1,934	1,936	1,946
$d^{Ti-Ti} (\text{Å})$	2,959	2,958	2,959	3,039	2,974	3,008
$d_C^{O-O} (\text{Å})$	2,536	2,566	2,558	2,465	2,498	2,482
$d_M^{O-O} (\text{Å})$	2,778	2,774	2,776	2,793	2,777	2,803
$d_L^{O-O} (\text{Å})$	2,959	2,958	2,959	3,039	2,974	3,008
2θ (deg)	98,79	98,12	98,33	156,16	159,94	158,23
α (deg)	81,21	81,88	81,67	78,08	79,97	79,12

Tableau V-16 : Distances interatomiques et angles de liaisons du rutile et de l'anatase.

Pour la structure rutile, sur laquelle les potentiels ont été ajustés, les grandeurs calculées sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. En revanche, on peut noter des différences notables pour l'anatase. En particulier [tableau (V-15)], le paramètre c est sous évalué et, en conséquence, l'angle 2θ [tableau (V-16)] est trop important, ce qui diminue fortement la différence entre les distances $Ti-O$ équatoriales, d_{eq}^{Ti-O} , et apicales, d_{ap}^{Ti-O} . De ce fait, l'octaèdre TiO_6 dans l'anatase n'est pas assez déformé [voir figure (I-3)] et tend vers un octaèdre régulier (« aplati »). Cela a évidemment des conséquences sur les autres distances au sein de l'octaèdre TiO_6 , portées dans le tableau (V-16) : diminution des distances longues d_L^{O-O} et augmentation des distances courtes d_C^{O-O} entre oxygènes. Les distances médianes (sur le plan équatorial), d_M^{O-O} , quant à elles sont soit très légèrement sous-évaluées ($-0,6\%$) avec le modèle $SMB-Q$ soit très légèrement surévaluées ($+0,4\%$) avec le modèle $SMB-\Delta Q$, par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est en accord avec le fait que le volume par formule TiO_2 [tableau (V-15)], calculé à l'aide de ce dernier modèle, soit plus grand et plus proche du volume expérimental. Or, plus le volume des octaèdres TiO_6 est petit, plus les distances interatomiques sont faibles, ce qui augmente les répulsions électrostatiques $cation-cation$ et $anion-anion$, et la répulsion de courte portée $anion-anion$. Ceci est en accord avec la théorie avancée par O'Keeffe [13,56,57] qui stipule que la structure la plus stable adoptée par un composé ionique, à distance $cation-anion$ constante, est celle qui va avoir le volume maximum.

Dans le tableau (V-17), nous avons détaillé les différentes composantes entrant dans les énergies de cohésion calculées pour les structures rutile et anatase avec les deux modèles.

	<i>SMB - Q</i>		<i>SMB - Δ Q</i>	
	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>
$E_{Coh}^{elect} (eV/TiO_2)$	-9,806	-9,769	-10,274	-10,131
$E_{Coh}^{Buck, O-O} (eV/TiO_2)$	2,623	2,523	2,672	2,481
$E_{Coh}^{SM, Ti-O} (eV/TiO_2)$	-12,610	-12,506	-12,307	-12,285
$E_{Coh} (eV/TiO_2)$	-19,793	-19,752	-19,909	-19,935

Tableau V-17 : Composantes énergétiques des structures rutile et anatase de TiO_2 calculées avec les modèles $SMB-Q$ et $SMB-\Delta Q$.

Dans chaque cas, les composantes attractives, électrostatique et Second-Moment, sont en faveur de la stabilisation du rutile par rapport à l'anatase.

A l'inverse, la partie répulsive de l'énergie, due aux interactions *oxygène–oxygène*, est dans chaque cas favorable à l'anatase car son volume est plus important que celui du rutile, d'après O'Keefe [56]. On peut voir dans le tableau (V-15) que les volumes calculés pour le rutile avec les deux modèles sont extrêmement proches, alors que le volume de l'anatase est sensiblement plus grand avec le modèle *SMB– ΔQ* . De ce fait, les interactions *oxygène–oxygène* répulsives au sein de l'octaèdre TiO_6 de l'anatase sont moins marquées avec le modèle *SMB– ΔQ* . Ceci explique l'inversion de stabilité entre le rutile et l'anatase observée avec les deux modèles.

V-7-3. Analyse des propriétés structurales de la brookite

Dans le tableau (V-15), on observe que les deux modèles reproduisent les valeurs des paramètres de maille de la brookite à moins de 0,6 % des valeurs expérimentales, et conduisent aussi à un bon accord pour les paramètres internes.

Les valeurs des distances interatomiques rapportées dans le tableau (V-18) montrent que la structure brookite est construite sur un enchaînement d'octaèdres déformés [voir aussi les figures (I-6) et (I-7)]. On observe six distances différentes entre premiers voisins $Ti-O$ et deux distances différentes $Ti-Ti$.

	<i>Brookite</i>		
	<i>Exp. (298 K)[50]</i>	<i>SMB - Q</i>	<i>SMB - ΔQ</i>
d^{Ti-O} (Å)	1,863 1,990 1,999 1,923 1,930 2,052	1,909 1,976 2,000 1,921 1,924 2,036	1,915 1,966 1,994 1,918 1,931 2,024
$\langle d^{Ti-O} \rangle$ (Å)	1,960	1,961	1,958
d^{Ti-Ti} (Å)	2,951 ($\times 1$) 3,062 ($\times 2$)	2,980 3,052	2,999 3,029
$\langle d^{Ti-Ti} \rangle$ (Å)	3,024	3,028	3,019

Tableau V-18 : Distances interatomiques dans la structure brookite.

Les distances interatomiques moyennes $\langle d^{Ti-O} \rangle$ et $\langle d^{Ti-Ti} \rangle$ sont très bien reproduites par les deux modèles. On observe que la valeur $\langle d^{Ti-Ti} \rangle$ obtenue pour la brookite est supérieure à cette même distance obtenue pour l'anatase [$\langle d^{Ti-Ti} \rangle \approx 3,00 \text{ \AA}$, cf 3^e ligne du tableau (V-16)], en contradiction avec l'expérience. La valeur calculée pour l'anatase est un peu faible en raison de la faible valeur obtenue pour le paramètre c , déjà évoquée.

Or, dans leur travail, Meagher et Lager [50] montrent que la distance moyenne entre titanes premiers voisins est en relation directe avec le nombre d'arrêtes partagées par les octaèdres des structures rutile, anatase et brookite : plus le nombre d'arrêtes est élevé, plus la distance entre titanes premiers voisins est grande. Ceci est donc en contradiction avec nos résultats. Ceux-ci peuvent être améliorés, si besoin est, en faisant entrer les paramètres de maille de l'anatase dans les critères d'ajustement des paramètres du modèle pour obtenir une valeur plus correcte de c .

V-8. Universalité du modèle SMB- ΔQ : étude de la zirconne ZrO_2

V-8-1. Ajustement des paramètres du modèle sur la zirconne quadratique

Les paramètres du potentiel Buckingham décrivant la paire $O-O$ sont les mêmes que ceux ajustés pour TiO_2 et donnés dans le tableau (V-2). Comme dans le chapitre précédent pour le modèle $SMB-Q$, le potentiel Second Moment, ainsi que les rayons effectifs des orbitales de Slater sont ajustés sur les propriétés de volume de la phase quadratique de la zirconne. Les différents paramètres du modèle sont reportés dans les tableaux (V-18) et (V-19).

$Zr-O$		$O-O$	
<i>(paramètres Second-Moment)</i>		<i>(paramètres Buckingham)</i>	
$A (eV)$	0,172	$A (eV)$	580,440
p	10,550	$\rho (\text{\AA})$	0,354
$\xi (eV)$	1,844	$C (eV)$	0,00
q	1,650		

Tableau V-18 : Paramètres courte portée du modèle SMB- ΔQ pour la zirconne quadratique ($r_0^{Zr-O} = 2,204 \text{ \AA}$).

	<i>O</i>	<i>Zr</i>
χ_i^0 (eV)	7,543	0,000
J_i^0 (eV)	12,162	9,731
R_{eff} (Å) (modèle <i>SMB-ΔQ</i>)	0,593	0,719
Tableau V-19 : Paramètres QEq des espèces Zr et O		

V-8-2. Propriétés des structures cubique, quadratique et monoclinique de la zircon

Les propriétés de volume des trois polymorphes sont présentées dans le tableau (V-20) et les constantes élastiques des phases cubique et quadratique dans le tableau (V-21).

Les paramètres de maille, le paramètre interne, l'énergie de cohésion et le module de compressibilité de la phase quadratique sont très bien reproduits. Les constantes élastiques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, sauf C_{33} et C_{23} qui sont prédites à 26,8 % et 50 %, respectivement. Ce désaccord est provoqué par le mode d'ajustement des potentiels du modèle *SMB-ΔQ*, pour lequel nous avons donné un « poids » important à l'énergie de cohésion et au module de compressibilité, au détriment des constantes élastiques.

Cet ajustement conduit à une très bonne énergie de cohésion, ce que l'on n'a pas réussi à obtenir avec le modèle précédent (*SMB-Q*) [cf. tableau (IV-18)] malgré des charges ioniques nettement supérieures : $Q_{Zr} \approx 2,73$, par rapport à $Q_{Zr} \approx 2,30$ pour le présent ajustement. L'introduction du terme ΔQ dans le modèle semble donc déterminante pour la zircon. Les charges ioniques diminuent de la structure monoclinique à la structure quadratique puis à la structure cubique (notons que ceci était déjà le cas dans le modèle *SMB-Q*), en bon accord avec les tendances prédites par des calculs *ab initio* [60,61] et l'argument selon lequel la baisse d'ionicité favorise les structures de basse coordinence [60,68-70]. Les différences sont faibles, mais jouent ici un rôle important sur les énergies de cohésion des différentes phases, de par la corrélation des caractères ionique et covalent de la liaison *Zr-O*.

Par ailleurs, l'accord entre les propriétés structurales et élastiques des phases monoclinique et cubique (obtenues sans aucun ajustement) avec les données expérimentales

est très satisfaisant [tableaux (V-20) et (V-21)]. Le modèle *SMB- ΔQ* est donc bien adapté pour décrire la zirconne.

