



HAL
open science

Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes

Christine Frayret

► To cite this version:

Christine Frayret. Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes. Matériaux. Université de Bordeaux I, 2004. Français. NNT : 2004BOR12869 . tel-00010824

HAL Id: tel-00010824

<https://theses.hal.science/tel-00010824>

Submitted on 28 Oct 2005

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 : 2869

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Christine FRAYRET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des
électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes**

Soutenue le 19 octobre 2004

Après avis de : **Mme D. GONBEAU**, Directeur de Recherche
M. P. GRESSIER, Professeur

Rapporteur
Rapporteur

Devant la Commission d'Examen formée de :

M. C. DELMAS, Directeur de Recherche
M. C. DOMAIN, Ingénieur EDF
Mme D. GONBEAU, Directeur de Recherche
M. P. GRESSIER, Professeur
M. M. POUCHARD, Professeur
M. A. VILLESUZANNE, Chargé de Recherche

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

A mes parents, à mes grands-parents

A toute ma famille

A R. Pointeau

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail de recherche a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Mes remerciements s'adressent tout d'abord à M. Jean ETOURNEAU, Professeur, qui m'a accueillie au sein de l'Institut. Je tiens également à remercier vivement M. Claude DELMAS, Directeur de recherche et Directeur de l'ICMCB, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Mme Danielle GONBEAU, Directeur de recherche et Directeur du LCTPCM, et M. Pascal GRESSIER, Professeur et Vice-Président de l'Université de Nantes, en acceptant d'être rapporteurs de ma thèse. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que pour leurs critiques constructives.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. Christophe DOMAIN, Ingénieur EDF, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche et pour sa participation à mon jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. Michel POUCHARD, Professeur Emerite, qui m'a guidée et formée tout au long de ces trois années de thèse. Son savoir scientifique, son extrême gentillesse et le soutien permanent qu'il m'a témoigné m'ont permis d'acquérir de solides connaissances en Chimie du Solide et de conduire ce travail de façon sereine. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Antoine VILLESUZANNE, Chargé de Recherche, qui a participé très activement à ma formation tant sur le plan pratique que théorique. Son suivi au quotidien de mon travail et les nombreux conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de maîtriser les codes de calcul VASP et WIEN2k ainsi que l'analyse topologique de la densité électronique. Je tiens à lui exprimer ma très sincère reconnaissance.

Je tiens également à remercier mes Directeurs de thèse de m'avoir offert la possibilité d'enseigner au cours de ces trois années de thèse.

Je souhaite remercier vivement le pôle M3PEC de l'Université Bordeaux 1 pour les moyens informatiques importants dont il m'a permis de bénéficier tout au long de cette thèse. Je remercie en particulier MM. Jacques BERNARD, Samir MATAR, et Nguyen NGUYEN KY pour l'espace disque qu'ils ont mis à ma disposition au cours de ces trois années et pour la formation au calcul en parallèle à laquelle ils m'ont permis de participer. Je souhaite également remercier Emmanuel BETRANHANDY pour les discussions que nous avons pu échanger concernant les codes de calcul VASP et WIEN2k.

Mes remerciements s'adressent également à M. Jean-Claude GRENIER, Directeur de recherche, instigateur et animateur de l'activité "piles SOFC" au sein du groupe. Il m'a permis de réaliser des images TEM des nanoparticules de cérine dopée. Je le remercie également de m'avoir donné la possibilité d'initier une étude expérimentale de la diffusion ionique par RMN de ^{17}O . L'échange isotopique nécessaire à la mise en place d'une telle étude a été mené grâce au dispositif conçu par M. Jean-Marc BASSAT, Directeur de recherche. Je le remercie de m'avoir formée à la pratique de cette procédure et d'avoir permis d'établir des collaborations prometteuses avec le CRMHT d'Orléans.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Michel COUZI, Directeur de recherche au LPCM, pour les études par spectroscopie Raman qu'il a réalisées à la fois sur des poudres et des monocristaux de cérine dopée et sur des monocristaux de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Je tiens à remercier vivement M. Michel MENETRIER d'avoir mené une étude par RMN MAS de ^{17}O sur les échantillons de cérine dopée. Je le remercie également de sa lecture critique du chapitre 5 de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également à M. Alain LARGETEAU qui m'a donné la possibilité de réaliser ces échantillons par synthèse hydrothermale, en mettant à ma disposition un autoclave du groupe Hautes Pressions.

J'exprime toute ma gratitude à M. Jean-Pierre CHAMINADE, qui m'a permis de me former à la synthèse de monocristaux par flux. Ces trois années passées à ses côtés ont été très enrichissantes tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je remercie également M. Oudomsack VIRAPHONG pour l'aide qu'il m'a toujours accordée avec beaucoup de gentillesse lors de la réalisation de ces croissances cristallines.

Je tiens également à remercier MM. Eric LEBRAUD et Stanislas PECHEV pour la réalisation de spectres RX ainsi que MM. Sébastien FOURCADE et Michel LAHAYE pour la recherche d'ions dopants par microsonde de Castaing.

Je remercie l'ensemble des membres du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs, Jean-Pierre DOUMERC, Rodolphe DECOURT, Patrice DORDOR, Cécile LALANNE, Fabrice MAUVY, ainsi que MM. Bernard CLAVEL, Alain LARROCHE, Bernard LESTIENNE, Michel GONZALEZ, et Stéphane TOULIN pour l'aide qu'ils m'ont apportée chaque fois que je les ai sollicités.

Je souhaite adresser toute ma sympathie à Marcel BESNARD, Marie-France BROSED, Guy CAMPET, François CANSELL, Françoise CASTEX, Yann DANTEN, Frédéric DARTIGUES, Marie-Hélène DELVILLE, Sandrine DE SOUZA, Agnès DUPONT, Cathy ELISSALDE, Léo FOURNES, Christophe HUBERT, Inhar IMAZ, Mathieu PASTUREL, Sandrine PAYAN, Vincent REYMOND, Thierry ROBIN, Thierry TASSAING, Nicolas VIADERE, Alain WATTIAUX ainsi qu'à l'ensemble des doctorants, stagiaires et permanents qui m'ont encouragée tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------	---

CHAPITRE 1

<i>Le transport atomique dans les solides</i>	5
---	---

I - Principes de base du phénomène de diffusion dans les solides	10
---	----

I.1 - Les différentes composantes de la diffusion	10
--	----

I.2 - Les mécanismes élémentaires de la diffusion	11
--	----

I.2.1 - Le mécanisme d'échange direct	12
---------------------------------------	----

I.2.2 - Le mécanisme d'échange cyclique	13
---	----

I.2.3 - Le mécanisme lacunaire	13
--------------------------------	----

I.2.4 - Le mécanisme de relaxation	13
------------------------------------	----

I.2.5 - Le mécanisme interstitiel direct	14
--	----

I.2.6 - Le mécanisme interstitiel indirect	14
--	----

I.2.7 - Le mécanisme interstitiel "dumbbell"	16
--	----

I.2.8 - Le mécanisme de type "crowdion"	16
---	----

I.2.9 - Le mécanisme de diffusion ascendante	17
--	----

II - Théorie macroscopique du phénomène de diffusion dans les solides	18
--	----

III - Théorie microscopique du phénomène de diffusion dans les solides	21
---	----

IV - Relation entre les modèles macroscopique et microscopique	24
---	----

V - Méthodes d'étude expérimentales et théoriques du phénomène de diffusion	29
--	----

CHAPITRE 2

Etat des connaissances sur le phénomène de conduction ionique dans les oxydes de structure type fluorine et K_2NiF_4

33

I - Les oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine 38

I.1 - Description structurale, aspects généraux et propriétés de conductivité ionique 39

I.2 - Phénomène d'association de défauts 46

I.2.1 - Présentation générale 46

I.2.2 - Incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution thermique de la conductivité ionique 49

I.2.3 - Discussion du phénomène d'association de défauts du point de vue structural 54

I.2.4 - Origine physico-chimique du phénomène d'association de défauts 55

I.2.5 - Incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution de la conductivité ionique en fonction du taux de dopants 58

II - Les oxydes conducteurs ioniques de structure type K_2NiF_4 62

II.1. - Les oxydes doubles stœchiométriques A_2BO_4 62

II.2 - L'oxyde double surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$ 66

II.2.1 - Propriétés de conductivité ionique et considérations structurales 66

II.2.2 - Les mécanismes de compensation de la charge de l'oxygène excédentaire 71

II.2.3 - La formation de défauts intrinsèques 72

II.2.4 - Les mécanismes de diffusion 74

CHAPITRE 3

Le cadre théorique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et l'analyse topologique de la densité électronique

83

I - La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	88
I.1 - L'équation à plusieurs corps	88
I.2 - L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	90
I.3 - La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	92
I.3.1 - Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	92
I.3.2 - Les équations de Kohn-Sham	95
I.3.3 - La fonctionnelle d'échange-corrélation	99
I.3.3.1 - Les effets d'échange et de corrélation électronique	101
I.3.3.2 - La notion de trou d'échange-corrélation	102
I.3.3.3 - La fonctionnelle LDA	104
I.3.3.4 - Au-delà de la fonctionnelle LDA : les fonctionnelles GGA, meta-GGA et hybrides	107
I.3.3.4.1 - Les fonctionnelles GGA	107
I.3.3.4.2 - Les fonctionnelles meta-GGA	108
I.3.3.4.3 - Les fonctionnelles hybrides	109
I.4 - La résolution des équations de Kohn-Sham	110
I.5 - Les implémentations de la DFT	113
I.5.1 - Panorama des principaux choix d'implémentation	113
I.5.2 - Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes	115
I.5.3 - La méthode des pseudopotentiels	118
I.5.4 - La méthode LAPW	120
I.5.5 - La méthode APW+lo	125

II - Les concepts d'analyse topologique	127
II.1 - La théorie « Atoms in Molecules »	128
II.2 - La fonction de localisation électronique « ELF »	133

CHAPITRE 4

<i>Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à l'étude de la diffusion de l'ion oxygène dans des oxydes conducteurs ioniques</i>	139
--	-----

I - Procédure de calcul	144
II - Application à l'étude de la diffusion de l'ion oxygène dans des oxydes de structure fluorine et dans le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	146
II.1 - Etude de la cérine non stœchiométrique	146
II.1.1 - $\text{CeO}_{1.75}$	146
II.1.2 - $\text{CeO}_{1.875}$	152
II.1.3 - $\text{CeO}_{1.875}$ « cellule chargée »	155
II.2 - Etude de la cérine dopée $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	156
II.3 - Comparaison cérine non stœchiométrique - thorine non stœchiométrique	175
II.4 - Comparaison cérine yttrée, $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ - thorine yttrée, $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	178
II.5 - Etude du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$	184

CHAPITRE 5

Etude par RMN de l'¹⁷O de la diffusion de l'oxygène dans la cérine dopée

205

I - Etude du phénomène de diffusion dans les solides par RMN

210

I.1 - Principes de base de la RMN

210

I.2 - La spectroscopie de haute résolution MAS

212

I.3 - Les effets de relaxation en RMN

213

I.3.1 - Temps de relaxation spin-réseau (ou temps de relaxation longitudinal)

213

I.3.2 - Temps de relaxation spin-spin (ou temps de relaxation transverse)

219

I.4 - Le phénomène d'échange chimique

221

II - Etude du phénomène de diffusion par RMN de l'¹⁷O dans la cérine dopée

224

II.1 - Mode de synthèse des échantillons

224

II.2 - Préparation des échantillons par échange isotopique

226

II.3 - Etude de la diffusion de l'oxygène par RMN de l'¹⁷O

227

CONCLUSION

235

ANNEXES

239

ANNEXE 1	239
<i>La pile à combustible SOFC</i>	
<hr/>	
ANNEXE 2	245
<i>Notation de Kröger-Vink</i>	
<hr/>	
ANNEXE 3	249
<i>Les calculs atomistiques</i>	
<hr/>	
ANNEXE 4	257
<i>Détails de la procédure de calcul</i>	
<hr/>	

INTRODUCTION

Introduction

Cette thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude, à l'échelle microscopique, des processus de diffusion de l'ion oxygène dans les oxydes conducteurs ioniques. La définition de cette thématique a été élaborée en vue d'apporter les éléments d'information nécessaires à la compréhension – d'un point de vue fondamental – de la différence de conduction ionique observée entre des oxydes appartenant à une même famille structurale ou à des catégories structurales distinctes.

La connaissance des caractéristiques de transport atomique dans les oxydes conducteurs ioniques revêt un caractère primordial du point de vue de leur application dans de nombreuses membranes céramiques, en particulier dans les piles à combustible tout solide, également appelées – selon l'acronyme anglais – piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Un accroissement de conductivité ionique des matériaux d'électrolyte et d'électrode est en effet indispensable vis-à-vis de l'abaissement de la température de fonctionnement de ces dispositifs, qui est actuellement recherché pour des raisons de coût et de durabilité, et pour en faire les générateurs électriques performants du XXI^e siècle. La température d'opération d'une pile SOFC est directement reliée aux propriétés de conduction ionique de l'électrolyte et le choix initial de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), conducteur ionique moyen, impose une température s'élevant à environ 1000°C dans un dispositif standard. Son abaissement jusqu'à une valeur de l'ordre de 700°C permettrait de réaliser des dispositifs moyennes températures (Intermediate-Temperature SOFC) à la fois performants et viables d'un point de vue économique. Dans cet objectif, la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte est réalisable jusqu'à 10 μm , permettant un fonctionnement de la pile à 850°C. Une diminution plus importante de cette épaisseur n'est pas envisageable dans la mesure où elle conduirait à une perméabilité aux gaz. Par conséquent, la principale voie d'amélioration du dispositif SOFC sur le plan de l'électrolyte solide repose sur l'utilisation de matériaux susceptibles de présenter de meilleures potentialités de conductivité ionique comparativement à YSZ, tels que la cérine dopée ($\text{Ce}_{1-x}\text{D}_x\text{O}_{2-\delta}$) ou l'oxyde de bismuth ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). D'autre part, un autre aspect de l'amélioration des piles SOFC concerne le remplacement du conducteur électronique pur (e.g. $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_{3-\delta}$) initialement envisagé en tant que matériau de cathode par un conducteur mixte (i.e. conducteur à la fois électronique et ionique). Cette disposition permettrait de s'affranchir des zones de points triples pénalisantes d'un point de vue cinétique. Dans ce domaine, les oxydes de structure type K_2NiF_4 semblent constituer des matériaux très prometteurs susceptibles d'intégrer la technologie SOFC. L'oxyde $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ notamment, présente des

propriétés relativement attrayantes, tant sur le plan de la conductivité ionique que sur celui de ses caractéristiques électrocatalytiques.

La considération de ces aspects technologiques a permis de souligner l'importance des effets de conduction ionique du point de vue du développement de piles SOFC. Bien que des matériaux présentant de meilleures potentialités soient d'ores et déjà identifiés, la recherche d'oxydes meilleurs conducteurs ioniques tend à se poursuivre dans la mesure où certains de ces composés présentent quelques déficiences qui sont susceptibles de compromettre leur utilisation dans une pile SOFC. En particulier, la cérine et l'oxyde de bismuth sont caractérisés par des propriétés de conduction électrique qui sont a priori rédhitoires – ou tout au moins pénalisantes – en vue d'une application en tant qu'électrolyte solide au sein d'une pile SOFC. En outre, l'oxyde de bismuth présente une instabilité chimique trop grande vis-à-vis des combustibles de l'anode.

La définition de critères de sélection permettrait d'avoir une vision prospective de la synthèse de nouveaux matériaux, meilleurs conducteurs ioniques. Sur ce plan, des règles empiriques peuvent être établies sur la base de l'évaluation du coefficient de diffusion de l'oxygène ou des mesures de résistivité. Cependant, la conductivité ionique est régie par des problèmes de défauts, ponctuels ou associés, voire étendus, souvent difficiles à caractériser finement sur le plan structural dans la mesure où ils perturbent la périodicité du réseau sur plusieurs distances atomiques. Une connaissance microscopique détaillée de ces solides chargés de défauts peut en revanche être obtenue par leur modélisation. Des deux approches théoriques donnant accès à une information à l'échelle microscopique, celle correspondant à des calculs atomistiques, basés sur les concepts de liaison ionique, ont été largement appliquées aux oxydes conducteurs ioniques. La seconde catégorie d'approches envisageable correspond à un traitement quantique *ab initio* des matériaux. Dans ce domaine, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a fait l'objet de travaux principalement consacrés à l'étude du phénomène de transport de l'ion Li^+ dans les composés conducteurs utilisés dans les nouvelles batteries performantes de type "Li-ion" ou dans des corps simples (Ag, Cu, Pt, W, ...). A notre connaissance, seules deux études concernant la zircone stabilisée à l'yttrium ont été publiées à ce jour sans exploiter, en outre, toutes les potentialités de la méthode.

Ce travail de thèse constitue ainsi l'une des premières études du phénomène de transport atomique dans les oxydes conducteurs ioniques sur la base d'une telle approche. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité – utilisée de façon conjointe avec une analyse topologique de la densité électronique – permet de déterminer les

chemins de diffusion préférentiels et d'analyser les propriétés intrinsèques des matériaux (**liaison chimique, effets de contrainte stérique** (locale et à l'échelle de la maille du réseau), **polarisabilité des espèces atomiques, transferts de charges, relaxation autour des défauts ponctuels** ...) susceptibles de régir les processus de transport atomique. Cette procédure a été appliquée à l'étude d'oxydes de structure fluorine (cérine et thorie) non-stoechiométriques et dopés ainsi qu'au matériau $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

La rédaction de cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre fournit une introduction aux aspects généraux du transport atomique dans les solides. Il présente les principes de base du phénomène de diffusion (composantes de la diffusion, mécanismes élémentaires de transport atomique) ainsi que les modèles théoriques et les méthodes d'étude relatives à ce processus. Ce chapitre permet ainsi d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du sujet et situe le travail mené parmi l'ensemble des investigations possibles. Le deuxième chapitre est destiné à dresser un état des connaissances du phénomène de conduction ionique dans les oxydes considérés au cours de cette étude. Il permet de déterminer les aspects relatifs à la structure ou aux mécanismes de diffusion qui devront être abordés. Le chapitre 3 correspond à une présentation conjointe des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et des approches d'analyse topologique, permettant de situer le cadre théorique utilisé au cours de cette thèse. Le chapitre 4 présente les résultats obtenus par utilisation conjointe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et de l'analyse topologique pour l'étude de la diffusion dans des oxydes conducteurs ioniques (électrolytes solides modèles - cérine et thorie - et conducteur mixte $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$). Le chapitre 5 rassemble les résultats préliminaires d'une étude par RMN de ^{17}O , qui constitue un moyen d'investigation expérimental permettant d'accéder à une information microscopique sur la diffusion dans les oxydes. La RMN de ^{17}O a été appliquée, dans le cadre de cette thèse, à l'étude de la cérine dopée.

Chapitre

1

Le transport atomique dans les solides

Sommaire

I - Principes de base du phénomène de diffusion dans les solides	10
I.1 - Les différentes composantes de la diffusion	10
I.2 - Les mécanismes élémentaires de la diffusion	11
I.2.1 - Le mécanisme d'échange direct	12
I.2.2 - Le mécanisme d'échange cyclique	13
I.2.3 - Le mécanisme lacunaire	13
I.2.4 - Le mécanisme de relaxation	13
I.2.5 - Le mécanisme interstitiel direct	14
I.2.6 - Le mécanisme interstitiel indirect	14
I.2.7 - Le mécanisme interstitiel "dumbbell"	16
I.2.8 - Le mécanisme de type "crowdion"	16
I.2.9 - Le mécanisme de diffusion ascendante	17
II - Théorie macroscopique du phénomène de diffusion dans les solides	18
III - Théorie microscopique du phénomène de diffusion dans les solides	21
IV - Relation entre les modèles macroscopique et microscopique	24
V - Méthodes d'étude expérimentales et théoriques du phénomène de diffusion	29

Le chapitre 1 constitue une introduction aux aspects généraux du phénomène de diffusion dans les solides. Il présente les principes de base de cet effet qui correspondent aux différentes catégories de composantes de la diffusion et aux processus élémentaires de transport, reliés à la nature des défauts présents dans le matériau. D'autre part, les modèles théoriques permettant l'étude de la diffusion aux échelles macroscopique et microscopique sont abordés. La présentation des différentes méthodes – expérimentales et théoriques – qui offrent la possibilité de donner accès aux caractéristiques de diffusion des matériaux permettra de distinguer les techniques apportant une évaluation de ce phénomène à l'échelle macroscopique de celles qui fournissent une caractérisation de cet effet à l'échelle microscopique. Ces lois et procédés d'analyse s'appliquent en particulier au cas des solides superconducteurs ioniques, plus couramment appelés conducteurs ioniques, qui présentent une diffusion anormalement élevée comparativement aux propriétés de transport caractérisant la grande majorité des solides. De tels solides permettent, en effet, d'atteindre des conductivités ioniques proches de celle des électrolytes liquides (σ au moins égale à $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à la température de fonctionnement).

I - Principes de base du phénomène de diffusion dans les solides

I.1 - Les différentes composantes de la diffusion

Le transport atomique dans les solides ou *diffusion* nécessite l'existence concomitante d'un caractère ionique suffisamment important du matériau (présence d'ions chargés - dans les solides dits « ioniques » leur teneur atteint une valeur d'environ 10^{22} cm^{-3}) et de sites accessibles pour permettre le mouvement des ions. Il est en effet admis que les atomes diffusent dans les solides quasi exclusivement en raison de l'existence d'imperfections de réseau, *i.e.* grâce aux écarts à la structure de réseau stœchiométrique idéal comme cela a été montré notamment par diverses méthodes de diffraction (électronique, neutronique, ...) ou d'imagerie (MEB, MET, ...). Pour le cas général des matériaux polycristallins, ces imperfections ou défauts peuvent être de plusieurs types : des **joints de grains** , et **autres interfaces internes** , qui correspondent à des défauts à deux dimensions [1], des **dislocations** , qui constituent des défauts linéaires [2], et des **défauts ponctuels** , *i.e.* des lacunes et des atomes interstitiels [3,4].

Dans les matériaux polycristallins, une première composante de diffusion correspond au déplacement des atomes en direction des sites du réseau vacants résultant de l'existence de **défauts ponctuels** . Ce type de diffusion porte le nom de diffusion de réseau (diffusion "de bulk"). Au-delà de cette première contribution, les atomes diffusent également à des vitesses élevées le long des lignes de **dislocations** [5] et des interfaces de **joints de grains** [6].

Le coefficient de diffusion dans les matériaux polycristallins peut être écrit selon l'expression :

$$\mathbf{D} = (1 - f_d - f_{jdg}) \cdot \mathbf{D}_r + f_d \cdot \mathbf{D}_d + f_{jdg} \cdot \mathbf{D}_{jdg} \quad (1)$$

dans laquelle D_r , D_d , et D_{jdg} représentent respectivement les composantes de diffusivité le long du réseau, le long des dislocations et le long des joints de grains, et pour laquelle : $\mathbf{D}_r < \mathbf{D}_d < \mathbf{D}_{jdg}$. Les termes f_d et f_{jdg} correspondent aux facteurs d'occupation des sites respectifs.

Le désordre important caractérisant la structure au niveau des joints de grains diminue fortement l'énergie d'activation pour la diffusion. Dans ces domaines, les vitesses de diffusion sont de ce fait beaucoup plus élevées – de plusieurs ordres de grandeur – comparativement à celles existant dans les zones de cristallites, structurées de façon homogène, *i.e.* $\mathbf{D}_{jdg} \sim 10^6 \mathbf{D}_r$. Néanmoins, dans certains cas, les zones de joints de grains peuvent également s'avérer bloquantes pour le phénomène de conduction ionique, notamment lorsque ces domaines sont caractérisés par la présence de *précipités amorphes*.

Ainsi, dans les matériaux polycristallins, le mécanisme de diffusion est relativement complexe puisque le transport de matière n'est pas limité au déplacement des défauts ponctuels mais se produit également le long des joints de grains, des surfaces internes, des dislocations La contribution des formes individuelles de transport atomique à la diffusion

totale dans les matériaux polycristallins dépend également de la température du système. A une température suffisamment élevée, au dessus de la température de Tamman, la diffusion de réseau est prédominante.

A l'inverse, les monocristaux sont quasiment dépourvus de défauts non ponctuels et constituent par conséquent la mise en forme la plus appropriée si l'on souhaite étudier exclusivement la contribution intragranulaire (*i.e.* la diffusion au sein des cristallites ou diffusion "de bulk"). La connaissance de cette diffusion est essentielle du point de vue de la confrontation des matériaux sur le plan de leurs propriétés de conductivité ionique dans la mesure où elle représente la seule contribution relevant des *propriétés intrinsèques* du solide (nature chimique des atomes et caractéristiques d'empilement du réseau). La diffusion de réseau peut se produire à partir de mécanismes très divers, faisant intervenir différentes catégories de défauts ponctuels. Les mécanismes élémentaires de diffusion sont décrits ci-après (partie I.2).

Les autres contributions (diffusion due aux joints de grains ou aux dislocations) sont essentiellement liées à la *microstructure* du matériau et ne reflètent pas ses caractéristiques chimique et cristalline. En raison d'une connaissance insuffisante de la structure des joints de grains, seul un modèle semi-empirique peut être utilisé pour modéliser la composante de diffusion intergranulaire tandis que la diffusion de réseau a une base théorique robuste qui est la conséquence directe du progrès considérable réalisé dans les études thermodynamiques des défauts ponctuels dans les cristaux. Ainsi, la recherche de l'origine des fortes différences de transport atomique existant entre plusieurs composés appartenant à une même catégorie de matériaux (*e.g.* les oxydes conducteurs ioniques) devrait *a priori* être menée en utilisant des échantillons monocristallins. Toutefois, étant donnée la difficulté d'obtention des monocristaux vis-à-vis de la synthèse des poudres, et au vu de l'utilisation des composés sous la forme de céramiques dans les processus technologiques, les études les plus fréquentes du phénomène de conduction ionique dans les oxydes concernent à l'heure actuelle – dans leur majeure partie – des échantillons polycristallins.

I.2 – Les mécanismes élémentaires de la diffusion

Il a été déjà mentionné que la mobilité des atomes dans les solides est rendue possible par le caractère imparfait de la structure cristalline. Etant donné que différentes catégories de défauts ponctuels peuvent se produire dans une structure selon la catégorie de cristal et les conditions externes, de nombreux mécanismes de diffusion peuvent être répertoriés. Dans certains cas rares, le processus de diffusion peut se produire sans la participation de défauts.

Les différents types de mécanismes de transport atomique sont les suivants :

- I.2.1 – Le mécanisme d'échange direct
- I.2.2 – Le mécanisme d'échange cyclique
- I.2.3 – Le mécanisme lacunaire
- I.2.4 – Le mécanisme de relaxation
- I.2.5 – Le mécanisme interstitiel direct
- I.2.6 – Le mécanisme interstitiel indirect
- I.2.7 – Le mécanisme interstitiel "dumbbell"
- I.2.8 – Le mécanisme de type "crowdion"
- I.2.9 – Le mécanisme de diffusion ascendante

La Figure 1 fournit un schéma global rassemblant les principaux types de mécanismes de diffusion.

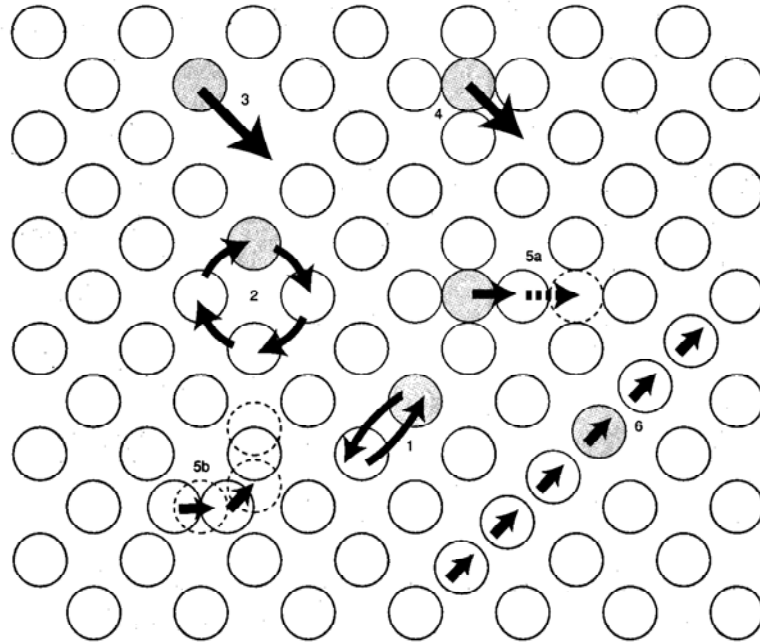


Figure 1 : Principaux mécanismes élémentaires de diffusion

- (1) : échange direct ; (2) : échange cyclique ; (3) : lacunaire ; (4) : interstitiel direct ;
(5 a et b) : interstitiel indirect ; (6) : « crowdion ».

I.2.1 – Le mécanisme d'échange direct

Le mécanisme d'**échange direct** correspond à une permutation des positions du réseau impliquant deux atomes situés à proximité l'un de l'autre (Figure 1 (1)). Ce processus de diffusion se produisant par mécanisme de double échange ne requiert pas la présence de défauts ponctuels dans le cristal. Néanmoins, il a été démontré qu'un tel processus est très improbable dans les cristaux caractérisés par des atomes empilés de façon très compacte, puisque, dans ce cas, le double échange requiert une déformation considérable du réseau qui engendrerait des forces de répulsion très fortes et, dès lors, une énergie d'activation relativement élevée (*e.g.* apport énergétique évalué à une dizaine d'eV pour ce processus de diffusion dans le cuivre). Ce mécanisme est par conséquent inexistant dans les composés binaires iono-covalents. Il peut, en revanche, être observé dans les composés ternaires ou plus complexes lorsque le saut s'effectue entre des sites de même charge ou de charges peu différentes. Un exemple bien connu est celui de certains composés de structure type spinelle, dans lesquels des cations différents peuvent s'échanger entre les sites tétraédriques et octaédriques.

I.2.2 – Le mécanisme d'échange cyclique

Zener [7] a démontré que le mécanisme d'échange direct peut se produire beaucoup plus facilement lorsque l'échange entre les positions dans le cristal implique non plus deux mais trois, quatre ou même cinq atomes. Cette catégorie de mécanisme est appelée **mécanisme d'échange cyclique** (« ring mechanism ») (Figure 1 (2)). Il s'agit d'un mouvement coordonné de plusieurs atomes mettant à profit les forces de répulsion : chaque atome semble « pousser » son voisin, suivant une sorte de permutation circulaire. Toutefois, malgré le fait que l'énergie d'activation du mécanisme cyclique soit bien plus faible que celle du processus de double échange, ce transport atomique demeure relativement peu fréquent, étant donné que les solides réels comportent toujours un certain nombre de défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels) grâce auxquels le mouvement des atomes dans le réseau est favorisé d'un point de vue énergétique.

I.2.3 – Le mécanisme lacunaire

Le mécanisme de diffusion le plus simple et le plus fréquemment rencontré dans les matériaux correspond au **mécanisme lacunaire** (Figure 1 (3)). Les défauts du type lacune correspondent notamment aux défauts prédominants sur une large gamme de température et de pression dans diverses structures de corps simples ou composés (oxydes, sulfures, spinelles). A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation pour ce processus de diffusion dans le cuivre est de 1eV, bien inférieur à celui caractérisant un mécanisme d'échange direct. Le mécanisme lacunaire est également très courant dans les halogénures métalliques (MX). Il implique l'intervention de sauts successifs d'atomes à partir des sites du réseau jusqu'aux lacunes voisines. Ainsi, la condition nécessaire pour la modification de la position d'un atome dans le réseau selon ce processus correspond à l'apparition d'une lacune au voisinage de l'atome. De façon évidente, la direction de diffusion de la lacune est opposée à celle de l'atome et par conséquent le mécanisme de diffusion par lacune peut être regardé soit comme un mouvement des atomes soit comme un déplacement équivalent des lacunes. Néanmoins, il a été démontré que le coefficient de diffusion des lacunes n'est pas identique à celui des atomes dans la mesure où les lacunes ne représentent qu'une faible proportion de l'ensemble des atomes du réseau.