	<i>Exp</i>	<i>SMB-ΔQ</i>
ZrO₂ – Monoclinique		
<i>a</i> (Å)	5,151 ^a	5,057 (-1,82 %)
<i>b</i> (Å)	5,212	5,114 (-1,9 %)
<i>c</i> (Å)	5,317	5,217 (-1,9 %)
β (deg)	99,23	97,5 (-1,74 %)
<i>x</i> _{Zr}	0,2754	0,2728 (-0,94 %)
<i>y</i> _{Zr}	0,0395	0,0369 (-0,66 %)
<i>z</i> _{Zr}	0,2083	0,2057 (-1,24 %)
<i>x</i> _{O_I}	0,0700	0,0674 (-3,71 %)
<i>y</i> _{O_I}	0,3317	0,3291 (-0,78 %)
<i>z</i> _{O_I}	0,3447	0,3421 (-0,75 %)
<i>x</i> _{O_{II}}	0,4496	0,4470 (-0,57 %)
<i>y</i> _{O_{II}}	0,7569	0,7543 (-0,34 %)
<i>z</i> _{O_{II}}	0,4792	0,4766 (-0,54 %)
$Q_{Zr} e^- $	^{ab} 2,09-2,36 ^b	2,307
$E_{ZrO_2}^M - E_{ZrO_2}^C$ (eV/ ZrO ₂)	-0,120 ^c	-0,115
<i>B</i> (GPa)	187 ^d	166,4 (-11 %)
ZrO₂ – Quadratique		
<i>a = b</i> (Å)	5,050 ^a	5,049 (+0,29 %)
<i>c</i> (Å)	5,182	5,193 (-0,04 %)
δ_z	0,0570	0,0526 (-0,52 %)
$Q_{Zr} e^- $	^{ab} 2,01-2,05 ^b	2,294
$E_{ZrO_2}^T$ (eV/ ZrO ₂)	-22,9 ^f	-23,295 (1,72 %)
<i>B</i> (GPa)	190 ^e	179,6 (-6,55 %)
ZrO₂ – Cubique		
<i>a = b = c</i> (Å)	5,090 ^a	5,034 (-1,1 %)
$Q_{Zr} e^- $	^{ab} 1,91-1,97 ^b	2,291
$E_{ZrO_2}^T - E_{ZrO_2}^C$ (eV/ ZrO ₂)	-0,057 ^c	-0,003
<i>B</i> (GPa)	193,6 ^g	181,8 (-6,1 %)
(a) [58,59] ; (b) [60,61] ; (c) [62] ; (d) [63] ; (e) [64] ; (f) [65] ; (g) [66].		
Tableau V-20 : Propriétés de volume de la zirconne cubique, quadratique et monoclinique calculées avec le modèle SMB-ΔQ.		

	Cubique		Quadratique	
	Exp.[66]	SMB - ΔQ	Exp.[67]	SMB - ΔQ
C_{11} (GPa)	417	393,9 (-5,5 %)	327	358,8 (+9,7 %)
C_{33} (GPa)	-	-	264	334,8 (+26,8 %)
C_{44} (GPa)	47	60,5 (+28,7 %)	59	64,4 (+9,1 %)
C_{66} (GPa)	47	60,5 (+28,7 %)	64	64,1 (+0,1 %)
C_{12} (GPa)	82	75,6 (-7,8 %)	100	92,3 (-7,7 %)
C_{23} (GPa)	-	-	62	93,0 (+50 %)

Tableau V-21 : Constantes élastiques des phases cubique et quadratique de la zirconne.

Sur la figure (V-13), sont représentées les variations de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour les phases cubique, quadratique et monoclinique plus la phase rutile « parasite », non observée expérimentalement.

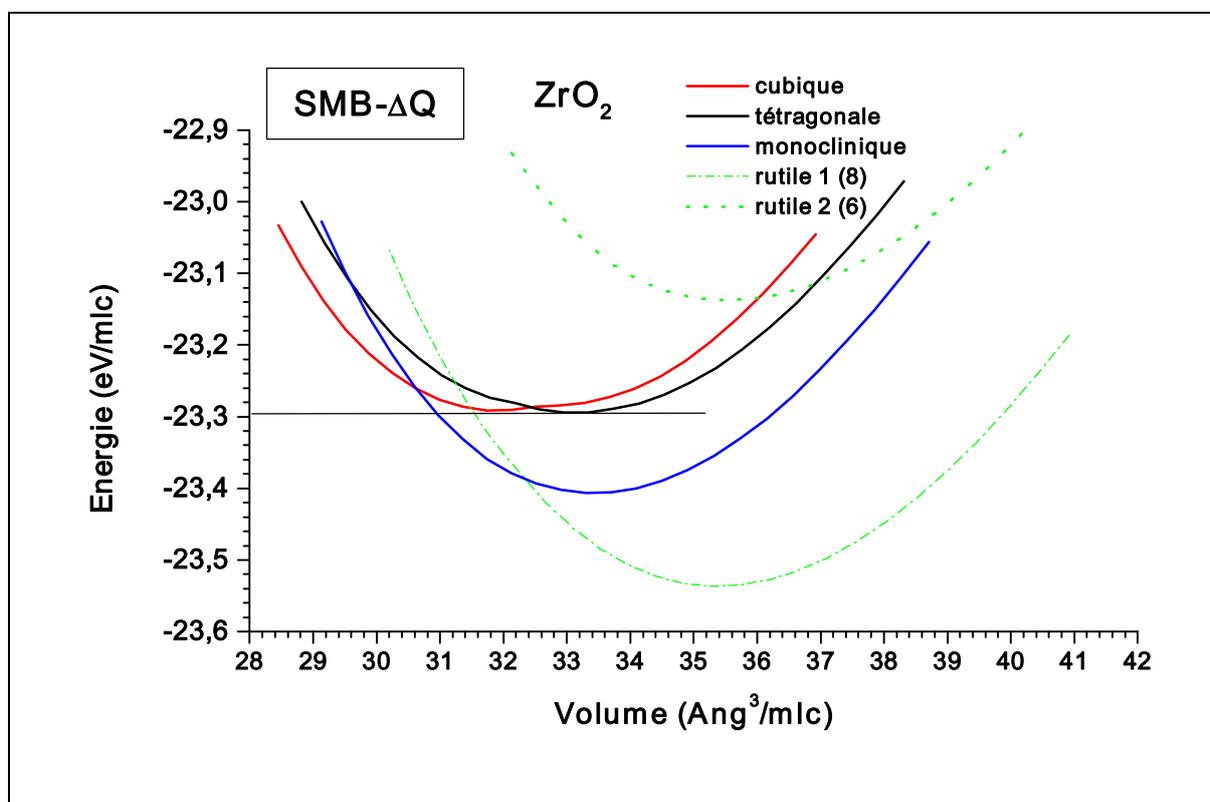


Figure V-13 : Energies des phases cubique, quadratique, monoclinique et rutile en fonction du volume, avec le modèle SMB-ΔQ.

La hiérarchie entre les trois phases naturelles de la zirconne est respectée. Toutefois, si la différence d'énergie séparant les phases monoclinique et cubique est du bon ordre de grandeur [tableau (V-20)], ce n'est pas le cas pour les deux phases quadratique et cubique, pour lesquelles cette différence est trop faible. Pourtant, il faut garder à l'esprit que les résultats que nous présentons ici, s'ils reflètent la bonne portabilité du modèle $SMB-\Delta Q$, ne sont pas complètement figés. Ils peuvent en effet être modifiés légèrement en introduisant de nouvelles grandeurs dans la procédure d'ajustement. Ainsi, il est envisageable d'ajuster en même temps les propriétés de plusieurs phases, et de mieux rendre compte des écarts entre les énergies de cohésion.

Une question plus préoccupante est la présence de la phase rutile, nettement plus stable que la phase monoclinique [rutile 1 sur la figure (V-10)]. Rappelons que cette phase a une coordinence 6, contre 7 pour la monoclinique et 8 pour la quadratique et la cubique. D'après les travaux de Pyper [71] et de Wilson et coll. [72] sur la cohésion des matériaux ionocovalents et le travail de Wilson et coll. [73] sur l'étude de la stabilité relative des différentes phases de la zirconne, l'énergie de courte portée pour un oxyde isolant peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes :

$$U^{CP}(R) = U^{réa}(Z, R) + U^{rec}(R),$$

où $U^{réa}(Z, R)$ est l'énergie de réarrangement nécessaire pour créer l'anion avec une densité de charge appropriée dans le cristal à la distance d'équilibre R et dans un environnement de coordinence Z , et $U^{rec}(R)$ représente l'énergie de recouvrement des densités de charges entre anions et cations proches voisins.

Le rôle du terme de réarrangement est important pour l'estimation de l'état énergétique de l'anion O^{2-} dans le cristal. En effet, l'ion O^{2-} , infiniment dilué dans son état gazeux libre, est instable par rapport à la décomposition $O^- + e^-$. Dans un environnement condensé, c'est le potentiel de Madelung qui stabilise l'addition d'un électron à l'ion O^- pour former l'anion O^{2-} . Par conséquent, l'état physique de l'anion (volume, polarisabilité) est très dépendant de son environnement spécifique, plus que les anions alcalins qui sont stables dans leur état libre. Le potentiel de confinement $U^{CP}(R)$ centré sur les anions contient le terme de répulsion traduisant le principe d'exclusion de Pauli entre cations et anions.

Les deux potentiels de réarrangement et de recouvrement servent à comprimer l'anion dans son milieu dense par rapport à son état libre [71-73]. Ainsi, dans les oxydes, ces énergies

de réarrangement et de recouvrement ne dépendent que de la coordinence de l'oxygène et de la distance d'équilibre entre anions et cations premiers voisins.

D'après ce concept, un ion se contracte lorsque sa coordinence augmente, ce qui a pour effet de réduire l'énergie de recouvrement d'une part, et d'augmenter l'énergie de réarrangement d'autre part. A l'inverse, pour les basses coordinences, le rayon ionique augmente et l'énergie de réarrangement décroît en engendrant un environnement plus répulsif autour de l'ion. Ainsi, l'état énergétique de la structure étudiée serait déterminé par l'équilibre entre les énergies de réarrangement et de recouvrement.