I.2.4 – Le mécanisme de relaxation

Le **mécanisme de relaxation** constitue une variante du mécanisme lacunaire (Figure 2). Cette catégorie de diffusion se produit lorsque les atomes environnant la lacune sont déplacés vers celle-ci lors du processus. La perturbation de la structure normale du réseau cristallin provoquée par ce déplacement s'étend alors sur une distance égale à plusieurs constantes de réseau. Cette situation est schématisée sur la Figure 2. La perturbation de la structure peut être comparée à une fusion localisée du cristal autour de la lacune. Dans cette région, les atomes peuvent diffuser comme ils le font en phase liquide en conséquence des mouvements thermiques aléatoires.

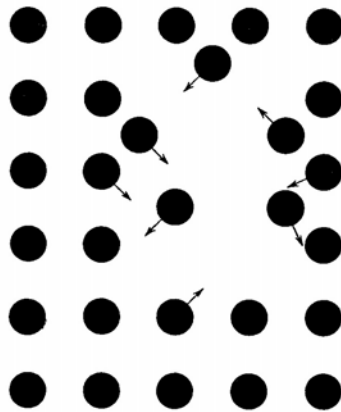


Figure 2 : Mécanisme de relaxation.

I.2.5 – Le mécanisme interstitiel direct

Lorsque les atomes ou les ions interstitiels constituent les défauts prédominants, deux mécanismes de diffusion de réseau peuvent être distingués. L'un d'entre eux, appelé **mécanisme interstitiel direct** ou plus couramment, mécanisme interstitiel, correspond à des sauts successifs d'un atome à partir d'une position interstitielle jusqu'à une autre position interstitielle vacante (Figure 1 (5a) et (5b)). Le processus de diffusion se produisant selon ce mécanisme requiert une déformation considérable du réseau cristallin au moment où l'atome effectue le saut. Cette situation n'est de ce fait possible que lorsque le cristal est constitué d'éléments faiblement empilés ou lorsque le diamètre des atomes interstitiels est beaucoup plus faible que celui des atomes du réseau, *i.e.* lorsque des impuretés sont présentes. Ce type de mécanisme se produit dans le cas des solutions solides interstitielles de l'hydrogène ou du carbone dans les métaux [8]. En revanche, ce n'est pas le cas de l'autodiffusion dans les métaux compacts dans la mesure où la probabilité de présence d'auto-interstitiels y est négligeable (sauf sous irradiation).

I.2.6 – Le mécanisme interstitiel indirect

Lorsque les diamètres des atomes interstitiels sont comparables à ceux des atomes constituant le réseau ou un des sous-réseaux, la diffusion se produit généralement selon une seconde catégorie de mécanisme interstitiel, appelée **mécanisme interstitiel indirect** (« interstitialcy mechanism »). Il existe deux variantes : les mécanismes **colinéaires** (Figure 3) et **non-colinéaires** (Figure 4). Pour ces deux processus élémentaires, la diffusion correspond au déplacement d'un atome du réseau vers une position interstitielle, initié par son voisin interstitiel. Après plusieurs sauts, l'atome en déplacement finit par occuper le site du réseau. Le processus peut se dérouler de deux façons. Les atomes déplacés et en déplacement peuvent évoluer le long d'une ligne droite comme cela est illustré schématiquement sur la Figure 3. Ce mécanisme est appelé mécanisme interstitiel **colinéaire**.

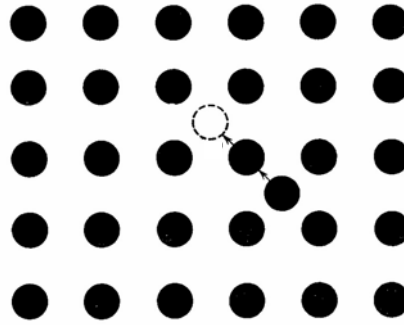


Figure 3 : Mécanisme interstitiel indirect - variante colinéaire.

Lorsque l'atome déplacé se dirige vers une position interstitielle en réalisant un angle avec la direction du mouvement de l'atome en déplacement, le mécanisme est appelé mécanisme interstitiel **non colinéaire** (Figure 4).

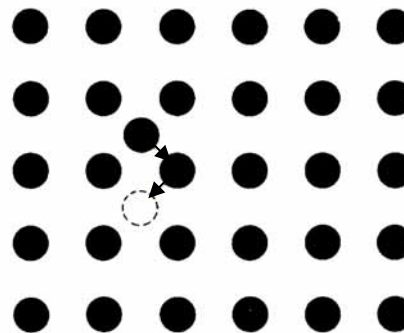


Figure 4 : Mécanisme interstitiel indirect - variante non-colinéaire.

Ces mécanismes supposent la présence d'auto-interstitiels, soit en cours d'irradiation, soit à l'équilibre thermique dans certaines structures, par exemple dans le silicium ou dans les halogénures d'argent. Dans ces sels, le cation Ag^+ , grâce à son petit diamètre, est très mobile et se déplace par transport interstitiel indirect. Dans le silicium (structure diamant très « ouverte »), le mécanisme interstitiel indirect entre en compétition avec le mécanisme lacunaire. Il est important de noter que dans le cas d'un mécanisme interstitiel indirect, la distance entre la position finale et la position initiale du défaut est plus grande que celle traversée par un atome durant l'acte de diffusion élémentaire. Cette caractéristique exerce une influence considérable sur l'effet de corrélation des déplacements atomiques qui sera discuté dans la partie IV.

I.2.7 – Le mécanisme interstitiel "dumbbell"

Dans certains cas, le déplacement peut se produire selon une troisième variante de mécanisme interstitiel, connue sous le nom de **mécanisme interstitiel "dumbbell"** [9] (Figure 5). La configuration la plus stable des atomes dans le réseau cristallin correspond dans ce cas au système pour lequel la présence d'un atome interstitiel produit un déplacement de son voisin le plus proche dans la direction de la position interstitielle la plus proche. Cela conduit à la formation d'un système de deux atomes interstitiels situés de façon symétrique vis-à-vis du site du réseau, comme cela est représenté schématiquement sur la Figure 5.

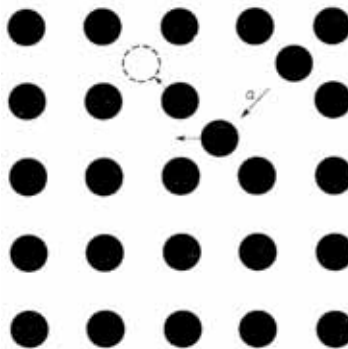


Figure 5 : Mécanisme « dumbbell » (premier stade).

Dans cette configuration, les distances entre ces deux atomes interstitiels et le site du réseau vide qu'ils environnent sont considérablement plus faibles que dans le cas d'un atome interstitiel "normal". En d'autres termes, un atome interstitiel dans la position "dumbbell" est situé de façon asymétrique par rapport à l'atome déplacé à partir du site du réseau jusqu'à une position "dumbbell" similaire.

I.2.8 – Le mécanisme de type "crowdion"

Une autre possibilité de mouvement des atomes dans les réseaux cristallins des solides est due au **mécanisme "crowdion"** ("crowding mechanism") [9]. Ce processus est lié à la présence de défauts interstitiels spécifiques dans les cristaux. A l'inverse des défauts interstitiels typiques, la configuration "crowding" correspond à la présence d'un atome supplémentaire situé dans le plan du réseau, mais ne correspondant pas à une position interstitielle (Figure 6). La présence de cet atome supplémentaire engendre le déplacement de l'ensemble des atomes disposés sur une même rangée d'atomes situés à une distance d'environ dix constantes de réseau de l'atome additionnel. Ce phénomène conduit à la formation d'un système de plusieurs atomes situés dans des positions de non-équilibre qui peuvent se déplacer dans le réseau cristallin dans les deux directions le long de la rangée atomique. Il est très probable que durant le processus de recuit des métaux ce type de diffusion soit responsable de l'élimination de l'excès d'atomes interstitiels qui se sont formés par suite – par exemple – d'une forte énergie d'irradiation.

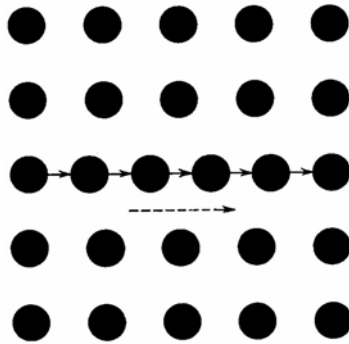


Figure 6 : Mécanisme de type « crowdion ».

I.2.9 – Le mécanisme de diffusion ascendante

Une catégorie spécifique de diffusion peut se produire dans les alliages métalliques sous l'influence de gradients de contraintes. Ce modèle de diffusion, proposé par Konobeevski [10], est appelé **mécanisme de diffusion ascendante** ("ascending diffusion"). La Figure 7 représente ce modèle de transport atomique dans lequel le cristal est étiré dans la partie supérieure et comprimé dans la partie inférieure. Etant donné que les composantes des solutions solides ont des rayons atomiques différents, les éléments les plus grands ont tendance à se déplacer dans la direction des couches étirées du bloc, tandis que les atomes caractérisés par un rayon atomique faible diffusent dans la direction opposée. En conséquence, un gradient de concentration, opposé au gradient de contrainte, apparaît dans la solution solide, dans laquelle les composants de l'alliage étaient distribués de façon uniforme avant la déformation. Sous l'effet de ce gradient de concentration, les atomes peuvent se déplacer selon différents processus élémentaires de diffusion. Cependant, les mécanismes de diffusion privilégiés restent généralement des mécanismes lacunaires et interstitiels.

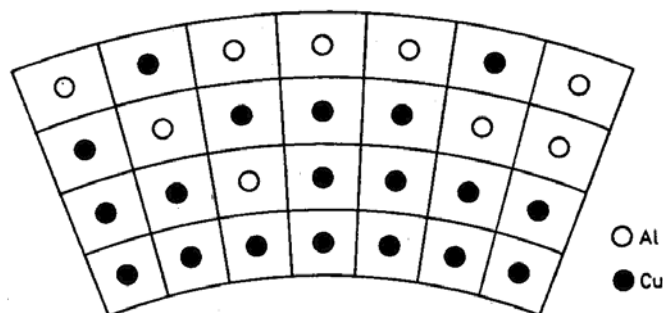


Figure 7 : Mécanisme de diffusion ascendante.

II – Théorie macroscopique du phénomène de diffusion dans les solides

D'un point de vue macroscopique, le phénomène de diffusion dans les solides est modélisé à partir d'une description de continuum, *i.e.* en ignorant la structure atomique des matériaux (1^e et 2^e lois de Fick). Dans ce modèle, la diffusion est un transport de matière qui résulte de l'existence d'un gradient de potentiel électrochimique. Ce gradient peut être dû à des variations de concentration auquel cas la première loi de Fick relie le flux* de matière, \vec{J} , (Figure 8) des espèces diffusantes à la variation spatiale de concentration selon l'équation :

$$\vec{J} = -D\nabla\vec{C} \quad (2)$$

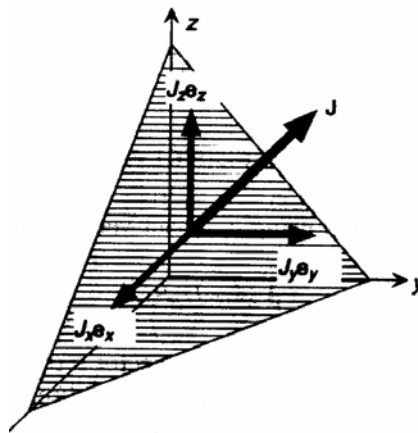


Figure 8 : Représentation schématique de la densité de flux de particules.

La première loi de Fick établit une relation de proportionnalité entre la quantité de matière traversant l'unité de surface perpendiculaire au flux durant l'unité de temps et le gradient de concentration de l'espèce mobile. Cette relation est valable uniquement dans le cadre d'un régime stationnaire, *i.e.* lorsque le flux est indépendant du temps.

Le coefficient de proportionnalité D est appelé *coefficient de diffusion* ou *diffusivité*. Il définit la vitesse de diffusion pour un gradient de concentration unitaire.

(*) Rigoureusement, \vec{J} est une quantité vectorielle (Figure 8) exprimant la **densité de flux de particules** mais est traditionnellement appelé « flux » et est fréquemment noté J .

- Dans le cas d'un milieu anisotrope et pour des solides cristallins non cubiques, D est un tenseur de rang 2 et chacun de ses éléments dépend de la concentration. Ce tenseur peut être exprimé selon ses trois directions principales orthogonales. Si x_1, x_2, x_3 représentent ces directions et j_1, j_2, j_3 les composantes du flux de diffusion associé ont pour expression :

$$j_1 = -D_1 \frac{\partial C}{\partial x_1}, \quad j_2 = -D_2 \frac{\partial C}{\partial x_2}, \quad j_3 = -D_3 \frac{\partial C}{\partial x_3} \quad (3)$$

L'équation $\vec{J} = -D\nabla\vec{C}$ implique que les coefficients de diffusion D_1, D_2 et D_3 varient avec la direction. Etant donné que D est un tenseur de rang 2, le coefficient de diffusion pour une direction est obtenu à partir de l'expression (4) :

$$D(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \alpha_1^2 \cdot D_1 + \alpha_2^2 \cdot D_2 + \alpha_3^2 \cdot D_3 \quad (4)$$

dans laquelle le coefficient α_i représente le cosinus de la direction du flux de diffusion avec l'axe i . L'équation (4) montre que la diffusion anisotrope est complètement décrite par les trois coefficients de diffusion principaux.

- Pour les cristaux uniaxiaux (hexagonaux, quadratiques, trigonaux), possédant un axe unique parallèle à l'axe x_3 (z), on a : $D_1 = D_2 \neq D_3$ et l'équation (4) se réduit à la relation (5) :

$$D(\Theta) = D_1 \sin^2(\Theta) + D_3 \cos^2(\Theta) \quad (5)$$

dans laquelle Θ représente l'angle entre la direction de diffusion et l'axe du cristal.

- Pour les cristaux cubiques et dans les milieux isotropes, tels que les métaux amorphes, le tenseur se réduit à un scalaire :

$$D_1 = D_2 = D_3 \equiv D \quad (6)$$

Dans le domaine de température 20-1500°C, les valeurs de D pour les solides oscillent entre 10^{-20} et 10^{-4} cm²/s.

Le signe moins présent dans l'équation de la première loi de Fick (2) est dû au fait que le processus de diffusion se produit dans le sens d'une diminution de la concentration de l'espèce assurant le transport atomique.

Usuellement, le gradient de concentration tient le rôle principal dans la genèse d'un flux de matière. Néanmoins, la diffusion dans les solides peut également se produire sous l'influence d'autres facteurs permettant de générer un gradient de potentiel électrochimique dans le système. Les principales forces motrices externes susceptibles de donner lieu à un phénomène de transport de matière sont celles résultant d'un champ électrique, d'un champ de températures ou d'un champ de contraintes. A titre d'exemple, la diffusion du carbone dans l'acier est induite par le gradient du champ de contraintes dans le cristal et la diffusion se produit par conséquent dans la direction opposée à celle d'une diminution de concentration [11]. Le gradient résultant de l'application d'un champ électrique peut avoir un effet similaire dans les cristaux ioniques. Dans ce cas, le transport des espèces impliquées n'a plus un caractère de diffusion libre. Il est essentiellement déterminé par un processus de migration.