Dans le formalisme QEq, on dispose d'un paramètre (le rayon effectif de l'orbitale de Slater) qui décrit la taille de l'ion. Selon ce qui précède, le rayon effectif de l'oxygène doit augmenter quand la coordinence diminue. Nous avons testé cette hypothèse en calculant l'énergie de cohésion de la phase rutile ($Z_{Zr} = 6$) avec $R_{eff}(O) = 0,617 \text{ \AA}$, correspondant à sa valeur ajustée pour TiO_2 , au lieu de $R_{eff}(O) = 0,593 \text{ \AA}$, utilisée pour les polymorphes de la zirconne ($Z_{Zr} > 6$). Comme on peut le voir sur la figure (V-10) (rutile 2), l'augmentation du rayon effectif de l'anion d'oxygène a permis de déstabiliser la phase rutile devant toutes les structures de la zirconne. La valeur $R_{eff}(O) = 0,617 \text{ \AA}$ est évidemment arbitraire, puisqu'il n'y a pas de raison que le rayon de l'oxygène dans la structure rutile ZrO_2 soit le même que dans la structure rutile TiO_2 . De même, deux rayons effectifs différents devront être attribués aux deux types d'oxygène dans la zirconne monoclinique qui sont de coordinence différente ($Z_{O_I} = 3$ et $Z_{O_{II}} = 4$).

V-9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit, dans le potentiel d'interaction *métal-oxygène* de notre modèle empirique *SMB-Q*, un terme permettant de coupler les caractères ionique et covalent de la liaison. Ceci est tout-à-fait nouveau à notre connaissance. Ce terme est issu du modèle du réseau alterné, développé par Noguera et Goniakowski, par une méthode de liaisons fortes décrivant la structure électronique des oxydes isolants.

Parmi les exemples que nous avons traités dans ce chapitre, le grand apport de ce modèle concerne l'étude des défauts. Les énergies obtenues dans le cas de la lacune d'oxygène dans le rutile, que ce soit en volume ou en surface (110), sont en accord remarquable avec les calculs *ab initio*. Par ailleurs, d'autres avancées doivent être notées : une

meilleure description de la phase anatase, notamment la paramètre de maille c , mais surtout la possibilité d'atteindre la bonne valeur de l'énergie de cohésion pour la zirconne.

Plus généralement, le modèle *SMB- ΔQ* est plus proche de la réalité physique que ses prédécesseurs. Pour le moment, il est limité aux oxydes isolants, mais son extension à toutes formes d'oxydes est envisagée dans un avenir proche, ouvrant ainsi la voie à la simulation des systèmes hétérogènes comprenant plusieurs degrés d'oxydation d'un même métal avec un modèle cohérent.

Bibliographie du chapitre V

- [1] V. Rosato, M. Guillopé et B. Legrand, *Phil. Mag. A* **59**, 321 (1989)
- [2] L. Pauling, “*The Nature of the Chemical Bond*”, Cornell University Press, Ithaca, (1960)
- [3] J. C. Phillips, “*Bonds and Bands in Semiconductors*”, Academic, New York, (1973)
- [4] C. Noguera, “*Physique et Chimie des Surfaces d’Oxydes*”, éd. Eyrolles/CEA, Saclay (1995)
- [5] J. Goniakowski et C. Noguera, *Surf. Sci.* **319**, 81 et 68 (1994)
- [6] M. Bensoussan et M. Lanno, *J. Physique* **40**, 749 (1979)
- [7] C. J. Howard, R. J. Hill et B. E. Reichert, *Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Sci.* **B44**, 116 (1988)
- [8] C. J. Howard, T. M. Sabine et F. Dickson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **B 47**, 462 (1991)
- [9] D. G. Isaak, J. D. Cares, H. Cynn et E. Hake, *Phys. Chem. Miner.* **26**, 31 (1998)
- [10] B. S. Thomas, N. A. Marks et B. D. Begg, *Phys. Rev. B* **69**, 144122 (2004)
- [11] S. Ogata, H. Iyetomi, K. Tsuruta, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano et P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* **86**, 3036 (1999)
- [12] P. K. Shelling, N. Yu et J. W. Halley, *Phys. Rev. B* **58**, 1279 (1998)
- [13] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi et M. Causa, *Phys. Rev. B* **47**, 11717 (1993)
- [14] J. Muscat, N. M. Harrison et G. Thornton, *Phys. Rev. B* **59** 2320 (1999)
- [15] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., édité par D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 2002) Sec. 5
- [16] J. F. Marucco, “*Chimie des solides*”, EDP Sciences, France (2004)
- [17] F. Millot, M. G. Blanchin, R. Tétot, J. F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard et B. Touzelin, *Prog. Solid State Chem.* **17**, 263 (1987)
- [18] N. Capron et G. Boureau, *Int. J. Quantum Chem.* **99**, 677 (2003)
- [19] A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud et C. Minot, *Surf. Sci.*, **583** 107 (2005)
- [20] J. He, R. K. Behera, M. W. Finnis, X. Li, E. C. Dickey, S. R. Phillpot et S. B. Sinnott, *Acta Mater.* **55**, 4325 (2007)
- [21] V. Swamy, J. Muscat, J. D. Gale et N. M. Harrison, *Surf. Sci.* **504** 115 (2002)
- [22] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt et R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **49**, 16721 (1994)
- [23] S. J. Thompson et S. P. Lewis, *Phys. Rev. B* **73**, 073403 (2006)
- [24] S. P. Bates, G. Kresse et M. J. Gillan, *Surf. Sci.* **385**, 386 (1997)
- [25] K. J. Hameeuw, G. Cantele, D. Ninno, F. Trani et G. Iadonisi, *J. Chem. Phys.* **124**, 24708 (2006)
- [26] T. Bredow, L. Giordano, F. Cinquini et G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **70**, 35419 (2004)
- [27] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan et J. A. White, *Phys. Rev. B* **55**, 15919 (1997)
- [28] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan et M. C. Payne, *Surf. Sci.* **364**, 431 (1996)
- [29] J. Muscat et N. M. Harrison, *Surf. Sci.*, **446** 119 (2000)
- [30] R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montarini, G. Thornton et N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246102 (2005)
- [31] G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGarth, D. Norman, T. S. Turner et G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 495 (1997)
- [32] J. P. LaFemina, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **3** 297 (1994)
- [33] P. Reinhardt et B. A. Hess, *Phys. Rev. B* **50**, 12015 (1994)
- [34] J. Oviedo, M. A. San Miguel et J. F. Sanz, *J. Chem. Phys.*, **121**, 7427 (2004)

- [35] J. A. Rodriguez, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak et T. Jirsak, *Phys. Rev. B* **65**, 235414 (2002)
- [36] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak et A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **123** 9597 (2001)
- [37] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak et A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **124** 5242 (2002)
- [38] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2002)
- [39] U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud, M. Kuhn, G. Leonardelli, W. Hebenstreit, M. Schmid et P. Varga, *Surf. Sci.*, **411** 137 (1998)
- [40] E. L. D. Hebenstreit, W. Hebenstreit et U. Diebold, *Surf. Sci.*, **461** 87 (2000)
- [41] E. L. D. Hebenstreit, W. Hebenstreit et U. Diebold, *Surf. Sci.*, **470** 347 (2001)
- [42] X. Wu, A. Selloni, M. Lazzeri et S. K. Nayak, *Phys. Rev. B* **68**, 241402 (2003)
- [43] S. G. Wang, X. D. Wen, D. B. Cao, Y. W. Li, J. Wang et H. Jiao, *Surf. Sci.*, **577** 69
- [44] B. S. Thomas et N. A. Marks, *Phys. Rev. B* **76**, 167401 (2007)
- [45] A. Hallil, R. Tétot, F. Berthier, I. Braems et J. Creuze, *Phys. Rev. B* **76**, 167402 (2007)
- [46] M. Matsui et M. Akaogi, *Mol. Simulation* **6**, 239 (1991)
- [47] R. A. Robie et D. R. Waldbaum, *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1259**, 146 (1966)
- [48] *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R. C. West (CRC, Cleveland, 1986)
- [49] T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen et J. M. Recio, *Phys. Rev. B* **61**, 14414 (2000)
- [50] E. P. Meagher et G. A. Lager, *Can. Mineral.* **17**, 77 (1979)
- [51] T. Mitsuhashi et O. J. Kleppa, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 356 (1979)
- [52] W. Luo, S. F. Yang, Z. C. Wang, Y. Wang, R. Ahuja, B. Johansson, J. Liu et G. Zou, *Solid State Commun.* **133**, 49 (2005)
- [53] J. L. Margrave et B. D. Kybett, *Tech. Rept. AFMO-TR*, (1965) p. 65
- [54] A. Navrotsky et O. J. Kleppa, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 626 (1967)
- [55] C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.* **39**, 498 (1961)
- [56] M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sec. A* **33**, 924 (1977)
- [57] J. K. Burdett, T. Hughbanks, J. G. Miller, J. W. Richardson Jr. et J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987)
- [58] C. J. Howard, R. J. Hill et B. E. Reichert, *Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Sci.* **B44**, 116 (1988)
- [59] P. Aldebert et J-P. Traverse, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 34 (1985)
- [60] E. V. Stefanovich, A. L. Shluger et C. R. A. Catlow, *Phys. Rev. B* **49**, 11560 (1994)
- [61] F. Zandiehnam et R. A. Murray, *Physica B* **150**, 19 (1998)
- [62] R. J. Akermann, E. G. Rauh et C. A. Alexander, *High. Temp. Sci.* **7**, 304 (1975)
- [63] S. K. Chan, Y. Fang, J. Z. Liu, M. H. Grimsditch, M. V. Nevitt, M. W. Robertson et E. S. Zouboulis, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1742 (1991)
- [64] M. Fukuhara et I. Yamauchi, *J. Mater. Sci.* **28**, 4681 (1993)
- [65] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1978)
- [66] H. M. Kandil, J. D. Greiner et J. F. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 341 (1984)
- [67] E. H. Kisi et C. J. Howard, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1682 (1998)
- [68] J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.* **187**, 1007 (1969)
- [69] J. C. Phillips, *Phys. Today* **23** (2), 23 (1970)
- [70] A. Garcia et M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **47**, 4215 (1993) ; **47**, 4221 (1993)
- [71] N. C. Pyper, *Adv. Solid State Chem.* **2**, 223 (1991)
- [72] M. Wilson, P. A. Madden, N. C. Pyper et J. H. Harding, *J. Chem. Phys.* **104**, 8068 (1996)
- [73] M. Wilson, U. Schonberger et M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **54**, 9147 (1996)

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était de simuler, à l'aide de modèles empiriques, des matériaux hétérogènes, comprenant une surface d'oxyde (substrat) et/ou des interfaces métal/oxyde ou oxyde/oxyde. Les calculs ont été effectués à composition fixée, pour la plupart à très basse température (quelques K) et ne prennent en compte que les relaxations atomiques. Ces simulations devront être étendues à des températures et des pressions partielles d'oxygène variées (ensemble pseudo-grand-canonique). Etre en mesure d'effectuer des simulations réalistes sur de tels systèmes nécessite de disposer d'un modèle énergétique capable :

- D'une part, de bien décrire les défauts ponctuels, particulièrement les lacunes d'oxygène, qui jouent un rôle de premier plan sur les propriétés de surface, et notamment sur la réactivité.
- D'autre part, de rendre compte de la variation des charges ioniques au voisinage d'une hétérogénéité. Ainsi, en traversant l'interface (M/M_xO_y) entre un métal et un de ses oxydes, la charge, ou l'état de valence, d'un atome métallique doit évoluer, sur une certaine épaisseur, de zéro dans le métal pur, à sa charge ionique dans l'oxyde.