Les méthodes stationnaires expérimentales telles que la méthode de perméation permettant la mesure des coefficients de diffusion s'appuient directement sur la première loi de Fick. Cependant, la détermination du coefficient de diffusion sur la base de cette relation nécessiterait d'effectuer des mesures pour un gradient de concentration qui ne varie pas au cours du temps et il est très difficile de créer de telles conditions expérimentales, en particulier dans le cadre de la diffusion dans les solides. Par ailleurs, la plupart des situations de diffusion pratiques ne sont pas des situations stationnaires, *i.e.* le flux de diffusion et le gradient de concentration en un point particulier du solide varient avec le temps, conduisant à un effet d'accumulation ou de déplétion nette des espèces mobiles. Dans ces conditions non stationnaires, l'utilisation de l'équation (2) ne convient plus. Il convient alors de faire appel à la relation (7) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (7)$$

Cette équation correspond à la seconde loi de Fick, qui lie le gradient de concentration à la vitesse de modification de la concentration provoquée par la diffusion en un point donné du système. Les changements de concentration qui se produisent durant les processus de diffusion peuvent être mesurés assez facilement, donnant ainsi accès à la détermination du coefficient de diffusion sur la base de la seconde loi de Fick.

Cette seconde loi de Fick, également appelée l'*"équation de diffusion linéaire"*, est, sous sa forme la plus élémentaire, une équation différentielle partielle du second ordre :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8)$$

Cette relation est appropriée pour décrire le transport de matière dans le cas d'une diffusivité dépendante de la concentration ($D(C)$).

L'équation (8) se simplifie selon l'expression (9) si le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

Cette expression ne peut être résolue que lorsque des conditions aux limites sont spécifiées. Les solutions particulières de cette équation ont été mentionnées par Crank, Carslaw et Jaeger [12].

Dans le cas des études faisant intervenir des traceurs (marqués par leur radioactivité ou par leur masse isotopique) les quantités d'espèces mobiles sont relativement faibles de sorte que la composition de l'échantillon durant la diffusion ne varie pas. Pour ce cas de diffusion indépendante de la concentration, l'équation (9) peut être utilisée.

III – Théorie microscopique du phénomène de diffusion dans les solides

D'un point de vue microscopique, la diffusion dans un solide peut être considérée comme une séquence de changements de sites des atomes constituant le réseau, basés sur les mécanismes élémentaires décrits dans la section I.2. L'analyse du phénomène de diffusion à l'échelle spatio-temporelle d'un saut atomique consiste à identifier les défauts ponctuels prédominants dans la structure et à déterminer les différentes catégories de mécanismes élémentaires susceptibles d'intervenir dans ce processus.

Pour un atome lourd, cet échange de site est réalisé à partir d'un saut activé thermiquement au dessus de la barrière de potentiel induite par le potentiel d'interaction existant lorsque l'atome mobile se trouve dans l'état de *point de selle**, également appelé état de *point col*, du chemin de diffusion. Cet état correspond à un maximum énergétique le long du chemin de diffusion, *i.e.* à un état de transition ou état activé (Figure 9).

Le chemin de diffusion désigne le chemin de plus basse énergie entre l'état initial et l'état final du saut. Sur le plan théorique, cet effet a été généralement décrit à travers le formalisme classique de la *théorie de l'état de transition* développé initialement pour les réactions chimiques [13-15] et appliqué ensuite aux phénomènes de diffusion [16].

Pour les atomes légers, tels que les différents isotopes de l'hydrogène (incluant le muon positif, le deutérium et le tritium), au-delà des sauts activés thermiquement, une diffusion à basse température ($T < 20$ K) est également possible. Elle repose sur un processus quantique impliquant un effet tunnel et faisant appel à des interactions de type particule-phonon ("*phonon-assisted tunnelling*") ou particule-électron ("*electron-restricted tunnelling*"). Ces deux phénomènes sont qualifiés d'effets tunnel incohérents (ou phénomènes de type *hopping*) dans la mesure où il n'existe pas de relation de phase entre les événements d'effets tunnel successifs.

(*) Le point de selle correspond, d'un point de vue mathématique, à un *maximum local* situé entre deux *minima locaux* sur la surface d'énergie potentielle. Les points de selle et les minima l'environnant sont des *points stationnaires* sur cette surface d'énergie potentielle pour lesquels la dérivée première de la fonction énergie est nulle par rapport à toutes les coordonnées.

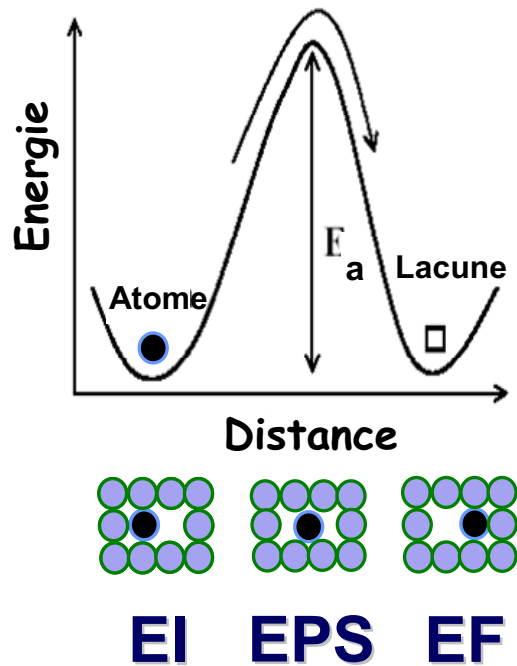


Figure 9 : Représentation schématique du diagramme énergétique associé au passage d'un site du réseau dans une configuration d'équilibre (état initial) à un site de défaut ponctuel du réseau (état final) par saut atomique – Exemple d'un mécanisme de transport lacunaire.

Le maximum énergétique le long du chemin de diffusion correspond à l'état de point selle (état de transition).

Quel que soit le mécanisme d'échange de site, il peut être caractérisé par une fréquence de saut Γ (s^{-1}) = $1/\tau$, τ représentant la *fraction de temps pendant laquelle l'atome possède l'énergie requise pour effectuer le saut*. La suite de cette synthèse sur le processus de diffusion examiné à l'échelle microscopique sera focalisée sur le mécanisme d'échange de site d'un atome lourd par activation thermique qui correspond au cas considéré dans le cadre de cette thèse*.

Deux catégories principales de théories ont conduit à la formulation d'une expression pour la fréquence de saut atomique dans les solides. La première catégorie, initiée par Wert et Zener [17] puis élaborée par Vineyard [18], est basée sur l'application de la *théorie de l'état de transition (ou état activé)* [14,19-21] qui ignore le caractère dynamique du saut en découplant les coordonnées de vitesse et de position du système et en évaluant simplement la probabilité de Boltzmann qu'une fluctuation d'énergie soit égale à la hauteur de la barrière. Le deuxième formalisme, proposé ultérieurement par Flynn [22], s'appuie sur une théorie « dynamique » qui prend en compte explicitement le caractère collectif de la diffusion. Cette approche est basée sur l'hypothèse que le saut est proche de son achèvement dès lors que l'atome a franchi une fraction importante de la distance de saut. Ces deux formulations ont conduit à une même loi d'activation thermique du processus élémentaire de diffusion.

(*) La formulation de Vineyard [18] présentée ci-après, basée sur l'application de la mécanique statistique classique, est suffisamment précise dans le cas des processus activés thermiquement mais les effets tunnels ne peuvent pas être décrits correctement sur la base de cette approche.

Selon la formulation de Vineyard [18] la vitesse de dépassement de la barrière dépend de sa hauteur et de la courbure de la surface d'énergie potentielle au voisinage de son pic. La fréquence de saut, Γ , correspondant à la probabilité de saut par unité de temps, est ainsi égale, au produit du nombre de fois ν^* que la particule approche la barrière par la probabilité de la franchir $e^{-\Delta H_d/kT}$:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = \nu \cdot e^{\Delta S_d/k} e^{-\Delta H_d/kT} = \nu^* e^{-\Delta H_d/kT} \quad (10)$$

Dans cette relation, ΔS_d et ΔH_d sont respectivement l'entropie et l'enthalpie de diffusion et $\nu^* = \nu \cdot e^{\Delta S_d/k}$ représente le terme préexponentiel donné par la relation :

$$\nu^* = \frac{\prod_{j=1}^{3N} \nu_j}{\prod_{j=1}^{3N-1} \nu'_j} \quad (11)$$

dans laquelle N et $\{\nu_j\}$ et $\{\nu'_j\}$ représentent respectivement le nombre d'atomes dans le système, et les jeux de modes propres de vibration du système lorsque l'atome est situé en configuration de point selle ($\{\nu'_j\}$) et dans sa position initiale ($\{\nu_j\}$).

Dans la théorie de Vineyard [18], la fréquence d'attaque, ν^* , apparaît ainsi comme un rapport de deux **fonctions de partition**. La fonction de partition du numérateur est celle correspondant à la configuration d'équilibre (*i.e.* état initial). La fonction de partition du dénominateur implique le potentiel du "plan selle" (plan du sommet de potentiel que toutes les trajectoires de saut doivent croiser à travers l'espace de configuration). La fréquence d'attaque représente par conséquent le rapport entre le **produit des N fréquences normales du cristal dans sa globalité au point de départ** et le **produit des $(N - 1)$ fréquences normales du cristal lorsqu'il est contraint dans une configuration de point selle**.

Il existe ainsi une corrélation importante entre le phénomène de diffusion et les vibrations caractéristiques du réseau. Dans un solide, chaque atome vibre autour d'une position d'équilibre correspondant au site normal du réseau. Ces vibrations ne peuvent conduire à un phénomène de diffusion qu'en présence de défauts ponctuels dans le réseau. Ainsi, les deux puits de potentiel caractérisant deux sites adjacents A et B – l'un étant occupé (A), l'autre étant vacant (B) – sont connectés par une barrière énergétique correspondant à un état de point selle, auquel est associée une configuration de contrainte maximale le long du chemin de diffusion (Figure 9). L'atome A exécute des mouvements d'oscillation au fond de son puits de potentiel et approche la barrière d'activation du saut avec une fréquence d'attaque ν^* , en ayant une certaine probabilité de la franchir pour atteindre le site B. Les fortes interactions de répulsion de courte portée entre l'atome approchant la position de point selle et ses plus proches voisins sont majoritairement à l'origine de la barrière de potentiel. A température ambiante, ce mouvement d'oscillation au fond du puits de potentiel ne conduit pas à un processus de diffusion dans la mesure où les sauts des atomes dans les cristaux sont

due à des vibrations thermiques de très haute fréquence. Pour la plupart des solides, la fréquence de vibration des atomes dans le réseau est en effet de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} s^{-1} . Seuls quelques rares atomes parviennent dans ces conditions à franchir la barrière d'activation. A température élevée, la fréquence de saut des atomes est en revanche inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la fréquence de vibration. Par exemple, à 700°C , elle est généralement de l'ordre de 10^8 s^{-1} . Cela signifie qu'une fois toutes les 100000 vibrations une fluctuation thermique suffisamment importante apparaît pour permettre le dépassement de la barrière d'énergie.

Dans le cas où l'atome mobile saute d'un site interstitiel à un autre site interstitiel voisin, le terme $\nu^* \exp(-\Delta H_d / kT)$ rend compte de la globalité de la partie activée du processus de diffusion. Lorsque les sauts sont effectués en direction des lacunes, un terme supplémentaire doit être ajouté de manière à rendre compte de la probabilité de présence d'une lacune dans le proche voisinage de l'atome qui tente de sauter. La concentration en lacunes C_v (définie comme une fraction de site sans dimension) est également activée thermiquement selon l'expression :

$$C_v = e^{\Delta S_f / k} \cdot e^{-\Delta H_f / kT} \quad (12)$$

où ΔS_f et ΔH_f sont respectivement l'entropie et l'enthalpie de formation d'une lacune. L'entropie de formation d'une lacune est généralement faible (de l'ordre de quelques k). Le saut atomique est ainsi donné par :

$$\Gamma' = C_v \Gamma = \nu^* e^{\Delta S_f / k} \cdot e^{-(\Delta H_f + \Delta H_d) / kT} \cong \nu^* \cdot e^{-(\Delta H_f + \Delta H_d) / kT} \quad (13)$$

IV - Relation entre les modèles microscopique et macroscopique

La diffusion est par essence une manifestation des mouvements atomiques et, de ce fait, l'observation macroscopique réalisée à travers la mesure d'un coefficient de diffusion, D doit pouvoir être reliée à l'observation microscopique du phénomène, exprimée par la fréquence de saut, Γ . Cette relation peut être obtenue en exprimant le déplacement quadratique moyen des atomes se déplaçant selon un modèle de marche au hasard.

Modèle de la marche au hasard :

Le modèle de la marche au hasard consiste à supposer que chaque saut d'une particule est indépendant de tous les sauts précédents, à la fois en longueur et en direction.

- Considérons un ensemble de particules mobiles appartenant au même sous-réseau et réparties sur des plans d'isoconcentration, susceptibles de se déplacer perpendiculairement à ces plans dans la direction x .

- Désignons par $C(x, t + \tau)$ la concentration de la particule mobile dans un plan d'abscisse x au temps $(t + \tau)$. $C(x, t + \tau)$ peut être reliée à l'ensemble des concentrations des différentes espèces présentes dans la phase au temps t , en introduisant une fonction de distribution $w(X, \tau)$ qui représente la probabilité qu'après un intervalle de temps τ la particule ait effectué un parcours de projection X sur l'axe des x . La fonction w est supposée ne dépendre ni de x ni de τ . Le bilan des particules de l'espèce mobile situées dans le plan x au temps $(t + \tau)$ et dans des plans $(x - X)$ au temps t s'écrit :

$$C(x, t + \tau) = \sum_X C(x - X, t) w(X, \tau) \quad (14)$$

Dans cette expression, la sommation doit être effectuée sur l'ensemble des valeurs de X .

Les développements limités de C suivant t et X permettent d'écrire l'expression (15) :

$$C(x, t) + \tau \frac{\partial C}{\partial t} + \dots = \sum_X [C(x, \tau) - X \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \dots] w(X, \tau) \quad (15)$$

dans laquelle les dérivées partielles de C sont définies au plan x et au temps t .

La condition de normalisation permet d'écrire :

$$\sum_X w(X, \tau) = 1 \quad (16)$$

En outre, on peut écrire :

$$\sum_X X^m w(X, \tau) = \langle X^m \rangle \quad (17)$$

où $\langle X^m \rangle$ est le moment statique d'ordre m , dont la valeur est prise sur un très grand nombre de particules. Pour des temps très courts, on peut négliger dans le membre de gauche de la relation (19) les termes non écrits. De même, la fonction $w(X, \tau)$, devient de plus en plus centrée sur $X=0$ lorsque $t \rightarrow 0$ et les termes de degré supérieur à 2 dans le membre de droite deviennent négligeables.

On aboutit ainsi à l'expression (18) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (18)$$

Pour un mouvement purement aléatoire en l'absence de force motrice, on doit appliquer dans l'expression (18) la relation $\langle X \rangle = 0$ qui permet de simplifier cette expression selon :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (19)$$

L'analogie avec la deuxième loi de Fick ($\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$) permet d'écrire la relation établie par Einstein :

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (20)$$

dans laquelle D_x désigne le coefficient de diffusion aléatoire selon la direction x.

Pour un milieu isotrope, $\langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle$. Ainsi, si l'on désigne par $\langle R^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen avec $R(x,y,z)$ on a : $\langle R^2 \rangle = \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle$. On aboutit ainsi à la relation (21), valable pour une diffusion aléatoire dans les trois dimensions ($D_x = D_y = D_z = D$) :

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle R^2 \rangle}{\tau} \quad (21)$$

Pour une particule ayant effectué n sauts successifs durant l'intervalle de temps τ , on peut écrire :

$$X = x_1 + x_2 + \dots + x_n \quad (22)$$

où x_i désigne la projection du $i^{\text{ème}}$ saut.