Nous nous sommes focalisés, pour cette étude, sur deux séries de polymorphes d'oxydes isolants, TiO_2 et ZrO_2 , objets de très nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Les résultats obtenus devraient être sans difficulté étendus à d'autres systèmes.

Deux types de modèles empiriques existants pouvaient être envisagés pour notre propos : les modèles ioniques et les modèles à transfert de charge. Une première étape a naturellement consisté à les explorer.

Le premier type de modèles ne répond évidemment pas au second critère énoncé plus haut, puisque les charges ioniques pour un composé donné sont fixes (mais pas nécessairement entières). Néanmoins, l'un de ces modèles (Matsui et Akaogi) est abondamment utilisé, y compris pour décrire des systèmes hétérogènes, avec l'argument suivant : les faibles écarts (quelques %), estimés par des méthodes *ab initio*, entre les charges ioniques en volume et en surface dans les oxydes, peuvent être négligés, et ne justifient pas la mise en oeuvre de modèles plus sophistiqués. Nous avons montré dans ce travail que cet argumentaire ne tient pas, et que seule l'extrême simplicité des modèles ioniques en justifie l'emploi. De plus, l'utilisation de charges fixes limite la transférabilité des potentiels entre les

oxydes d'un même métal, que ce soit de stœchiométries différentes, ou qu'il s'agisse de polymorphes de même stœchiométrie. Par exemple dans le cas de la zircone, on peut prédire une variation des charges en fonction de la coordinence des phases.

Ces modèles ont par ailleurs un inconvénient majeur intrinsèque, découlant du caractère ponctuel des ions et du non écrantage de la loi de Coulomb entre proches voisins. Il s'ensuit que, même pour les modèles à charges partielles, la cohésion d'un cristal quel qu'il soit n'est assurée que par les forces électrostatiques, ce qui est contraire au résultat de la décomposition de l'énergie de cohésion des solides iono-covalents obtenue par des méthodes de structure électronique, qui montre l'existence d'une vraie compétition entre effets électrostatiques et covalents. Les potentiels à courte portée sont donc répulsifs et ne reflètent que le principe d'exclusion. Pour les oxydes, on observe qu'un tel modèle ne peut conduire à la fois à de bonnes propriétés de structure et à une bonne énergie de cohésion et, en général, les premières sont favorisées dans l'ajustement des potentiels. Ceci a des répercussions sur les énergies de défauts. Ainsi, le modèle de Matsui et Akaogi donne pour TiO_2 une énergie de cohésion sous estimée de 19 % en valeur absolue, une énergie de formation de la lacune d'oxygène surestimée de 39 %, et des énergies de surfaces beaucoup trop importantes. Le caractère de paire des interactions cohésives électrostatiques est probablement responsable de cet état de fait. Nous avons en effet conclu, au cours de ce travail, que l'utilisation d'un potentiel à N -corps pour décrire la liaison *métal*–*oxygène* était indispensable.

Les modèles à transfert de charges, quant à eux, reposent sur le principe de l'égalité de l'électronégativité, qui trouve sa source dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et dont l'utilisation en simulation a été initiée par Rappé et Goddard en 1991. Les charges ioniques s'adaptent automatiquement à leur environnement structural, ce qui est un atout évident pour l'étude de systèmes hétérogènes. Toutefois, cela ne résout pas la question posée par la divergence de la loi de Coulomb aux petites distances. Une façon élégante d'y répondre est de considérer, non plus des ions ponctuels, mais des distributions de charges, décrites de façon approchée par des orbitales sphériques de Slater. Les interactions coulombiennes sont alors écrantées par le recouvrement de ces nuages électroniques. La distribution de charges considérée par Rappé et Goddard est continue, tandis que Streitiz et Mintmire en 1994, proposent une distribution discontinue avec une charge centrale, incluant les électrons de coeur, entouré d'un nuage constitué des électrons de valence. Nous n'avons utilisé que la première forme, plus simple dans la mesure où elle comporte un paramètre

inconnu de moins (la charge du cœur). Avec ce formalisme, l'énergie électrostatique ne représente plus que la moitié de l'énergie de cohésion du solide environ et, en conséquence, les potentiels courte portée associés vont participer à la cohésion, ce qui est conforme à la réalité physique.

Lorsque nous avons débuté ce travail, deux modèles à transfert de charges étaient utilisés pour l'étude des oxydes, de leurs surfaces et interfaces :

- Un modèle couplant le formalisme d'équilibre de charge (QEq) de Rappé et Goddard et des potentiels de paire de Morse pour la courte portée, nommé $MS-Q$ (Morse-Strech-QEq).
- Deux types de modèles basés sur la formulation QEq de Streitz et Mintmire, incluant soit des potentiels de paire de type Rydberg, soit des potentiels EAM (embedded-atom method) à N -corps. Le premier, au dire des auteurs eux-mêmes, ne constituait qu'une première étape vers le second.

Le modèle $MS-Q$ ayant été abondamment utilisé pour l'étude des polymorphes de TiO_2 et des surfaces du rutile, a retenu particulièrement notre attention et une grande partie de notre travail a consisté à apporter des améliorations à ce modèle qui comporte d'importantes faiblesses concernant le traitement des défauts. Ceci a été fait au fur et à mesure dans plusieurs directions :

- Les paramètres QEq (électronégativité, répulsion self-Coulombienne, rayon ionique effectif pour chaque type d'atome) ont été réajustés, ce qui a permis d'obtenir des charges ioniques voisines des charges de Mulliken, plus conformes à la réalité que celles, beaucoup trop faibles, proposées dans les travaux originaux.
- Les potentiels à courte portée ont été modifiés selon les critères suivants :
 - 1) Les interactions *cation-cation* sont négligées dans le cas des oxydes isolants pour lesquels le degré d'oxydation du métal est maximal et la bande de conduction est vide. De telles interactions doivent naturellement être introduites lorsque le degré d'oxydation du cation diminue.
 - 2) Le potentiel de Morse pour l'interaction *oxygène-oxygène* est remplacé par un potentiel de Buckingham. En effet, le potentiel de Morse introduit une importante composante attractive à moyenne distance entre oxygènes qui n'a pas de sens physique.

3) Ainsi remanié, le modèle (rebaptisé *MB-Q*) décrit bien les propriétés de volume du rutile y compris, ce qui est nouveau, l'énergie de cohésion. En revanche l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène est beaucoup trop faible. Ceci est lié au caractère additif du potentiel de paire de Morse utilisé pour l'interaction *titane-oxygène*. Cet effet est bien connu dans les métaux. Ce dernier a donc été remplacé par un potentiel à *N*-corps sous la forme d'une fonctionnelle Second-Moment de la théorie des liaisons fortes. En conséquence, l'énergie de formation de la lacune d'oxygène a été multipliée par un facteur 3,5, pour donner une valeur compatible avec les résultats expérimentaux, bien qu'encore sous estimée d'environ $2 eV$.

Les différents remaniements du modèle initial *MS-Q* ont donné naissance au modèle *SMB-Q* (Second-Moment-Buckingham-QEq). Celui-ci a été appliqué avec succès à l'étude des surfaces du rutile (énergies et relaxations atomiques) et à l'étude des premiers stades de dépôt de *Ti/TiO₂(110)*. Sa transférabilité aux deux autres polymorphes naturels de *TiO₂*, l'anatase et la brookite, ainsi qu'aux trois structures de la zirconne stables à pression ordinaire (monoclinique, quadratique et cubique) a été testée de manière satisfaisante.

Les résultats nouveaux obtenus avec le modèle *SMB-Q*, particulièrement sur les défauts, montrent qu'une étape a été franchie vers une description réaliste des oxydes isolants, par rapport aux autres modèles existants.

Toutefois, une des limitations inhérente à ce type de modèle se situe dans le mode de traitement de la liaison *métal-oxygène*. En effet, le caractère ionique et le caractère covalent de cette liaison sont traités de manière totalement déconnectée, traduisant mal la délocalisation des électrons entre les ions oxygène et les cations.

Le modèle, en liaisons fortes, du réseau alterné, développé par Noguéra et Goniakowski pour les oxydes isolants, nous a permis de progresser vers une solution de ce problème, ce qui est nouveau dans le domaine des modèles empiriques. Selon ce formalisme, la fonctionnelle de Second-Moment décrivant l'interaction *métal-oxygène* comporte un terme (ΔQ) mesurant le degré d'ionicité de la liaison, fonction du transfert de charge entre l'oxygène et le cation. Les caractères ionique et covalent de la liaison sont ainsi couplés au travers des équations d'équilibre QEq déterminant les charges ioniques. L'impact est assez fort, puisque celles-ci sont diminuées d'environ 30 % par rapport à la situation précédente. Cela n'altère en rien le bon comportement du modèle concernant les propriétés de volume et de surface du

rutile et la transférabilité aux autres polymorphes naturels du dioxyde de titane et aux différentes phases de la zirconne, qui demeurent tout à fait satisfaisantes. Le grand succès de ce nouveau modèle ($SMB-\Delta Q$) concerne tout d'abord la lacune d'oxygène en volume du rutile, dont l'énergie de formation devient en très bon accord avec la valeur expérimentale et les calculs *ab initio*. Le gain en énergie de formation ($1,7 \text{ eV}$) provient du fait que le transfert de charge lors de la création de la lacune entraîne une perte de covalence des liaisons $Ti-O$ voisines, phénomène qui n'était pas pris en compte auparavant. Ce succès s'est confirmé lors de l'étude des lacunes d'oxygène en surface (110) du rutile pour lesquelles les énergies de formation calculées se comparent très bien avec les calculs *ab initio*. Ainsi, le modèle $SMB-\Delta Q$, bien que limité en toute rigueur, à travers le terme ΔQ , aux oxydes isolants est apte à décrire un écart à la stœchiométrie local. Son adaptation à toute forme d'oxyde, semi-conducteur ou semi-métallique, fait partie des perspectives à court terme et devrait déboucher sur un modèle vraiment performant pour la simulation de structures hétérogènes composées de matériaux différents.