En élevant au carré, il vient :

$$X^2 = \sum_i x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \quad (23)$$

La valeur moyenne de X^2 sur un très grand nombre de particules est ainsi égale à :

$$\langle X^2 \rangle = \sum_i \langle x_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle x_i x_j \rangle \quad (24)$$

Pour un mouvement purement aléatoire, la moyenne $\langle x_i x_j \rangle$ est nulle. La relation (24) se simplifie alors selon :

$$\langle X^2 \rangle = \sum_i \langle x_i^2 \rangle \quad (25)$$

Dans un solide cristallisé, le nombre de sauts est limité par l'indice de coordination C relatif au sous-réseau de l'espèce mobile. Les n sauts se décomposent en plusieurs sauts de type s avec $1 \leq s \leq C$, de projection x_s . Le parcours quadratique moyen s'écrit :

$$\langle X^2 \rangle = \langle n_1 x_1^2 \rangle + \langle n_2 x_2^2 \rangle + \dots + \langle n_c x_c^2 \rangle \quad (26)$$

$$\langle X^2 \rangle = n_1 \langle x_1^2 \rangle + n_2 \langle x_2^2 \rangle + \dots + n_c \langle x_c^2 \rangle \quad (27)$$

En définissant la fréquence moyenne de saut dans le site s par :

$$\Gamma_s = \frac{\langle n_s \rangle}{\tau} \quad (28)$$

on aboutit à l'expression (29) :

$$\langle X^2 \rangle = \tau \sum_{s=1}^c \Gamma_s x_s^2 \quad (29)$$

En introduisant cette expression de $\langle X^2 \rangle$ dans la relation d'Einstein (20), on obtient l'expression (30):

$$D_x = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^c \Gamma_s x_s^2 \quad (30)$$

La prise en considération du caractère tridimensionnel des cristaux, pour lesquels les atomes ont une probabilité de saut identique dans les trois directions de l'espace, conduit à l'équation (31) dans la mesure où seulement 1/3 des sauts s'effectue selon la direction x :

$$D = \frac{1}{6} \Gamma r^2 \quad (31)$$

Cette expression permet d'établir une relation entre les caractéristiques spatio-temporelles du saut atomique (r : distance de saut, Γ : fréquence de saut) et le coefficient de diffusion de l'espèce mobile.

Cependant, il convient de considérer uniquement les sauts "efficaces" et cette expression sera dans de nombreux cas modifiée par l'intervention d'un facteur prenant en compte le caractère *corrélé* de certains mécanismes de diffusion. La notion de **facteur de corrélation** est décrite dans le paragraphe suivant.

L'effet de corrélation :

Dans les considérations précédentes sur le mécanisme de diffusion, il a été supposé que les sauts successifs d'atomes se produisent dans des directions complètement aléatoires, *i.e.* qu'ils ne sont pas corrélés les uns aux autres. Cette hypothèse n'est vérifiée qu'à la seule condition qu'après n sauts, toutes les positions possibles pour le (n+1)^e saut sont identiquement probables. Ce postulat repose sur le fait que la fréquence de vibration des atomes dans leurs sites du réseau et dans les positions interstitielles est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des sauts activés thermiquement. Pour cette raison, l'équilibre dans la région environnant le défaut est très rapidement établi entre les sauts successifs et le prochain saut va se produire sans aucun effet du saut précédent sur sa direction. Cette

considération conduit à la conclusion que la diffusion des atomes dans les cristaux est un processus de « marche au hasard » dans lequel les sauts successifs sont non corrélés. Néanmoins, l'application de ce modèle s'est avérée incorrecte lorsque certains défauts sont impliqués dans le mécanisme de diffusion. Il est alors nécessaire d'introduire un **coefficient de corrélation f** de manière à rendre compte de cet effet au niveau du coefficient de diffusion.

Dans ce cas, l'équation (31) devient :

$$D = \frac{1}{6} \Gamma f r^2 \quad (32)$$

L'introduction du facteur f dans cette expression correspond à la prise en compte des sauts "efficaces" dont le nombre est inférieur au nombre de sauts effectivement réalisés, de sorte que le coefficient de diffusion réel est inférieur au coefficient de diffusion aléatoire.

Deux sauts successifs d'un atome interstitiel ne sont pas corrélés. Par conséquent, f prend la valeur 1 pour une diffusion se produisant via un mécanisme interstitiel. En revanche, lorsque la diffusion se produit à partir d'un défaut du réseau, comme dans le cas des mécanismes lacunaires ou de type interstitiel indirect, le facteur de corrélation est toujours inférieur à un.

- Dans le cas d'un mécanisme lacunaire, f est donné par l'expression :

$$f = (1 + \langle \cos \theta_1 \rangle) / (1 - \langle \cos \theta_1 \rangle) \quad (33)$$

dans laquelle $\langle \cos \theta_1 \rangle$ est la valeur moyenne du cosinus de l'angle entre un saut atomique initial et le premier saut suivant (angle entre les vecteurs de deux sauts successifs de la particule mobile).

Le facteur f est toujours inférieur à 1, $\langle \cos \theta_1 \rangle$ étant négatif en raison de la possibilité d'un saut de retour. Chaque saut de retour élimine l'effet de deux sauts successifs. Le saut de retour immédiat se produit avec la coordination 2/Z, Z désignant le nombre de coordination. Ainsi, une fraction 2/Z, qui représente environ 20 à 30% de l'ensemble des sauts, ne contribue pas à la diffusion dans les réseaux cubiques et hexagonaux.

- Pour le cas d'un mécanisme interstitiel indirect, f est donné par la relation :

$$f = 1 - \langle \cos \theta_2 \rangle \quad (34)$$

dans laquelle $\langle \cos \theta_2 \rangle$ est la valeur moyenne du cosinus de l'angle entre la direction d'un saut (site interstitiel → site normal) et celle du saut suivant (site normal → site interstitiel).

Cet effet de corrélation des sauts successifs, intervenant pour des mécanismes de diffusion très classiques, revêt un caractère important dans le cadre de l'étude de la diffusion au moyen de traceurs. A titre d'exemple, une fois qu'un atome traceur a échangé sa position avec une lacune, il y a une probabilité "supérieure au hasard" pour que cet atome effectue un saut de retour dans la lacune voisine, annulant ainsi l'effet du premier saut.

L'utilisation du modèle de la marche au hasard a permis de démontrer qu'il existe une relation entre les modèles microscopique et macroscopique du phénomène de diffusion. Toutefois, il est important de noter que le coefficient de diffusion défini à partir de l'expression (32) diffère de celui déterminé sur la base des mesures macroscopiques étant donné qu'il dépend explicitement du mécanisme élémentaire de diffusion considéré. La relation (32) peut être utilisée, notamment, pour déterminer des coefficients de diffusion à partir de la fréquence de saut obtenue sur la base de méthodes nucléaires ou de calculs théoriques (c.f. partie V).

V – Méthodes d'étude expérimentales et théoriques du phénomène de diffusion

D'un point de vue macroscopique, le phénomène de diffusion peut être étudié notamment par perméation ou sur la base d'un échange isotopique suivi d'une analyse SIMS, A partir de ces méthodes, la diffusion est étudiée sur une longue distance (*i.e.* très grande vis-à-vis de la distance interatomique : $\langle X^2 \rangle^{1/2} \gg \lambda$). Ces approches expérimentales permettent d'accéder à la mesure d'un flux, de l'intégrale d'un flux, ou d'un profil de concentration $C(x, y, z, t)$ et d'en déduire le coefficient de diffusion D . Sur le plan théorique, une même information macroscopique du phénomène de diffusion peut être obtenue en calculant le coefficient de diffusion à partir d'une approche de Dynamique Moléculaire. Par ailleurs, dans le cas des conducteurs ioniques, le transport atomique peut être étudié par spectroscopie d'impédance. Cette méthode permet d'accéder aux propriétés de conductivité ionique d'un matériau. Elle ne repose pas sur la mesure d'un flux mais sonde également le processus de diffusion à une échelle macroscopique. L'avantage de cette approche réside dans le fait qu'elle permet d'évaluer les composants de transport au sein du réseau et dans les joints de grains contrairement aux techniques citées précédemment qui ne donnent accès qu'à une information globale, résultant de l'ensemble des contributions au phénomène de diffusion.

Les méthodes d'étude expérimentale du phénomène de diffusion à une échelle spatiale caractéristique du saut atomique sont essentiellement des méthodes dites "nucléaires" [23-25]. Cette dénomination globale fait référence à différentes techniques dont la caractéristique commune consiste en leur aptitude à évaluer la Transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation d'un atome effectuant un déplacement au sein du réseau. Cette propriété leur confère la possibilité de rendre compte de la dynamique de diffusion à travers chaque processus élémentaire de mobilité, dans la mesure où elles sondent individuellement les mouvements de chaque noyau. Leur mise en œuvre ne fait pas intervenir un flux de particules et la description du phénomène de diffusion par ces approches n'est donc pas reliée aux lois de Fick. Ces méthodes diffèrent ainsi très distinctement des techniques décrites dans le paragraphe précédent pour lesquelles la distribution atomique est évaluée sur un domaine spatial macroscopique (*i.e.* étendu vis-à-vis de la distance interatomique : $\langle X^2 \rangle^{1/2} \gg \lambda$) après un grand nombre de sauts, qui peuvent être caractérisés par différents mécanismes

élémentaires de diffusion. L'information obtenue sur la diffusion à partir des méthodes non nucléaires est par conséquent *globale* et *moyennée*, à la fois sur le plan spatial et sur le plan temporel. A l'inverse, les méthodes nucléaires sont sensibles aux faibles déplacements et apportent par conséquent une information à l'échelle d'un saut atomique (*i.e.* à l'échelle de la distance interatomique : $\langle X^2 \rangle^{1/2} \cong \lambda$). Les principales méthodes "nucléaires" correspondent essentiellement à la RMN et à la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons (Incoherent QENS : Quasi Elastic Neutron Scattering). Parmi ces deux techniques, la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons est potentiellement plus intéressante dans la mesure où elle donne accès à la fois à la fréquence et au vecteur de saut, par connaissance de la fonction de corrélation spatio-temporelle $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{t})$. Elle permet ainsi d'apporter des éléments d'information précieux sur les mécanismes élémentaires de transport atomique. En revanche, la RMN ne fournit que la fonction de corrélation temporelle, $\mathbf{G}(\mathbf{t})$. Par conséquent, cette méthode ne permet pas, à la différence de la technique QENS, d'accéder aux vecteurs de saut. Cependant, dans le cadre de l'étude des oxydes conducteurs ioniques, la mise en œuvre d'une analyse des propriétés dynamiques à partir de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons est compromise par le fait que la section efficace incohérente de l'oxygène est nulle (*i.e.* fonction d'auto-corrélation inaccessible). A l'inverse, la RMN présente l'avantage d'être envisageable pour l'ensemble des oxydes que l'on souhaiterait étudier. Une description détaillée de l'application de la méthode RMN à l'étude des phénomènes de diffusion dans les solides est fournie dans le chapitre 5. D'autres techniques telles que les spectroscopies Mössbauer et "PAC" (Perturbed Angular Correlation) peuvent également être utilisées pour évaluer les caractéristiques de diffusion des matériaux à l'échelle microscopique [25].

Sur le plan des méthodes de simulation, la diffusion à l'échelle du saut atomique peut être analysée à partir de calculs atomistiques (approche semi-empirique) [26] ou sur la base de calculs s'appuyant sur la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (approche *ab initio*). Ces calculs donnent accès à l'enthalpie d'activation des divers chemins de diffusion en évaluant la différence d'énergie entre l'état de point selle et l'état initial. Ils permettent ainsi d'identifier très distinctement les chemins de diffusion préférentiels. Par ailleurs, la Théorie de la Fonctionnelle de la densité permet d'accéder au facteur préexponentiel ν^* , donnant ainsi la possibilité de caractériser de façon complète l'activation thermique du phénomène de diffusion. L'évaluation de ce facteur peut être obtenue en déterminant la matrice dynamique qui correspond à la matrice inverse de la matrice des constantes de force dans un volume environnant l'atome mobile. Une estimation simplifiée de ν^* peut également être entreprise en considérant que l'approximation d'Einstein est applicable pour le système étudié. Dans ce cas, seuls les modes vibrationnels de l'atome mobile doivent être considérés. Cette approximation réduit ainsi considérablement la complexité du problème à traiter dans la mesure où elle permet de diminuer la taille de la matrice à calculer de $3N \times 3N$ à 3×3 . D'autre part, il sera démontré au cours de cette thèse que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, utilisée de façon conjointe avec une analyse topologique de la densité électronique, peut apporter des informations allant bien au-delà des facteurs ν^* et ΔH_d . Ces aspects seront présentés dans les chapitres 3 et 4.

*Ce premier chapitre a permis de présenter les fondements de base des processus de transport atomique et d'établir le cadre théorique nécessaire à l'étude de ce phénomène. Cette présentation permet de constater que la diffusion dans les solides relève de plusieurs composantes conduisant à une complexité de l'analyse de ce processus. La connaissance du phénomène de transport peut être considérée selon deux échelles spatio-temporelles distinctes (macroscopique et microscopique) pour lesquelles des modèles théoriques ont été formulés. Les moyens d'investigation expérimentaux et théoriques de la diffusion dans les solides peuvent également être répertoriés selon deux catégories principales associées à ces deux échelles. Les approches expérimentales donnant accès à la connaissance microscopique du transport atomique sont essentiellement des méthodes dites nucléaires (e.g. RMN, Incoherent- $QENS$, spectroscopie Mössbauer, ...). De manière à évaluer la composante de diffusion de réseau, ces approches doivent préférentiellement être appliquées à l'étude de monocristaux. Sur le plan théorique, une même information peut être obtenue en faisant appel à des calculs atomistiques ou à des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Toutefois, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité présente l'avantage – comparativement à la méthode atomistique – de reposer sur une approche *ab initio*. D'autre part, cette thèse permettra de constater que les informations accessibles à partir de la DFT sont relativement plus détaillées, allant bien au-delà d'une simple considération de l'aspect énergétique du problème.*

Références bibliographiques

- [1]: A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [2]: D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford (1984)
- [3]: A.R. Allnatt, A.B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, (1993).
- [4]: H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim (1995).
- [5]: G. R. Love, *Acta Met.*, **12**, 731 (1964).
- [6]: E. W. Hart, *Acta Met.*, **5**, 597 (1957).
- [7]: C. Zener, *Acta Cryst.*, **3**, 346 (1950).
- [8]: P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York (1963).
- [9]: J. R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D. Van Nostrand, London (1968).
- [10]: S. Konobeevski, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **13**, 200, 418 (1948).
- [11]: W. Seith, *Diffusion in Metallen*, Springer, Berlin (1955).
- [12]: J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, New York (1999).
- [13]: H. Eyring, *Chem. Rev.*, **17**, 65 (1935).
- [14]: H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935).
- [15]: H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
- [16]: voir e.g. A.E. Stearn, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **44**, 955 (1940).
- [17]: C.A. Wert, C. Zener, *Phys. Rev.*, **76**, 1169 (1949).
- [18]: G.H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 121 (1957).
- [19]: S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processing*, McGraw-Hill, New York (1941).
- [20]: P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251 (1990).
- [21]: G. Wahnström, in *Interaction of Molecules with Solid Surfaces*, edited by V. Bortoloni, N. M. March, M. P. Tosi, Plenum Press, New York (1990).
- [22]: C. P. Flynn, *Phys. Rev.*, **171**, 682 (1968).
- [23] : R. Hempelmann, *Quasielastic Neutron Scattering and Solid State Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (2000).
- [24] : M. Kaisermayr, B. Sepiol, J. Combet, R. Rüffer, C. Pappas, G. Vogl, *J. Synchrotron Rad.*, **9**, 210 (2002).
- [25] : W. Petry, G. Vogl, *Mater. Sci. Forum*, **15-18**, 323 (1987).
- [26] : M. Born, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, Teubner, Leipzig (1923).