Les perspectives ouvertes par ce travail, c'est-à-dire la simulation de systèmes complexes de grandes tailles à l'échelle atomique, passent par quelques étapes nécessaires à l'amélioration (ou l'extension) de notre modèle $SMB-\Delta Q$, dans les directions suivantes :

- Le terme ΔQ , couplant les caractères ionique et covalent de la liaison *métal-oxygène*, doit être généralisé, en le paramétrant, à tous les degrés d'oxydation du métal.
- Les interactions *métal-métal*, de façon équivalente, doivent être automatiquement adaptées à la charge du ou des cations et pouvoir évoluer continûment de leur valeur dans le métal pur, à zéro dans l'oxyde isolant. Cela peut se faire en dérivant une forme analytique en fonction de la charge, des deux paramètres énergétiques A et ξ de la fonctionnelle Second-Moment (ou EAM) utilisée pour décrire cette interaction dans le métal pur.
- Le rayon effectif de l'oxygène doit être une fonction de sa coordinence. Cela revêt une importance capitale pour la stabilité relative des différentes phases de la zirconne par exemple, et pour s'affranchir de la présence de phases parasites de coordinence inférieure. Certaines propriétés de surface, le transfert de charge notamment, devraient être aussi sensible à cet effet.



Annexes

A-I. Présentation de notre code de calcul SMASH

A-I-1. Généralités

Tous les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus avec un code Monte Carlo (en Fortran) que nous avons développé au laboratoire. L'acronyme **SMASH** signifie « Simulation des **MA**tériaux de **Str**uctures **H**étérogènes ».

Dans ce code sont implantés diverses méthodes pour le calcul de l'énergie électrostatique entre ions :

- Sommation d'Ewald [Annexe (A-II)],
- Neutralisation de charges [Annexe (A-III)],
- Shell Model [Annexe (A-IV)],
- Algorithme QEq de Rappé et Goddard [1] (*cf* Chapitre III).

Les potentiels à courte portée suivants sont disponibles pour le moment :

- Buckingham,
- Morse,
- Second-Moment.

Pour décrire le matériau à simuler, plusieurs mots-clés permettent de choisir :

- La forme de la boîte de simulation : volume (conditions aux limites périodiques (CLP) dans les 3 directions), surface, dépôt, tranche (slab), slab périodique...,
- La maille : cubique, tétragonale, rutil, monoclinique, orthorhombique, rhomboédrique...,
- La structure selon la direction cristallographique que l'on choisit d'aligner sur l'axe z, par exemple : cfc_100, anatase_001, rutil_110...

A-I-2. Construction de la boîte de simulation

A-I-2-1. Généralités

La boîte est construite plan par plan, chaque « plan » rassemblant les sites identiques cristallographiquement, en présence d'une surface libre, ce qui permet d'étudier les relaxations de chaque type de sites indépendamment. Chaque site est donc repéré par deux indices, le premier étant le numéro du plan et le second le numéro du site dans le plan.

La boîte est ensuite divisée en cellules parallélépipédiques identiques, chaque dimension d'une cellule dans les trois directions étant au moins égale au rayon de coupure

maximum des interactions interatomiques (entre 9 et 12 Å) [2]. Ainsi, un atome i n'interagit qu'avec des atomes nécessairement localisés dans sa propre cellule ou dans une cellule plus proche voisine. Cela permet de gagner un temps de calcul important pour des grands systèmes.

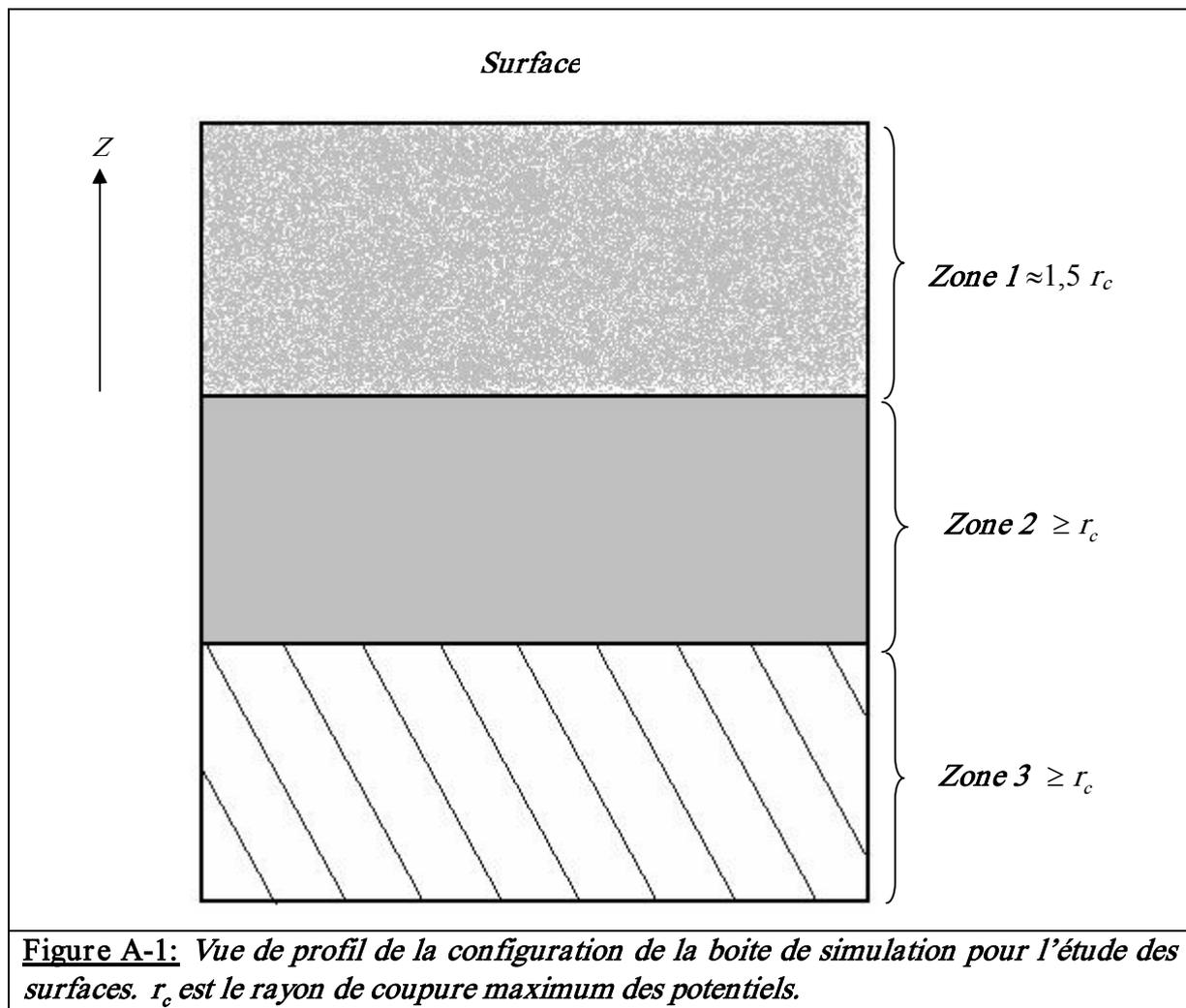
A-I-2-2. Etude des surfaces et interfaces

Dans la plupart des travaux sur les surfaces, les boîtes de simulation sont constituées d'une tranche de matière (slab) accolée à une tranche de vide, soumises aux CLP dans les trois directions. Cette construction permet de mettre en œuvre la technique de la sommation d'Ewald [3] pour calculer les interactions électrostatiques. On a donc en réalité deux surfaces et l'on doit prendre soin de choisir des épaisseurs suffisantes pour que les deux surfaces n'interagissent pas entre elles. Une alternative, peu employée, est d'utiliser la méthode de Parry [4], équivalent de la sommation d'Ewald, à deux dimensions. Pour notre part, nous calculons l'énergie électrostatique à l'aide de la méthode de neutralisation de charges de Wolf et coll. [5], qui permet d'éliminer les calculs dans l'espace réciproque et de traiter n'importe quel système non périodique.

Afin d'optimiser au mieux le temps de calcul, nous procédons comme suit. La boîte de simulation, contenant la structure avec ses paramètres d'équilibre en volume, est divisée en 3 zones parallèles au plan de surface, comme représenté sur la figure (A-1). La première zone (en gris pointillé) contient les atomes sur lesquels vont être effectuées les relaxations Monte Carlo. Son épaisseur est voisine de $1,5 r_c$, ce qui assure que tous les effets de surface sont pris en compte. La deuxième (en gris uni) est une zone de volume, d'épaisseur supérieure ou égale à r_c , nécessaire pour calculer l'énergie de la zone 1. L'énergie de la boîte est la somme des énergies des zones 1 et 2. La troisième zone (rayée) est une zone tampon indispensable au calcul de l'énergie de la zone 2.

Dans le cas d'une interface enterrée (deux composés superposés par exemple), on procédera de même, avec six zones, 3 de chaque côté de l'interface.

Pour les dépôts minces, quelques plans vides au dessus de la surface sont réservés. Ils appartiennent à la zone 1.



A-I-3. Tabulation des potentiels et rayons de coupure

Tous les potentiels, à part le terme de l'espace réciproque de la sommation d'Ewald [cf. annexe (A-II)], sont tabulés en fonction de la distance séparant deux atomes, r_{ij} , jusqu'à un rayon de coupure, r_c . Plus exactement, le carré de la distance étant plus rapide à calculer, la tabulation est effectuée en fonction de r_{ij}^2 jusqu'à r_c^2 . Le pas de la tabulation est choisi de façon à être très inférieur au déplacement maximum autorisé pour un ion (cf. paragraphe suivant) et est de l'ordre de $0,001 \text{ \AA}$. Entre deux éléments du tableau, on interpole linéairement [2 (p.144)].

Le cas du potentiel Second-Moment est un peu particulier : nous utilisons deux rayons de coupure, r_{c1}^{SM} et r_{c2}^{SM} . Jusqu'à r_{c1}^{SM} , qui correspond à la distance 2^e ou 3^e voisins, selon les cas, le potentiel est décrit par la forme analytique [éq. (IV-6)]. De r_{c1}^{SM} à r_{c2}^{SM} , distance pour

laquelle il s'annule, le potentiel est représenté par un polynôme d'ordre 4 qui assure sa continuité en r_{cl}^{SM} .