Chapitre

2

Etat des connaissances sur le phénomène de conduction ionique dans les oxydes de structure type fluorine et K_2NiF_4

Sommaire

I - Les oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine	38
I.1 - Description structurale, aspects généraux et propriétés de conductivité ionique	39
I.2 - Phénomène d'association de défauts	46
I.2.1 - Présentation générale	46
I.2.2 - Incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution thermique de la conductivité ionique	49
I.2.3 - Discussion du phénomène d'association de défauts du point de vue structural	54
I.2.4 - Origine physico-chimique du phénomène d'association de défauts	55
I.2.5 - Incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution de la conductivité ionique en fonction du taux de dopants	58
II - Les oxydes conducteurs ioniques de structure type K_2NiF_4	62
II.1. - Les oxydes doubles stœchiométriques A_2BO_4	62
II.2 - L'oxyde double surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$	66
II.2.1 - Propriétés de conductivité ionique et considérations structurales	66
II.2.2 - Les mécanismes de compensation de la charge de l'oxygène excédentaire	71
II.2.3 - La formation de défauts intrinsèques	72
II.2.4 - Les mécanismes de diffusion	74

Les oxydes conducteurs ioniques étudiés au cours de cette thèse correspondent aux oxydes de structure fluorine et au composé $La_2NiO_{4+\delta}$ de structure type K_2NiF_4 . Ce chapitre a pour objet la présentation des différents aspects relatifs au phénomène de conduction ionique dans ces matériaux. En particulier, les acquis concernant les défauts ponctuels prédominants et les mécanismes préférentiels de diffusion sont abordés. La discussion menée dans cette partie doit ainsi permettre d'évaluer le degré de connaissance du phénomène de transport ionique au sein de ces composés. Cette démarche donnera accès aux caractéristiques essentielles qui devront être considérées dans la modélisation faisant l'objet de cette thèse, tant sur le plan structural que sur celui des processus élémentaires de diffusion.

I – Les oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine

Découverte il y a plus d'un siècle par Nernst à partir de dérivés de la zirconite, la propriété de superconduction ionique dans les oxydes est actuellement utilisée dans un nombre croissant d'applications (piles à combustible SOFC [Annexe 1], catalyse, membranes denses pour la séparation de l'oxygène, ...). Toutefois, en raison de la performance moyenne des premiers matériaux étudiés, l'utilisation de ces composés est restée confinée durant de nombreuses années aux dispositifs ne nécessitant pas de fortes densités de courant, tels que les capteurs d'oxygène. Le caractère restreint de ce domaine d'application repose principalement sur le fait que la mobilité de l'ion oxygène dans le sous-réseau anionique n'est pas aussi élevée que celle caractérisant des éléments plus légers, comme le proton, ou de charge formelle moins importante, comme l'ion F^- . Le transport dans ces conducteurs fait en effet appel à un ion caractérisé par un rayon ionique assez élevé ($r_{O^{2-} [VIII]} \sim 1.42 \text{ \AA}$; $r_{O^{2-} [VI]} \sim 1.40 \text{ \AA}$ [1]) et de charge formelle 2- le conduisant à interagir fortement avec le sous-réseau cationique. Une forte mobilité dans ces matériaux requiert de ce fait des conditions structurales optimales pour favoriser le transport de cette espèce. Les exigences imposées par le développement technologique de certaines applications telles que la nécessité d'abaissement de la température de fonctionnement ou l'augmentation de la densité de courant ont progressivement conduit la communauté scientifique à rechercher des oxydes meilleurs conducteurs ioniques que la zirconite stabilisée, qui a longtemps constitué l'électrolyte solide modèle pour une application dans le dispositif SOFC. Ce travail d'investigation, mené à la fois sur le plan de la synthèse et sur celui de la mise en évidence des propriétés de transport ionique, a abouti à la découverte de nouvelles phases ou familles de matériaux capables d'approcher ou de remplir les critères d'utilisation dans ces dispositifs. Les familles d'oxydes pour lesquelles une superconduction ionique a été relevée sont aujourd'hui relativement nombreuses. Elles peuvent être répertoriées selon neuf catégories principales [2,3] :

- oxydes de structure type fluorine
- oxydes de structure type β - Bi_2O_3 rhomboédrique
- oxydes de structure type perovskite
- oxydes de structure type brownmillerite
- oxydes de structure type Ruddlesden-Popper
- oxydes de structure type pyrochlore
- oxydes de structure type anti- α -AgI
- oxydes de structure type Aurivillius (Bi_2O_2)($A_{n-1}B_nO_x$)
- oxydes de structure type apatite

Les caractéristiques structurales et de conductivité ionique seront présentées au cours de ce chapitre pour les oxydes de structure fluorine et pour ceux caractérisés par une structure K_2NiF_4 appartenant à la série des oxydes de type Ruddlesden-Popper [4] (oxydes de formule $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ avec $n = 1$, *i.e.* oxydes A_2BO_4).

I.1 – Description structurale, aspects généraux et propriétés de conductivité ionique

La structure fluorine (A_4O_8) peut être décrite comme un arrangement cubique simple d'anions au sein duquel la moitié des sites cubiques est occupée par des cations de façon alternée (Figure 1). Une description alternative de cette structure peut être envisagée en plaçant les cations à l'origine de la maille, permettant de visualiser la coordinence tétraédrique de l'anion (Figures 2a et 2b). Cela correspond à une structure cubique faces centrées dans laquelle les cations sont positionnés en sites (4a) (000) et les anions se situent en sites (8c) $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. De nombreux composés possédant cette structure présentent une chaleur spécifique anormale à une température élevée se situant aux alentours de 80% de la température de fusion. Cet effet traduit un accroissement important de la conductivité ionique comparativement aux matériaux classiques, résultant de la mobilité élevée des défauts au sein de ces structures.

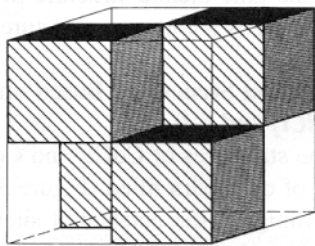


Figure 1

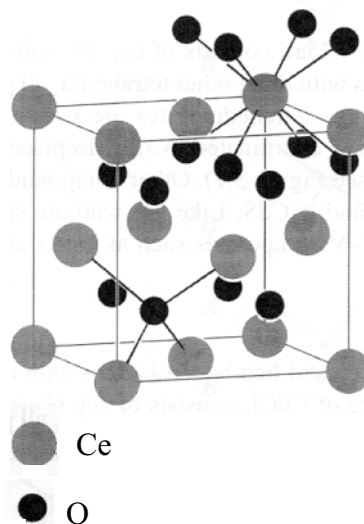


Figure 2a

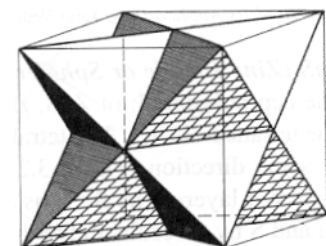


Figure 2b

D'un point de vue historique, les matériaux de structure type fluorine constituent la catégorie d'oxydes conducteurs la plus largement étudiée, principalement en raison de l'intérêt porté initialement à la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) dans le cadre de l'application SOFC. Les oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine sont les oxydes des éléments Zr et Hf du groupe IVB (ZrO_2 , HfO_2), du lanthanide Ce (CeO_2), de l'uranide Th (ThO_2), et de l'élément Bi du groupe VA (δ - Bi_2O_3). Au sein de la majeure partie de ces oxydes, le dopage réalisé à partir d'ions de valence inférieure à la valence du métal (+IV) permet d'accroître la concentration en porteurs de charge anioniques et de diminuer la température permettant d'obtenir des propriétés de conduction ionique satisfaisantes, tout en maintenant une structure de type fluorine. Par ailleurs, pour deux de ces oxydes (ZrO_2 et HfO_2), l'introduction de dopants à partir d'oxydes alcalino-terreux (CaO, MgO) ou de sesquioxydes de terres rares (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , ...) est nécessaire pour stabiliser la structure sous

la forme fluorine (pour la zirconite, ZrO_2 , par exemple, le rapport des rayons ioniques cation/anion, r_C/r_A , est égal à 0.724 tandis que le critère permettant d'atteindre une structure fluorine correspond à : $0.732 < r_C/r_A < 1$). ZrO_2 et HfO_2 possèdent une structure fluorine stabilisée lorsque ~10% molaire d'oxyde de cation di- (CaO , ...) ou trivalent (Y_2O_3 , ...) a été substitué dans la structure hôte.

Le fait que certains oxydes de structure fluorine constituent de bons conducteurs ioniques est assez remarquable si l'on considère le point de fusion relativement élevé de ces composés ($T_{f\ ZrO_2} = 2677^\circ C$, $T_{f\ HfO_2} = 2780^\circ C$, $T_{f\ CeO_2} = 2600^\circ C$, $T_{f\ ThO_2} = 3205^\circ C$). Les raisons de cette conductivité élevée peuvent être principalement reliées à deux propriétés importantes de la structure fluorine :

- (i) l'aptitude de cette structure à s'accommoder d'un fort degré de désordre ;
- (ii) la mobilité élevée des lacunes anioniques dans la structure fluorine, résultant du caractère ouvert de cette structure.

Concernant la première propriété, il faut souligner le fait que la solubilité des ions sous-valents dans les oxydes de structure fluorine est très élevée comparativement à celle relevée dans la structure $NaCl$. Cette capacité leur confère ainsi la possibilité d'introduire un nombre important de lacunes anioniques (par phénomène de compensation de charge), qui constituent généralement les porteurs de charge pour le phénomène de conduction ionique au sein de ces matériaux. Pour illustrer l'existence de la deuxième propriété, on peut noter que dans CaF_2 (et dans les fluorures homologues), il a été démontré à la fois théoriquement et expérimentalement que les lacunes se déplacent plus rapidement que les ions fluor interstitiels [5]. Une telle observation a également été fournie dans le cas des oxydes. Cet effet est contraire à la situation usuelle et favorise le phénomène de transport atomique dès lors qu'un taux élevé de lacunes est présent dans un matériau appartenant à cette catégorie structurale.

Ces remarques soulignent le caractère favorable d'une structure hôte de type fluorine sur le plan de la conduction ionique. Toutefois cette caractéristique générale ne permet pas de rendre compte de la différence de conductivité ionique entre les divers oxydes de structure type fluorine. Les caractéristiques structurales et les propriétés de conduction de ces matériaux sont décrites ci-après.

- La zirconite (ZrO_2) est un matériau polymorphe caractérisé par l'existence de trois phases structurales distinctes en fonction du domaine de température : une forme monoclinique de groupe d'espace : $P2_1/c$ ($T < 1400\ K$), une forme quadratique (groupe d'espace : $P4_2/nmc$) ($1400\ K < T < 2570\ K$), et une forme cubique de structure fluorine (groupe d'espace : $Fm\bar{3}m$) aux températures plus élevées jusqu'au point de fusion ($2570\ K < T < 2980\ K$) (Figures 3a, b, et c).

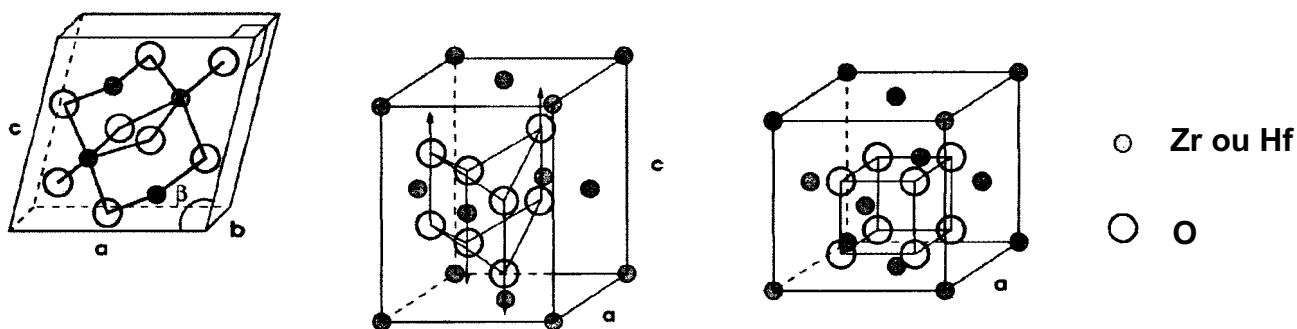
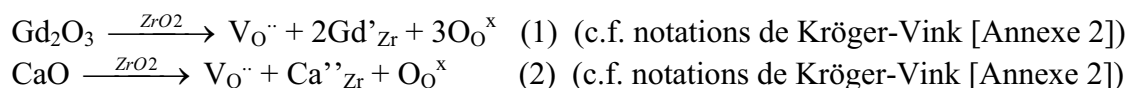


Figure 3a : Forme monoclinique de ZrO_2 et HfO_2 .

Figure 3b : Forme quadratique de ZrO_2 et HfO_2 .

Figure 3c : Forme cubique de ZrO_2 et HfO_2 .

Le zirconium +IV, de par sa trop petite taille, préfère la coordinence [VII] et ne passe en coordinence [VIII] qu'à très haute température, lorsque la concentration en défauts ponctuels intrinsèques (de type Frenkel) apporte une entropie de stabilisation suffisante. Aux températures moyennement élevées, la forme cubique de la zirconie n'existe de ce fait que par addition de dopants trivalents (Y, ...) ou divalents (Ca, ...). Il s'agit alors de "zirconie stabilisée" dont la forme la plus connue correspond à un matériau dénommé "YSZ" selon l'acronyme anglais utilisé pour désigner "Ytria-stabilized zirconia" (associé généralement à un taux d'insertion d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) de 8% mol). Au-delà de la stabilisation sous la forme cubique de la zirconie, cette insertion de dopants est à l'origine de ses propriétés de conduction ionique dans la mesure où les cations sous-valents (généralement trivalents ou divalents) introduits conduisent à la formation de défauts ponctuels de compensation. Dans les solutions solides ainsi formées, les cations invités (Y^{3+} , Ca^{2+} , ...) se positionnent par substitution dans les sites des cations hôtes (Zr^{4+}) et génèrent des lacunes en ions oxygène, notées $V_O^{\cdot\cdot}$ selon la nomenclature de Kröger-Vink [Annexe 2] (équations (1) et (2)), afin de maintenir la neutralité électrique locale au sein du cristal. Cet accroissement du nombre de porteurs de charge est à l'origine de leurs propriétés de conduction ionique. La substitution de Zr^{4+} par un cation divalent génère une lacune tandis que dans le cadre d'un dopage effectué à partir de cations trivalents une lacune n'est obtenue que pour la substitution de deux ions dopants. Les composés issus de la formation de ces solutions solides ont ainsi pour formule : $M_{1-x}Ca_xO_{2-x}(V_O^{\cdot\cdot})_x$ et $M_{1-x}Y_xO_{2-x/2}(V_O^{\cdot\cdot})_{x/2}$ dans le cas d'un dopage divalent et trivalent respectivement. En notation de type Kröger-Vink, les équations de substitution des cations du réseau hôte par des dopants sont exprimées de la façon suivante (exemples de substitution de Zr^{4+} par un ion trivalent (1) et divalent (2) dans la zirconie) :



L'intérêt principal de la zirconie stabilisée réside dans sa stabilité chimique élevée, en particulier au sein des dispositifs électrochimiques, vis-à-vis des agents réducteurs – l'ion Zr^{3+} possédant une stabilité relativement restreinte. Par ailleurs, l'enthalpie standard de formation de la zirconie étant négative et relativement élevée en valeur absolue, celle-ci présente également une très bonne capacité de résistance sur le plan de la décomposition thermique. Néanmoins, cette phase demeure limitée du point de vue de ses performances en termes de conduction ionique. En particulier, elle est apparue inadaptée sur le plan économique dans la

mesure où l'on s'oriente actuellement vers un abaissement de la température de fonctionnement et/ou une augmentation des densités de courant dans les systèmes électrochimiques, notamment au sein des dispositifs SOFC.

- L'hafnine (HfO_2) possède des caractéristiques structurales relativement proches de celles de la zircone en raison de la forte similitude chimique des éléments Hf et Zr (éléments du groupe IVB ; rayons ioniques très proches : $r_{[VIII] Hf^{4+}} = 0.83 \text{ \AA}$, $r_{[VIII] Zr^{4+}} = 0.84 \text{ \AA}$ [1]). De même que la zircone, le dioxyde d'hafnium est ainsi caractérisé par trois phases : une phase monoclinique (groupe d'espace : $P2_1/c$), une phase quadratique (groupe d'espace : $P4_2/nmc$), et une phase cubique de structure fluorine (groupe d'espace : $Fm\bar{3}m$) (Figures 3 a, b et c). Du point de vue de la conductivité ionique, les oxydes à base d'hafnine dopée ont été beaucoup moins étudiés que ceux à base de zircone en raison de leurs propriétés de conduction ionique très nettement inférieures [6-7] (Figure 4). De plus, les composés dopés peuvent présenter des problèmes de stabilité. Notamment, la phase fluorine dans le système HfO_2 -CaO est stable uniquement à des températures relativement élevées. En outre, les solutions solides fortement dopées en calcium se décomposent en HfO_2 monoclinique et $CaHf_4O_9$.