Les rayons de coupure utilisés dans cette étude sont :

- Pour TiO_2 :

$$r_c = 12,2 \text{ \AA} \quad r_{cl}^{SM} = 3,6 \text{ \AA} \text{ (2}^e \text{ voisins)} \quad r_{c2}^{SM} = 6 \text{ \AA} \text{ (> 6}^e \text{ voisins)}$$

- Pour ZrO_2 :

$$r_c = 9,2 \text{ \AA} \quad r_{cl}^{SM} = 5,1 \text{ \AA} \quad r_{c2}^{SM} = 8,2 \text{ \AA}$$

Les trois structures de la zircone étudiées étant différentes, il a fallu adapter les rayons de coupure de façon à traiter un nombre de voisins égal (ou presque) pour chacune de ces structures.

A-I-4. Algorithme de Monte Carlo pour les relaxations atomiques

Nous ne décrivons pas ici en détail la méthode de Monte Carlo, à laquelle un grand nombre d'ouvrages ont été consacrés et auxquels nous renvoyons le lecteur (voir par exemple [2] et les références internes). Nous allons simplement donner les indications nécessaires à la mise en œuvre des méthodes que nous avons employées. Afin de se déplacer dans l'espace des configurations, représentées par la position des N ions du système étudié à un instant donné, nous avons utilisé l'algorithme classique de Métropolis [6]. La probabilité de transition entre une configuration i et une configuration j est donnée par :

$$a_{ij} = \min[1, \exp(-\beta \Delta\Phi_{ij})],$$

où $\Delta\Phi_{ij}$ est la variation d'énergie entre les deux configurations et $\beta = 1/RT$ (R est la constante des gaz parfait et T la température en kelvin). Deux possibilités de mouvements atomiques sont possibles :

- Le déplacement aléatoire d'un atome par rapport à sa position précédente. Le déplacement maximum que l'on autorise dans une des directions de l'espace étant $damx$, on tire un nombre aléatoire $Rand$ entre 0 et 1 et le déplacement proposé de l'atome dans cette direction sera :

$$dx = damx(2Rand - 1).$$

$damx$ dépend de la température et est de l'ordre de grandeur du déplacement quadratique moyen à T . Dans nos calculs à 2K, $damx \approx 0,01 \text{ \AA}$ et est ajusté en fonction du taux de déplacements acceptés, pour que celui-ci se situe vers 50 %.

Au cours du déplacement, $\Delta\Phi_{ij} = \Delta E_d$, où ΔE_d est la variation d'énergie d'interaction dans le système.

- Le déplacement collectif de tous les atomes en opérant une homothétie du réseau (variation de volume total), ce qui correspond à :

$$\Delta\Phi_{ij} = -NRT \ln\left(\frac{V_j}{V_i}\right) + \Delta E_v + P\Delta V,$$

où $V_{(i,j)}$ est le volume du système dans la configuration (i,j) , ΔE_v est la variation d'énergie due au changement de volume ΔV et P la pression totale extérieure.

A-II. Méthode de la sommation d'Ewald

Considérons un système constitué de N ions positifs et négatifs localisés dans une boîte de simulation de volume L^3 , soumise à des CLP. L'énergie coulombienne totale, comprenant les interactions avec les n boîtes images de la boîte de simulation s'écrit :

$$E_{Total}^{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_n \frac{q_i \cdot q_j}{r_{i,jn}}, \quad (\text{A-1})$$

avec $j \neq i$ dans le cas où $n=0$. Cette série converge très lentement. Une des méthodes les plus utilisées en simulation, et les plus fiables, pour évaluer cette énergie est la sommation d'Ewald [2,7,8]. La série (A-1) est remplacée par deux séries, l'une converge rapidement dans l'espace réel et l'autre converge rapidement dans l'espace réciproque. L'équation (A-1) se réécrit sous la forme :

$$E_{Total}^{Coul} = E_1^{Coul} + E_2^{Coul} + E_3^{Coul}, \quad (\text{A-2})$$

avec

$$E_1^{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_n q_i \cdot q_j \frac{\text{erfc}(\alpha \cdot r_{i,jn})}{r_{i,jn}}, \quad (\text{A-3})$$

$$E_2^{Coul} = -\sum_{i=1}^N q_i^2 \alpha \pi^{-1/2}, \quad (\text{A-4})$$

$$E_3^{Coul} = \frac{1}{2\pi L} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{k} \neq 0} q_i \cdot q_j \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2 |\vec{k}|^2}{\alpha^2 L^2}\right)}{|\vec{k}|^2} \cos\left(\frac{2\pi}{L} \vec{k} \cdot \vec{r}_{i,jn}\right). \quad (\text{A-5})$$

Dans la première somme (A-3), dans l'espace directe, $j \neq i$ dans le cas où $n=0$, erfc est la fonction complémentaire de la fonction erreur. La seconde somme (A-4) est un terme de self-énergie. Dans l'expression (A-5), \vec{k} est un vecteur du réseau réciproque dont les composantes sont entières. Le paramètre α , apparaissant dans les trois expressions gouverne la convergence des deux séries (A-3) et (A-5). Pour une valeur de α bien choisie, la

convergence est assurée dans un rayon $r_c \leq \frac{L}{2}$. L'équation (A-3) peut alors s'écrire pour tout

$r_{i,j} \leq r_c$:

$$E_1^{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i \cdot q_j \frac{erfc(\alpha \cdot r_{i,j})}{r_{i,j}}. \quad (A-6)$$

Dans le code de calcul, le terme $\frac{erfc(\alpha \cdot r_{i,j})}{r_{i,j}}$ est tabulé en fonction de $r_{i,j}^2$.

La série E_3^{Coul} peut se réécrire :

$$E_3^{Coul} = \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{A(\vec{k})}{2\pi L} \left\{ \left[\sum_{i=1}^N q_i \cos\left(\frac{2\pi}{L} \vec{k} \cdot \vec{r}_i\right) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^N q_i \sin\left(\frac{2\pi}{L} \vec{k} \cdot \vec{r}_i\right) \right]^2 \right\}, \quad (A-7)$$

ce qui permet de diviser le temps de calcul par N . Dans le code de calcul, le terme :

$$\frac{A(\vec{k})}{2\pi L} = \exp\left(-\frac{\pi^2 |\vec{k}|^2}{\alpha^2 L^2}\right)$$

est tabulé en fonction du numéro du vecteur \vec{k} du réseau réciproque. Le nombre de vecteurs k à prendre en compte dépend de la valeur de αL , qui est le paramètre pertinent, indépendant de la dimension de la boîte, et de la nature du système. Dans les calculs que nous avons effectués, typiquement, $\alpha L \approx 0,30$ et le nombre de vecteurs \vec{k} est de l'ordre de 300. Il est absolument indispensable de faire des tests pour chaque problème abordé.

A-III. Méthode de neutralisation de charges

A-III-1. Formulation

Cette méthode, due à Wolf et coll. [5], permet d'assurer la convergence de la somme :

$$E_{Coul} = \frac{N}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{A-8})$$

pour un certain rayon de coupure, $r_{ij} < r_c$. Les auteurs montrent que cela est possible du moment que la sphère de rayon r_c est neutre, ce qui n'est pas le cas en général. Ils font l'hypothèse que l'excès de charge Δq_i se situe sur la surface de la sphère de rayon r_c , ce qui conduit à un terme correctif pour l'énergie, $\frac{q_i \cdot \Delta q_i}{r_c}$, par atome.

On montre facilement que retrancher ce terme à l'expression (A-8), ce qui conduit à une très bonne valeur de l'énergie de Madelung, revient à décaler le potentiel coulombien de la façon suivante :

$$E_{Coul}(r_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left[\frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} - \frac{q_i \cdot q_j}{r_c} \right]_{r_{ij} < r_c} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{r_c}. \quad (\text{A-9})$$

Comme pour le traitement de la sommation d'Ewald, on peut lisser cette expression, qui oscille en fonction de r_c , en la multipliant par $(\text{erfc}(r_{ij}) + \text{erf}(r_{ij}) = 1)$.

Après avoir rajouté et retranché le terme de self-énergie (A-4) :

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow 0} q_i^2 \cdot \frac{\text{erf}(\alpha \cdot r_{ij})}{r_{ij}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} q_i^2,$$

on obtient un terme dans l'espace réciproque qui est négligeable. Il reste :

$$E_{Coul}(r_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} q_i \cdot q_j \left[\frac{\text{erfc}(\alpha \cdot r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha \cdot r_c)}{r_c} \right] - \left(\frac{\text{erfc}(\alpha \cdot r_c)}{2 r_c} + \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (\text{A-10})$$

Les deux termes de droite sont équivalents aux termes (A-6) et (A-4) de la sommation d'Ewald (annexe précédente) décalés du terme de neutralisation de charges.

Cette méthode de neutralisation de charges comporte les avantages suivant, par rapport à la sommation d'Ewald :

- On est dispensé du calcul du terme réciproque,
- Le rayon de coupure peut être réduit en dessous de $\frac{L}{2}$, ce qui offre un gain de temps de calcul important pour les grands systèmes,
- Les conditions aux limites périodiques ne sont plus nécessaires, ce qui est idéal pour l'étude des surfaces et interfaces.

A-III-2. Calcul du potentiel de Coulomb J_{ij} dans le formalisme QEq avec la méthode de neutralisation de charges

Les intégrales de Coulomb entre orbitales de Slater sont calculées à l'aide des sous-programmes adéquats du code GULP (General Utility Lattice Program) [9]. On obtient ainsi pour une paire d'atomes, l'interaction coulombienne J_{ij} représentée sur la figure (A-2).

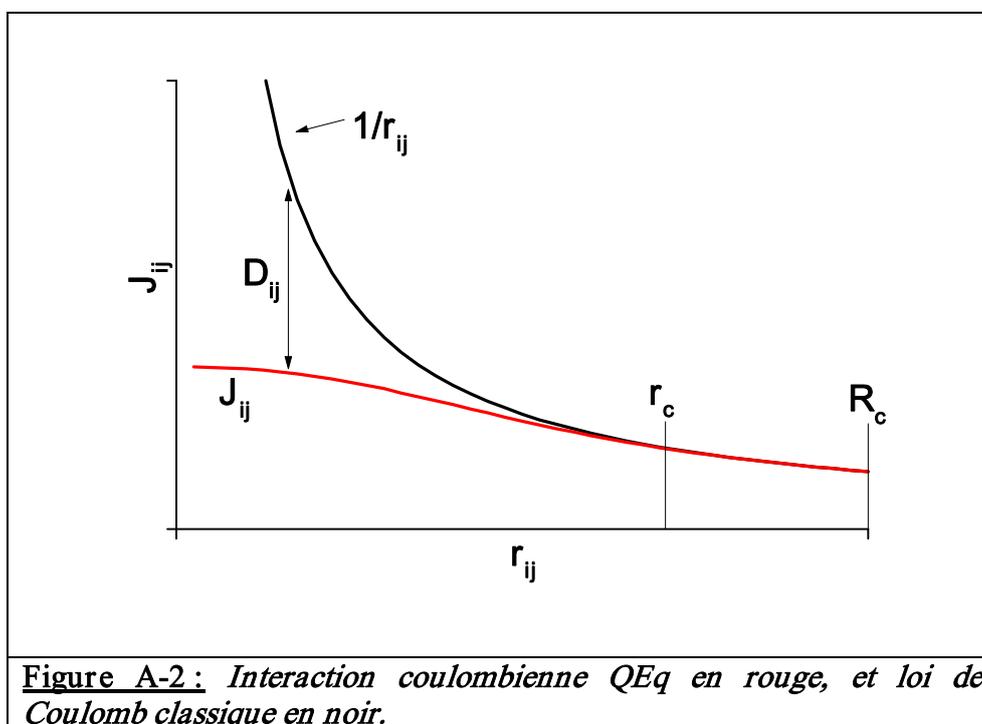


Figure A-2: Interaction coulombienne QEq en rouge, et loi de Coulomb classique en noir.

A partir du rayon de coupure r_c ($\approx 5 \text{ \AA}$), J_{ij} suit la loi classique en $1/r$. R_c est le rayon de coupure des interactions de paires dans nos calculs. Pour des raisons de commodité, posons [cf. figure (A-2)] :

$$J_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} - D_{ij}. \quad (\text{A-11})$$

D_{ij} est positif et tend vers 0 à r_c . Dans le formalisme QEq, l'énergie électrostatique totale d'un système à N particules s'exprime par (cf. éq. (III-6)) :

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \cdot J_{ij} + \sum_i^N (E_i^0 + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} q_i^2 J_{ii}^0), \quad (\text{A-12})$$

ou encore, en incluant l'expression (A-11) :

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}} \right) + \sum_i^N (E_i^0 + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} q_i^2 J_{ii}^0). \quad (\text{A-13})$$

Le premier terme dans la double somme peut être traité, soit avec la sommation d'Ewald, soit avec la méthode de neutralisation de charges. Dans ce dernier cas, que l'on a le plus souvent utilisé, on obtient (cf. paragraphe précédent), pour $r_{ij} < R_c$:

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left[q_i q_j \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} - D_{ij} \right) \right] + \sum_i^N \left(- \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}} + \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{2 R_c} \right) q_i^2 + E_i^0 + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} q_i^2 J_{ii}^0 \right). \quad (\text{A-14})$$

Le terme $\left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} \right)$ est tabulé en fonction r_{ij}^2 . Dans le code, on note ce potentiel $potqn(r_{ij})$. Puis, le potentiel QEq ($potqn(r_{ij}) - D_{ij}(i, j, r_{ij})$) est tabulé en fonction de la nature des espèces formant la paire i et j , et de r_{ij} sous la forme : $potqeq(i, j, r_{ij})$.

Reprenons l'expression (A-14), en posant $V_{self} = - \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2}} + \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{2 R_c} \right)$:

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N [q_i q_j \cdot potqeq(i, j, r_{ij})] + \sum_i^N [(E_{self}^{Elec} + \frac{1}{2} J_{ii}^0) q_i^2 + E_i^0 + \chi_i^0 q_i] \quad (\text{A-15})$$

La recherche des charges q_i par minimisation de l'énergie électrostatique conduit au potentiel chimique de charge :

$$\begin{cases} \chi_i = \frac{\partial E_{Coul}}{\partial q_i} = \sum_{j \neq i}^N q_j \cdot \text{pot}qeq(i, j, r_{ij}) + (2 V_{self}^e + J_{ii}^0) q_i + \chi_i^0 \\ r_{ij} < R_c \end{cases} \quad (\text{A-16})$$

A-IV. Modèle de la coquille (Shell Model)

Le Shell Model, ou modèle de la coquille, a été élaboré par Dick et Overhauser [10] pour prendre en compte la polarisation des ions, et a été beaucoup utilisé au sein des modèles ioniques classiques de Born. Dans ce modèle, le nuage électronique caractérisant la valence de chaque ion est considéré comme une coquille (*shell*) de masse nulle et de charge $Y|e|$. Le noyau et les couches électroniques internes sont rassemblés dans un cœur (*core*), de masse non nulle et de charge $X|e|$. Le cœur et la coquille sont couplés harmoniquement par une constante de raideur K . La charge totale de l'ensemble est égale à la charge de l'ion, $Q_i = Y_i + X_i$. Dans cette approche, la coquille et le cœur sont traités comme des charges ponctuelles, et un déplacement relatif entre les deux donne naissance à un dipôle associé à chaque ion. Les interactions à courtes portées ne se manifestent qu'entre *shells*.

Si l'on définit la distance r_i comme étant la distance qui sépare le cœur et la coquille d'un même ion i , l'énergie de polarisation de l'ion s'écrit :

$$\Phi_{pol}(r_i) = \frac{1}{2} Kr_i^2. \quad (\text{A-17})$$

Le moment dipolaire induit vaut :

$$\Sigma Y_i^2 e^2 / K, \quad (\text{A-18})$$

où Σ représente le champ électrique créé par les ions environnants.

La polarisabilité de l'ion i est :

$$\alpha_i = Y_i^2 e^2 / K. \quad (\text{A-19})$$

Comme les cations sont moins volumineux que les anions, leur polarisabilité est plus faible et souvent négligeable.

La valeur de la constante diélectrique optique ϵ_∞ peut se déduire grâce à la relation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi\alpha_i}{3}. \quad (\text{A-20})$$

Ce modèle a donné lieu à plusieurs améliorations : le modèle de recouvrement (overlap shell model), le modèle de la coquille déformable, le modèle de la coquille respirante et le double modèle de la coquille [11].

A-V. Energie de surface

L'énergie de surface, E_{surf} , est la quantité d'énergie par unité d'aire nécessaire à la création d'une surface. La tension de surface, T_{surf} , est l'énergie par molécule. On a donc la relation :

$$E_{surf}(J.m^{-2}) = T_{surf}(J) \times \frac{N_{mlc}^{surf}}{A(m^2)}. \quad (A-21)$$

N_{mlc}^{surf} est le nombre de molécules en surface et A est l'aire ($A = L_X \times L_Y$), où L_X et L_Y sont les dimensions de la surface sur les directions X et Y . L'énergie de la boîte contenant une surface est :

$$E_{boite}^{surf} = N_{mlc}^{boite} \times E_{mlc}^{bulk} + N_{mlc}^{surf} \times T_{surf},$$

où E_{mlc}^{bulk} est l'énergie en volume par molécule. On obtient :

$$T_{surf} = \frac{E_{boite}^{surf} - N_{mlc}^{boite} \times E_{mlc}^{bulk}}{N_{mlc}^{surf}}. \quad (A-22)$$

En remplaçant T_{surf} dans l'équation (A-21), on obtient :

$$E_{surf} = \frac{E_{boite}^{surf} - N_{mlc}^{boite} \times E_{mlc}^{bulk}}{L_X \times L_Y}. \quad (A-23)$$

Les énergies de la boîte étant en eV et les longueurs en Å , l'énergie de surface en $J.m^{-2}$ est :

$$E_{surf}(J.m^{-2}) = \frac{E_{boite}^{surf} - N_{mlc}^{boite} \times E_{mlc}^{bulk}}{L_X \times L_Y} \times \frac{16.022}{N_{surf}}, \quad (A-24)$$

où N_{surf} représente le nombre de surfaces dans la boîte (2 pour un slab).

A-VI. Calcul des constantes élastiques

σ_{ij} et ε_{kl} étant les tenseurs de contraintes et de déformations, respectivement, la loi de Hooke reliant la déformation à la contrainte s'écrit :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (\text{A-25})$$

où c_{ijkl} représente le tenseur des constantes élastiques.

L'énergie de déformation pour un cristal, en fonction des déformations, s'exprime sous forme d'un développement de Taylor :

$$\Delta E = E - E(0) = \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_0 \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_0 \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{mn}} \right)_0 \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{mn} + \dots, \quad (\text{A-26})$$

où $E(0)$ représente l'énergie du cristal non soumis aux contraintes, et à l'équilibre. Pour des petites déformations, les termes d'ordre 3 et plus sont négligés. Par ailleurs, le travail de déformation ΔW s'écrit :

$$\Delta W = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_0 \varepsilon_{kl} \varepsilon_{ij}, \quad (\text{A-27})$$

d'où :

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_0 \varepsilon_{kl}. \quad (\text{A-28})$$

D'après les équations (A-25) et (A-28), on obtient :

$$c_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_0. \quad (\text{A-29})$$

Le calcul de ces grandeurs nécessite donc le calcul des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déformations appliquées au sein du cristal.

Dans la littérature, ce tenseur des constantes élastiques est souvent exprimé en fonction de deux indices i et j où les composantes c_{ijkl} ($i, j, k, l = 1, 2, 3$) sont remplacées par les composantes d'un autre tenseur C_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Les structures de haute symétrie possèdent moins de constantes élastiques que les structures de basse symétrie. Ainsi, pour ne citer que les structures abordées dans ce travail, on en dénombre :

- 3 pour le groupe de symétrie cubique ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$),
- 6 pour le groupe de symétrie quadratique ($C_{11} = C_{22}$, C_{12} , $C_{13} = C_{23}$, C_{33} , $C_{44} = C_{55}$ et C_{66}),
- 9 pour le groupe de symétrie orthorhombique (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}),
- 13 pour le groupe de symétrie monoclinique (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{22} , C_{23} , C_{25} , C_{33} , C_{35} , C_{44} , C_{46} , C_{55} et C_{66}).

Dans cette annexe, on s'intéressera au calcul des constantes élastiques de la phase quadratique, sur laquelle nous avons ajusté nos potentiels (rutile pour TiO_2 et quadratique pour ZrO_2). Dans un système quadratique de paramètres de structure a , b avec ($b = a$) et c , la variation d'énergie due aux déformations par unité de volume s'écrit :

$$U = \left(\frac{E - E(0)}{V} \right) = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + C_{12} \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} + C_{23} (\varepsilon_{11} \varepsilon_{33} + \varepsilon_{22} \varepsilon_{33}) + \frac{1}{2} C_{33} \varepsilon_{33}^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_{44}^2 + \varepsilon_{55}^2) + \frac{1}{2} C_{66} \varepsilon_{66}^2, \quad (\text{A-30})$$

où V représente le volume par unité de formule moléculaire de la structure, sans contrainte, à l'équilibre.