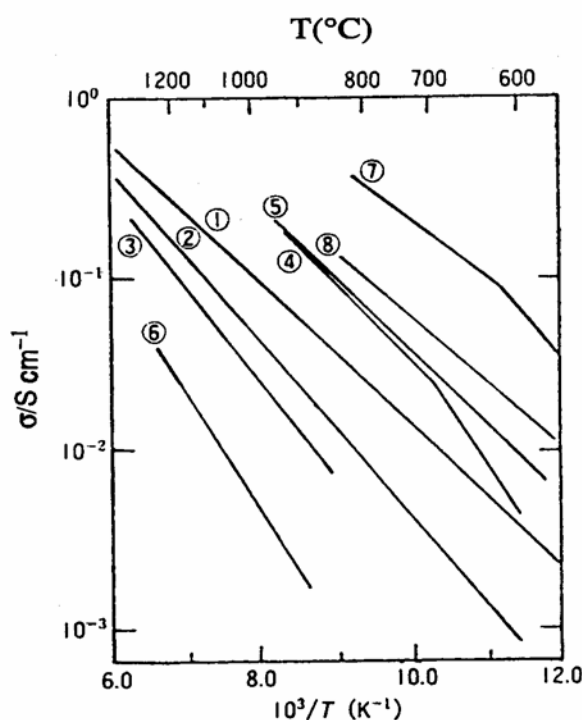


Figure 4 : Courbes de conductivité (σ) d'oxydes conducteurs en fonction de $1/T$.
D'après Arai [8].

1. $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ 3. $(ThO_2)_{0.93}(Y_2O_3)_{0.07}$ 5. $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$ 7. $(Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}$
2. $(ZrO_2)_{0.87}(Y_2O_3)_{0.13}$ 4. $(CeO_2)_{0.8}(GdO_{1.5})_{0.2}$ 6. $(HfO_2)_{0.88}(CaO)_{0.12}$ 8. $(Bi_2O_3)_{0.75}(WO_3)_{0.25}$

- Contrairement à la zircone ou à l'oxyde d'hafnium, la cérine (CeO_2) et la thorine (ThO_2) présentent une structure fluorine dès la température ambiante et jusqu'à leur point de fusion sans nécessiter l'introduction de dopants. Toutefois, comme pour le cas de la zircone, la conduction ionique dans ces matériaux relève de l'existence de défauts extrinsèques introduits par dopage selon les modalités décrites précédemment.

Les oxydes de thorium sont généralement caractérisés par une conductivité ionique plus faible que celle de la zircone pour des taux de dopants équivalents (Figure 4). Leur

principal avantage réside dans leur stabilité thermodynamique exceptionnelle ($T_f \text{ ThO}_2 = 3205^\circ\text{C}$). Cette propriété peut se révéler avantageuse pour des conditions de températures élevées ($>1600^\circ\text{C}$) ou dans des conditions très fortement réductrices dans lesquelles l'observation d'une légère conductivité électronique de la zirconite a été relevée. Par ailleurs, ces matériaux sont caractérisés par une très grande inertie chimique et par une excellente tenue vis-à-vis de la corrosion. Toutefois, étant donné leur plus faible conduction ionique, les oxydes de thorium ne constituent pas une alternative aux oxydes de type zirconite en matière de propriétés d'électrolyte solide.

En revanche, les oxydes de cérium possèdent des caractéristiques de conduction ionique bien plus intéressantes que celles des oxydes de zirconium correspondants (Figure 4). A titre d'exemple, $\text{CeO}_2\text{-}10\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$ présente une conductivité de l'ordre de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 750°C , valeur qui est comparable à celle des systèmes $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ à 1100°C et $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ à 1000°C . Les oxydes de type cérique peuvent de ce fait se substituer favorablement aux composés à base de zirconite en tant qu'électrolyte solide, en permettant d'abaisser la température de fonctionnement des dispositifs électrochimiques. Cependant, ces oxydes sont caractérisés par une tendance à la réduction facilitée par le caractère stable du cérium au degré d'oxydation +III. Cette caractéristique est problématique dans la mesure où elle génère l'apparition d'une composante électronique au niveau de la conductivité totale du composé qui peut conduire à un court-circuit pénalisant pour une utilisation du matériau en tant qu'électrolyte solide. Pour contourner ce problème, plusieurs travaux de recherche ont suggéré de réaliser sur la cérique le dépôt d'une couche mince de zirconite stabilisée à l'yttrium [9-10]. Ce processus conduit bien à la suppression de la contribution électronique du phénomène de conduction sans augmenter de façon significative la résistance globale de la cellule. Néanmoins, une réaction peut se produire entre la cérique et la zirconite limitant l'efficacité de ce dépôt sur une longue durée [11]. Toutefois, malgré sa réductibilité, la cérique demeure avantageuse pour les dispositifs fonctionnant à une température moyenne où son caractère réductible est alors beaucoup moins prononcé qu'il ne l'est à plus haute température. Dans la fabrication d'une pile SOFC moyenne température (Intermediate Temperature SOFC : IT-SOFC) notamment, le remplacement de la zirconite stabilisée à l'yttrium (YSZ) par la cérique dopée au gadolinium (CGO : $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) permettrait d'abaisser la température de fonctionnement de 700°C à 500°C [12] (Figure 5). Une étude très détaillée menée par Steele [13] a en effet permis de démontrer la viabilité sur les plans technique et économique de ce matériau concernant son utilisation en tant qu'électrolyte solide pour les piles SOFC de puissance moyenne, fonctionnant à 500°C .

Au cours de ces dernières années, la cérique a également été considérée avec une attention particulière par la communauté scientifique en raison de ses propriétés d'activité catalytique vis-à-vis des réactions d'oxydation qui lui confèrent un intérêt considérable dans le domaine des applications électrocatalytiques. Ces applications potentielles incluent notamment une utilisation en tant que matériau d'anode pour les piles SOFC. Les matériaux à base de cérique dopée peuvent aussi être utilisés en tant que membranes conductrices mixtes dans le cadre de la séparation de l'oxygène de l'air.

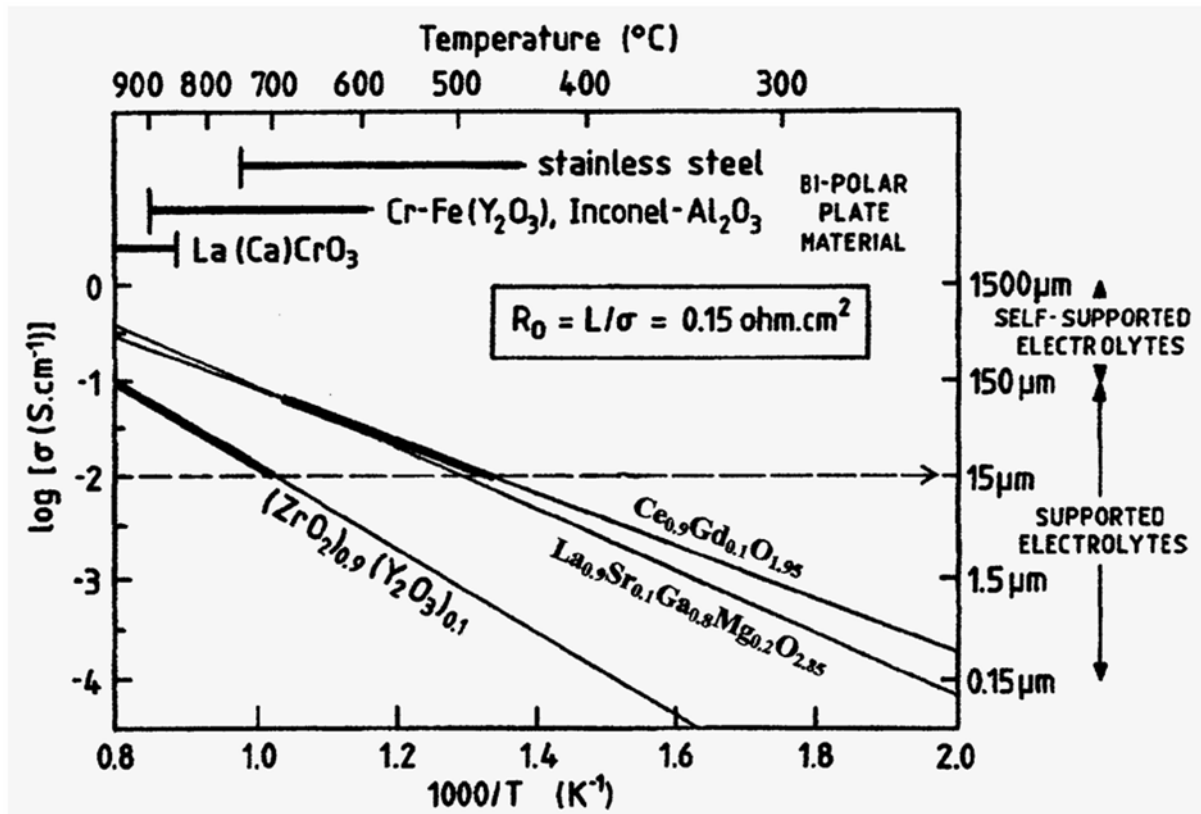


Figure 5 : Valeurs de conductivité ionique en fonction de $1/T$ pour différents électrolytes solides. D'après : Steele [12].

- Le sesquioxyde de bismuth Bi_2O_3 est un matériau polymorphe caractérisé par l'existence de quatre phases structurales : α , β , γ et δ . La transition de phase de la forme monoclinique α vers la forme cubique δ se produit à $729^\circ C$ [14]. Cette transition de phase s'accompagne d'un accroissement relativement conséquent de conductivité ionique : celle-ci gagne en effet 3 ordres de grandeur, passant de 10^{-3} à $1 S.cm^{-1}$. Le conducteur ionique $\delta-Bi_2O_3$ se différencie des autres oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine par le fait qu'il présente comme $\alpha-AgI$ ou $\beta-Al_2O_3$ un fort désordre intrinsèque. Ce matériau possède en effet une structure fluorine lacunaire comportant 25% de lacunes en oxygène ($Bi_4O_6 \square_2$). Ce nombre important de défauts ponctuels intrinsèques lui confère des propriétés de conductivité ionique exceptionnellement élevées sans nécessiter l'introduction de porteurs de charge par dopage à partir d'ions sous-valents. Au-delà du rôle joué par le nombre important de porteurs de charge intrinsèques, caractérisant la phase $\delta-Bi_2O_3$, la polarisabilité de l'élément bismuth, résultant de sa paire électronique non engagée $6s^2$, semble constituer un facteur favorisant largement la conductivité ionique dans ce matériau. Plusieurs études structurales ont en effet démontré que cette paire électronique occupe généralement un volume moyen du même ordre de grandeur que celui d'un ion oxygène. Cette spécificité confère au sous-réseau cationique un caractère de déformabilité électronique qui est relativement propice au phénomène de transport ionique. Néanmoins, son utilisation au sein de dispositifs électrochimiques est limitée en raison de sa tendance à la décomposition sous des conditions réductrices. De plus, il est difficilement envisageable de l'employer pur au sein d'un dispositif électrochimique dans la mesure où son domaine de stabilité thermique est relativement restreint : $\delta-Bi_2O_3$ non dopé reste stable uniquement entre $729^\circ C$ et son point de fusion ($824^\circ C$). Des recherches concernant l'addition de dopants ont de ce fait été conduites dans l'objectif de stabiliser ce matériau sous la forme fluorine à une température inférieure à ce domaine de stabilité. Takahashi et Iwahara [15] ont

démonstré l'aptitude à stabiliser la phase δ à $T \ll 729^\circ\text{C}$ par l'addition de dopants hexavalents, pentavalents, trivalents ou divalents (*e.g.* BaO, SrO, Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 et WO_3). Dans tous les cas cependant, l'addition d'ions stabilisants a pour conséquence de diminuer la conductivité ionique, confirmant la nature intrinsèque des propriétés de transport du matériau $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Toutefois, la phase δ stabilisée par substitution à partir de 25% molaire d'une terre rare ou de WO_3 demeure largement plus performante que les autres oxydes de structure fluorine en termes de conduction ionique (Figure 4). Malheureusement, de la même manière que les oxydes de cérium, ces matériaux subissent facilement une réduction de sorte que leur nombre de transport décroît rapidement en atmosphère réductrice. Pour $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ porté à 600°C , une pression d'oxygène supérieure à 10^{-13} atm est nécessaire pour maintenir un nombre de transport de l'oxygène, $t_{\text{O}^{2-}}$, supérieur à 0.99. D'autre part, les oxydes à base de bismuth sont caractérisés par une instabilité chimique assez pénalisante.

Les données répertoriées sur la Figure 4 ont permis d'établir le classement des matériaux de structure fluorine par ordre décroissant de conductivité ionique : $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{ThO}_2 > \text{HfO}_2$. Cependant, les raisons physico-chimiques permettant de rationaliser l'existence de ce classement n'ont pas été abordées dans la mesure où très peu d'études ont tenté de déterminer l'origine de l'écart de conductivité ionique entre ces divers oxydes de structure fluorine. Si la supériorité du sesquioxyde de bismuth est facilement attribuable à des facteurs très favorables (nombre de porteurs de charge intrinsèques très élevé, polarisabilité de l'élément bismuth) que ne présentent pas les autres oxydes, l'écart important de conductivité ionique entre la zirconite et l'hafnite d'une part et entre la cériumite et la thorianite d'autre part, au sein des deux catégories d'oxydes des éléments IVB et IIIB respectivement, est beaucoup plus inattendu. Dans un article de revue concernant les oxydes ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 et HfO_2 , Kharton *et al.* [16] ont souligné le fait que l'hafnite stabilisée est caractérisée par une plus forte conductivité électronique de type p et une plus faible conductivité ionique que la zirconite stabilisée. Par ailleurs, ils ont remarqué que la différence de propriétés de transport électrique entre la thorianite et la cériumite semble être analogue à celle mentionnée concernant l'hafnite et la zirconite : les électrolytes à base de thorianite sont caractérisés par une conductivité ionique bien inférieure à celle de la cériumite tandis que la conductivité électronique de type p dans des conditions oxydantes est plus élevée pour la thorianite qu'elle ne l'est pour la cériumite [17-19]. Kharton *et al.* [16] en ont conclu que l'accroissement du numéro atomique au sein d'un même groupe semble jouer un rôle important au niveau des propriétés de conductivité à la fois électronique et ionique, conduisant visiblement à une diminution de la conductivité anionique et à une augmentation du transport électronique. Cependant, ces auteurs n'ont pas mentionné les origines physico-chimiques qui seraient susceptibles d'expliquer la forte différence de conduction ionique existant entre ces matériaux.

Sur le plan du transport atomique, il faut noter que, dans ces divers oxydes de structure fluorine, les cations diffusent beaucoup plus lentement que les ions oxygène de sorte que l'ensemble du sous-réseau cationique peut généralement être considéré comme "gelé" en dessous de $\sim 1000^\circ\text{C}$ [20]. Au vu de l'immobilité des cations, une distribution relativement aléatoire des ions dopants aurait pu être attendue. Ce type de distribution ne favorise pas *a priori* l'existence de défauts compensés partiellement $(\text{MV}_\text{O})^\cdot$ ou totalement $(\text{MV}_\text{O})^x$ ((c.f. notations de Kröger-Vink [Annexe 2])). Cependant, compte tenu de la mobilité de la lacune, l'existence d'une attraction coulombienne entre le dopant substitutionnel de charge effective négative, M_{Ce}' , et la lacune chargée positivement, V_O^\cdot , doit donner lieu à une énergie de

liaison permettant la formation des entités $(MV_O)^\cdot$ et $(MV_O)^x$. Ces effets, portant le nom d'association de défauts ("defect clustering"), sont décrits dans la section I.2.