Si l'on ne considère que la déformation $\varepsilon_{11} = \frac{(a - a_0)}{a_0}$ et si l'on pose $\varepsilon_{ii} = 0$ pour $i = 2, \dots, 6$, on obtient, à partir de l'équation (A-30) :

$$C_{11} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{11}^2} \right)_{\varepsilon_{ii}=0, i=2, \dots, 6}. \quad (\text{A-31})$$

Cela revient à imposer une déformation sur la direction a en fixant $b = a$ et c .

L'équation (A-31) en fonction de la déformation $\varepsilon_{11} = \frac{\delta a}{a_0}$ devient :

$$C_{11} = \frac{a_0^2}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_{b_0, c_0} . \quad (\text{A-32})$$

De même, si l'on applique des déformations au cristal le long des axes a et b , avec

$b = a$, on obtient pour $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{(a - a_0)}{a_0}$:

$$C_{11} + C_{12} = \frac{1}{2V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{11}^2} \right)_{\varepsilon_{ii}=0, i=3, \dots, 6} = \frac{a_0^2}{2V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_{c=c_0} . \quad (\text{A-33})$$

La constante C_{33} se calcule en imposant uniquement une déformation sur l'axe c . Cela

revient à appliquer une déformation $\varepsilon_{33} = \frac{(c - c_0)}{c_0}$ et mettre toutes les autres déformations

$\varepsilon_{ii} = 0$ pour $i = 1, 2, 4, 5, 6$. On déduit donc de l'équation (A-30) :

$$C_{33} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{33}^2} \right)_{\varepsilon_{ii}=0, i=1, 2, 4, 5, 6} = \frac{c_0^2}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial c^2} \right)_{a_0, b_0} . \quad (\text{A-34})$$

La recherche de la constante C_{23} revient à appliquer une déformation sur les axes b et

c , soit $\varepsilon_{22} = \frac{(\delta b)}{b_0} = \varepsilon_{33} = \frac{(\delta c)}{c_0}$ et mettre les autres déformations $\varepsilon_{ii} = 0$ pour $i = 1, 4, 5, 6$.

Dans ces conditions, l'équation (A-30) devient :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} \varepsilon_{22}^2 + C_{23} \varepsilon_{22} \varepsilon_{33} + \frac{1}{2} C_{33} \varepsilon_{33}^2 ,$$

ou encore :

$$U = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{33}) \varepsilon_{33}^2 + C_{23} \varepsilon_{33} . \quad (\text{A-35})$$

On en déduit :

$$\frac{C_{11} + C_{33}}{2} + C_{23} = \frac{1}{2V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{33}^2} \right)_{\varepsilon_{22}=\varepsilon_{33}; \varepsilon_{ii}=0, i=1, 4, 5, 6} = \frac{a_0^2}{2V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right)_{\delta b=\delta c} . \quad (\text{A-36})$$

Ainsi, la connaissance de la constante C_{23} nécessite le calcul préliminaire des constantes C_{11} et C_{33} .

La constante C_{66} se calcule en imposant uniquement la déformation ε_{66} au cristal. Cette déformation consiste à appliquer un cisaillement sur la direction $\langle 110 \rangle$ en gardant les paramètres a , b et c fixes. Ce cisaillement est engendré en faisant varier l'angle, θ_{ab} , entre les axes a et b . Ainsi, en imposant toutes les autres déformations $\varepsilon_{ii} = 0$ pour $i = 1, 2, 3, 4, 5$, l'équation (A-30) permet d'écrire :

$$C_{66} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{66}^2} \right)_{\varepsilon_{ii}=0, i=1,2,3,4,5} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right)_{a_0, b_0, c_0, \theta_0}, \quad (\text{A-37})$$

où :

$$\varepsilon_{66} = \phi = \theta_0 - \theta_{ab} \text{ avec } \theta_0 = \pi/2 \text{ dans le cas de la structure quadratique.}$$

De façon similaire, on calcule la constante C_{44} en appliquant une variation d'angle, \mathcal{G}_{bc} , entre les axes b et c . En imposant que la déformation $\varepsilon_{44} = \phi = \mathcal{G}_0 - \mathcal{G}_{bc}$ avec $\varepsilon_{ii} = 0$ pour $i = 1, 2, 3, 5, 6$, on obtient :

$$C_{44} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{44}^2} \right)_{\varepsilon_{ii}=0, i=1,2,3,5,6} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2} \right)_{a_0, b_0, c_0, \mathcal{G}_0}. \quad (\text{A-38})$$

Dans notre code, les dérivées premières et secondes de l'énergie sont calculées numériquement, de façon symétrique, selon le schéma :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x_0} &\approx \frac{F(x_0 + d) - F(x_0 - d)}{2d} \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_{x_0} &\approx \frac{F(x_0 + 2d) - F(x_0 - 2d)}{4d^2} \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \right)_{x_0, y_0} &\approx \frac{F(x_0, y_0 + d + d') + F(x_0, y_0 - d - d') - F(x_0, y_0 + d - d') - F(x_0, y_0 - d + d')}{4dd'} \end{aligned}$$

A-VII. Linéarisation en Q_o des termes

$$\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o}, \frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} \text{ et } \frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_c}$$

On part du fait que la charge de l'oxygène Q_o dans les oxydes étudiés TiO_2 et ZrO_2 est proche de -1. De ce fait, le terme δq entrant dans l'expression (V-17) de ΔQ est proche de 1. On peut donc poser $\delta q = 1 + x$ où $x \approx 0$.

1- linéarisation de $\frac{1}{\sqrt{\Delta Q}} = \frac{1}{\sqrt{\delta q(n_s - \delta q)}} = \frac{1}{\sqrt{(1-x)(n_s - 1 - x)}}$

Ce terme se réécrit : $\frac{1}{(n_s - 1)^{1/2} \sqrt{(1+x) \left(1 - \frac{1}{(n_s - 1)}\right)}}$.

Au premier ordre : $(1+x)^{-1/2} \approx \left(1 - \frac{x}{2}\right)$.

On obtient en final : $\frac{1}{\sqrt{\Delta Q}} \approx \frac{1}{(n_s - 1)^{1/2}} \left(1 + \frac{x(2 - n_s)}{2(n_s - 1)}\right)$.

2- linéarisation de $\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o}$

$$\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o} = \frac{1}{2} \frac{d\Delta Q}{dQ_o} \frac{1}{\sqrt{\Delta Q}} = \frac{1}{2} (n - 2 - 2x) \frac{1}{(n_s - 1)^{1/2}} \left(1 + \frac{x(2 - n_s)}{2(n_s - 1)}\right)$$

On obtient en final, au premier ordre :

$$\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o} = \frac{1}{2} \frac{d\Delta Q}{dQ_o} \frac{1}{\sqrt{\Delta Q}} = \frac{1}{2} (n - 2 - 2x) \frac{1}{(n_s - 1)^{1/2}} \left(1 + \frac{x(2 - n_s)}{2(n_s - 1)}\right) = -x \frac{1}{4(n_s - 1)^{3/2}} + \frac{(n_s - 2)}{2(n_s - 1)^{1/2}}$$

En revenant à la variable $Q_o = x - 1$, on écrit :

$$\frac{d\sqrt{\Delta Q}}{dQ_o} = aQ_o + b, \text{ avec } a = -\frac{n_s^2}{4(n_s - 1)^{3/2}} \text{ et } b = \frac{1}{4(n_s - 1)^{3/2}} (n_s^2 - 6n_s + 4).$$

Avec $n_s = 5$, on obtient :

$$a = -0.78125 \text{ et } b = -0.03125$$

3- linéarisation de $\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o}$

$$\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} = -\frac{1}{2} \frac{\delta q}{\sqrt{\Delta Q}} = -\frac{1}{2} (1+x) \frac{1}{(n_s-1)^{1/2}} \left(1 + \frac{x(2-n_s)}{2(n_s-1)} \right).$$

En revenant à la variable $Q_o = x-1$, on écrit :

$$\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_o} = A_o Q_o + B_o, \text{ avec } A_o = -\frac{n_s}{4(n_s-1)^{3/2}} \text{ et } B_o = \frac{(2-3n_s)}{4(n_s-1)^{3/2}}.$$

Avec $n_s = 5$, on obtient :

$$A_o = -0.15625 \text{ et } B_o = -0.40625$$

4- linéarisation de $\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_c}$

$$\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_c} = \frac{1}{2} \left(\frac{n}{m} \right) \frac{(\delta q - n_s)}{\sqrt{\Delta Q}} = \frac{1}{2} \left(\frac{n}{m} \right) (1 - n_s + x) \frac{1}{(n_s-1)^{1/2}} \left(1 + \frac{x(2-n_s)}{2(n_s-1)} \right).$$

En revenant à la variable $Q_o = x-1$, on écrit :

$$\frac{\partial\sqrt{\Delta Q}}{\partial Q_c} = A_M Q_o + B_M, \text{ avec } A_M = \left(\frac{n}{m} \right) \frac{n_s}{4(n_s-1)^{1/2}} \text{ et } B_M = \left(\frac{n}{m} \right) \frac{(2-n_s)}{4(n_s-1)^{1/2}}.$$

Avec $n=1$, $m=2$ et $n_s = 5$, on obtient :

$$A_M = 0.3125 \text{ et } B_M = -0.1875$$

On peut vérifier que, suivant la relation (V-19b), on obtient comme prévu :

$$a = A_o - \left(\frac{m}{n} \right) A_M \text{ et } b = B_o - \left(\frac{m}{n} \right) B_M$$

Bibliographie des annexes :

- [1] A. K. Rappé et W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **95**, 3358 (1991)
- [2] M. P. Allen et D. J. Tildesley, “*Computer Simulation of Liquids*”, Clarendon Press, Oxford (1994)
- [3] P. P. Ewald, “*Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentiale*”, *Ann. Physik (Leipzig)*, **64**, 253 (1921)
- [4] D. E. Parry, *Surf. Sci.* **49**, 433 (1975)
- [5] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot et J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110**, 8254 (1999)
- [6] N. Metropolis, A. W. Metropolis, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953)
- [7] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932)
- [8] F. C. Frank, *Phil. Mag.* **41**, 1287 (1950)
- [9] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 629 (1997)
- [10] B. G. Dick et A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **112**, 90 (1958)
- [11] W. Cochran, *Crit. Rev. Sol. St. Sci.* **2**, 1 (1971)