I.2 – Phénomène d'association de défauts

I.2.1 – Présentation générale

Une des caractéristiques majeures des oxydes de structure fluorine ((e.g. CeO_2 , ThO_2 et ZrO_2) concerne leur aptitude à accepter des taux de dopants relativement élevés, leur permettant de générer des proportions conséquentes de lacunes en oxygène, $V_O^{\cdot\cdot}$, dans les solutions solides ainsi formées. Le taux maximal de lacunes résultant de l'introduction de ces dopants sous-valents est généralement de l'ordre de 20-25 %. Le nombre important de porteurs de charge pouvant être généré au sein de ces structures pourrait potentiellement les porter au rang des meilleurs oxydes conducteurs ioniques. En effet, étant donné que la conduction ionique survient à partir du déplacement des ions oxygène dans les sites anioniques vacants, un accroissement monotone de la conductivité ionique doit être attendu pour une augmentation de la concentration en cations dopants. Néanmoins, la conductivité ionique passe généralement par un maximum lorsque cette concentration croît (Figure 6) [21-24]. Cette observation constitue une caractéristique commune à la plupart des conducteurs de l'ion oxygène de type fluorine. Le maximum de conductivité ionique se produit fréquemment pour des taux d'insertion de dopants correspondant à l'introduction de 5-8 % de lacunes anioniques.

L'origine du comportement de la conductivité ionique en fonction de l'accroissement du taux de dopants a été étudiée par de nombreux chercheurs à partir d'analyses basées sur des résultats à la fois théoriques et expérimentaux [26-29]. Ces études semblent suggérer que la diminution de conductivité ionique à forte concentration de dopants peut être essentiellement attribuée à des effets d'association de défauts ponctuels ("defect clustering"), i.e. association entre les lacunes, $V_O^{\cdot\cdot}$, et les ions dopants substitués, D_M^\cdot et $D_M^{\cdot\cdot}$. Ce phénomène correspond à la création d'entités $\{a(D_M^{\cdot\cdot}\text{ou } D_M^\cdot) - b(V_O^{\cdot\cdot})\}^c$, dans lesquelles c représente la charge effective du défaut associé. Notamment, des paires de défauts (Figure 7) ont tendance à se former correspondant aux entités $\{D_M^{\cdot\cdot} - V_O^{\cdot\cdot}\}^x$ et $\{D_M^\cdot - V_O^{\cdot\cdot}\}$ ($a = b = 1$) pour des cations divalents et trivalents, respectivement. Ce phénomène induit une diminution du taux de lacunes « libres », qui participent au phénomène de conduction ionique grâce à leur mobilité. L'effet d'association de défauts peut ainsi être considéré comme un phénomène de « piège à lacunes » ("trapping") dans la mesure où celles-ci deviennent immobiles et ne constituent plus des porteurs de charge potentiels.

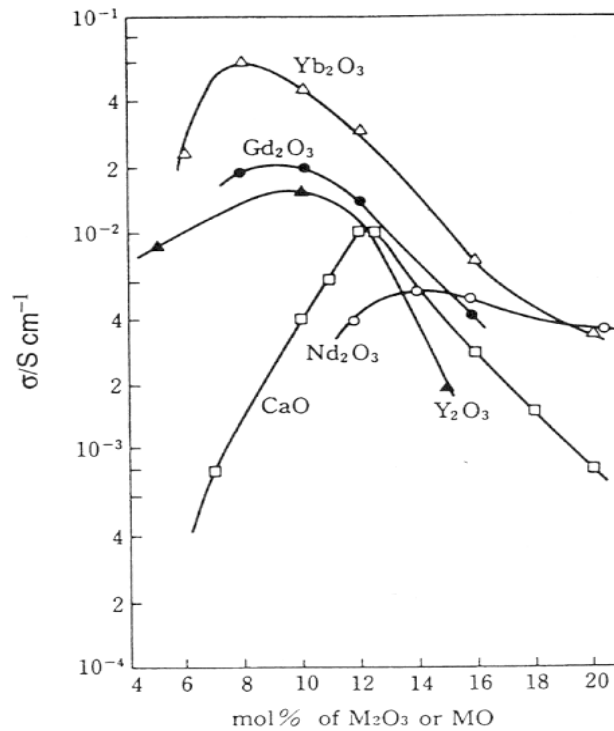


Figure 6 : Dépendance de la conductivité à 800°C vis-à-vis de de la concentration en dopant M_2O_3 ou MO dans des solutions solides $ZrO_2-M_2O_3$ et ZrO_2-MO ($M_2O_3 = Gd_2O_3, Y_2O_3, Nd_2O_3, Yb_2O_3$; $MO = CaO$). D'après : Tannenberger [25].

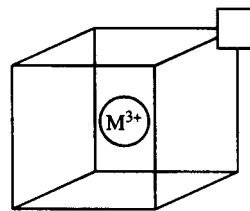


Figure 7 : Représentation schématique de l'association de deux défauts ponctuels ($V_{O^{\cdot\cdot}}$, et $M^{3+} \equiv M_{M'}$) conduisant à la formation d'une entité $\{M_{M'} - V_{O^{\cdot\cdot}}\}$, M^{3+} représentant un dopant trivalent.

Ces paires de défauts peuvent intervenir lorsque la lacune, $V_{O^{\cdot\cdot}}$, est positionnée en site premier voisin du dopant. La formation de ces entités a été attribuée aux interactions électrostatiques lacune-dopant. Etant donné que la charge effective de $V_{O^{\cdot\cdot}}$ est positive (+2), ce défaut tend à être associé avec le cation substitutionnel (*e.g.* Ca_M'' ou Y_M') qui est chargé négativement. A faible concentration de dopants, les lacunes sont distribuées de façon aléatoire et les interactions coulombiennes entre les défauts chargés de façon opposée ne sont pas aussi efficaces que pour une concentration élevée en dopants lorsque la distance moyenne

entre les défauts devient plus faible. A une concentration de paire de défauts critique, l'intégralité du cristal prend la forme d'une structure de réseau ordonné qui est défavorable au déplacement de l'oxygène et la conductivité décroît. Les modèles structuraux proposés pour rendre compte du maximum de conductivité incluent également l'association de lacunes, la formation de défauts associés supérieurs impliquant un nombre plus élevé de dopants associés à une même lacune (e.g. $\{2Y_{M'} - V_{O^{2-}}\}^x$) et la formation d'un super-réseau ou d'un réseau ordonné de lacunes.

Pour les cations divalents, un seul défaut associé est possible : le défaut neutre $\{D_{M'}'' - V_{O^{2-}}\}^x$. Cela signifie que lorsqu'aucune dissociation ne se produit (notamment par augmentation de la température), tous les cations dopants sont liés aux lacunes d'oxygène. La mise en évidence expérimentale de cet effet a été fournie par Nowick et Park [30] à partir d'une analyse de relaxation diélectrique pour la solution solide $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$. Ces auteurs ont par ailleurs montré que la gamme de ce comportement simple s'étend de $x = 0$ à $x \sim 0.04$. En revanche, dans les matériaux caractérisés par une concentration en dopants plus élevée, des interactions supplémentaires se produisent.

Pour le cas des cations trivalents, deux catégories de défauts associés sont possibles : un défaut associé neutre : $\{2D_{M'}' - V_{O^{2-}}\}^x$ et un défaut associé chargé : $\{D_{M'}' - V_{O^{2-}}\}^{\cdot}$. Néanmoins, des deux possibilités, il semble qu'aux faibles concentrations de dopant, le défaut chargé constitue le défaut prédominant. En effet, en raison des températures élevées utilisées fréquemment pour élaborer ces oxydes, les cations deviennent mobiles dans le réseau au cours de la synthèse et, par conséquent, la distribution du dopant parmi les sites du réseau hôte peut être considérée comme essentiellement aléatoire. Cette distribution aléatoire est ensuite "gelée" lorsque l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante. Ce phénomène ne favorise pas la formation de défauts neutres étant donné que celle-ci requiert que deux cations soient situés dans une position de premier voisin d'une lacune anionique. Ainsi, aux faibles températures (i.e., $T < 1200K$ pour laquelle les cations peuvent être considérés comme fixes) et aux faibles concentrations de dopants, seuls les défauts associés chargés $\{D_{M'}' - V_{O^{2-}}\}^{\cdot}$ se forment. Cela signifie qu'uniquement la moitié des cations dopants est « complexée » par les lacunes anioniques tandis que l'autre moitié conserve sa coordinence [VIII] dans le réseau. Par conséquent, aux températures moyennement élevées et pour des taux de dopants faibles, les effets d'association de défauts dans le cas des cations trivalents sont similaires à ceux rencontrés pour des dopants divalents. En revanche, pour des concentrations plus élevées, la probabilité d'existence des entités $\{2D_{M'}' - V_{O^{2-}}\}^x$ augmente de telle sorte qu'elles deviennent présentes de façon effective dans le matériau.

I.2.2 - Incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution thermique de la conductivité ionique

Le phénomène d'association de défauts dans les oxydes de type fluorine dopés par des cations sous-valents revêt un caractère fondamental dans la mesure où il possède une influence marquée sur l'évolution de la conductivité ionique de ces matériaux en fonction de la température. Pour le cas d'un oxyde faiblement dopé (taux de lacunes inférieur ou égal à 3%) – et en l'absence d'effet de précipitation du dopant – l'évolution du comportement de la conductivité ionique du matériau en fonction de $1/T$ peut généralement être séparée en trois régions distinctes [30]. La Figure 8 présente les trois régimes de comportement qui sont possibles pour un phénomène de diffusion à l'intérieur d'un réseau cristallin (*i.e.* sans inclure les perturbations causées par les dislocations et les joints de grains).

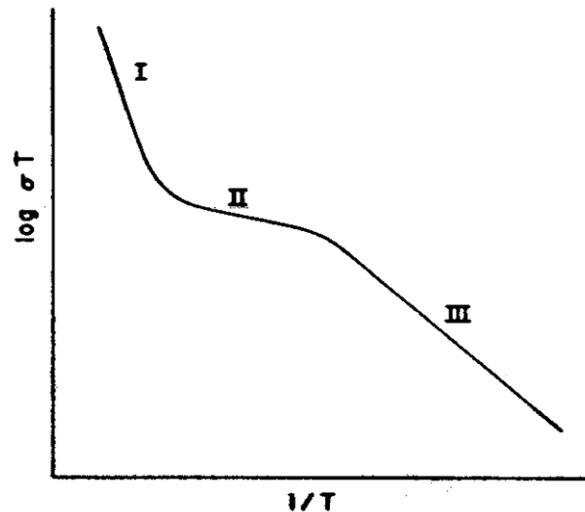


Figure 8 : Diagramme schématisant les trois domaines dans la courbe de conductivité $\log(\sigma T) = f(1/T)$. D'après Nowick et Park [30].

Pour chacun de ces trois domaines, la conductivité ionique est régie par une loi de type Arrhénius : $\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$. Les changements de pente par passage d'un domaine à un autre traduisent la modification de l'enthalpie d'activation associée au phénomène de diffusion. Les caractéristiques générales de ces différentes régions, notées I, II et III, peuvent être décrites de la façon suivante :

- **Région I** : Ce domaine traduit le comportement du matériau à température élevée et résulte des défauts intrinsèques (Schottky ou Frenkel) du cristal. Aux températures les plus élevées et pour un matériau pur, la diffusion correspond de ce fait à une propriété du réseau cristallin hôte seul et est ainsi dite *intrinsèque*. L'énergie d'activation de diffusion est constituée de deux contributions : elle est la somme de l'enthalpie pour la réaction de formation des défauts ponctuels, ΔH_f , et de l'énergie d'activation pour leur mobilité, ΔH_d .

- **Région II** : Dans ce domaine, la conductivité est contrôlée par la population des défauts porteurs de charge introduits de façon *extrinsèque* par la présence de cations dopants ou d'impuretés. Tous les défauts sont libres et leur concentration est déterminée uniquement par la concentration de dopants dans le réseau. Par conséquent, l'énergie d'activation de la région II est régie exclusivement par ΔH_d .

- **Région III** : Ce dernier domaine correspond à une population des défauts porteurs de charge déterminée par l'équilibre thermodynamique entre les défauts ponctuels libres et les paires associées. L'énergie d'activation pour la diffusion est la somme de deux termes : l'énergie d'activation de mobilité, ΔH_d , et un terme fonction de la variation d'enthalpie liée à l'association de défauts, noté $f(\Delta H_A)$, dont la nature varie en fonction de la valence du cation dopant introduit. L'implication du terme d'énergie d'activation reliée à l'association de défauts au niveau de la conductivité ionique se traduit par une très nette augmentation de la pente comparativement à celle du domaine précédent (région II).

L'étendue relative de ces trois régimes dépend de plusieurs facteurs : le point de fusion du cristal, l'énergie de formation des défauts intrinsèques, la concentration du dopant et l'énergie d'association des paires de défauts. Ce modèle a été défini originellement pour les halogénures alcalins [31,32] et il convient de préciser les différences qui peuvent survenir lorsqu'il est appliqué au cas des oxydes de structure fluorine. En particulier, en raison de la nature des différents facteurs influençant le phénomène de conductivité du matériau en fonction de $1/T$, on peut s'attendre à certaines distinctions entre le comportement des halogénures alcalins et celui des oxydes de structure fluorine. Dans les halogénures alcalins, où les taux de dopants aliovalents sont typiquement de quelques ppm à quelques centaines de ppm, le désordre intrinsèque est, en général un désordre de Schottky caractérisé par une enthalpie de formation d'environ 0.2 eV [33]. Les enthalpies d'association rencontrées dans ces composés sont communément de l'ordre de 0.3 à 0.6 eV [33]. Etant données ces valeurs, on peut s'attendre à observer dans ces matériaux une population significative de défauts générés thermiquement. De ce fait, une transition nette entre les domaines *intrinsèque* (région I) et *extrinsèque* (régions II et III) est attendue dans le cas des halogénures alcalins. Dans les oxydes de structure fluorine, la situation est en revanche très distinctement différente. Premièrement, les proportions de substitution de dopants sont bien plus élevées, le taux de dopants étant communément de l'ordre de 10% atomique dans ces matériaux. D'autre part, les énergies de formation des défauts intrinsèques sont généralement beaucoup plus élevées dans le cas des oxydes comparativement à celles caractérisant les halogénures alcalins. Si l'on suppose que tous les oxydes sont similaires sur le plan de leurs propriétés de défauts intrinsèques, on peut considérer, en utilisant les données de ZrO_2 et ThO_2 [34,35], que le désordre de Frenkel dans le sous-réseau anionique est caractérisé par une énergie de formation supérieure ou égale à 2.5 eV. Cela signifie que même aux températures élevées, il est improbable qu'il y ait suffisamment de défauts intrinsèques générés pour produire un comportement de domaine I relativement net. Par ailleurs, les énergies d'association rencontrées dans les oxydes peuvent également être assez importantes, *e.g.* ≈ 1 eV dans $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ et 0.64 eV dans $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ [36]. Cette caractéristique suggère que les effets d'association de défauts vont s'étendre à de bien plus hautes températures comparativement au cas des halogénures alcalins. On peut par conséquent s'attendre à ce que les oxydes de structure fluorine soient dominés par le comportement extrinsèque.

Le tracé de la courbe donnant l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température peut être utilisé pour déterminer l'énergie d'association reliée à la création de complexes lacune-dopant, ΔH_A [37,38]. L'évaluation de cette enthalpie d'association a permis de rationaliser certaines observations expérimentales telles que le fait que l'utilisation de dopants trivalents M^{3+} produise généralement une conductivité supérieure à celle des cations divalents pour la même concentration de dopants. Pour des cations divalents, il a en effet été évalué que l'enthalpie d'association est supérieure à celle caractérisant les cations trivalents, en conséquence de la plus forte charge effective qui les caractérise comparativement à celle des cations trivalents. En effet, cette propriété tend à accroître les interactions coulombiennes à l'origine de cette énergie d'association. Ainsi, bien que les cations divalents soient potentiellement plus intéressants que les cations trivalents dans la mesure où ils génèrent deux fois plus de porteurs de charge que ces derniers dopants, les effets d'association de défauts renversent cette tendance et laissent l'avantage aux cations trivalents [37].

Par ailleurs, il est important de noter que ce modèle d'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température, incluant essentiellement les régions II et III, n'est pas suivi rigoureusement par l'ensemble des oxydes de structure fluorine bien qu'il s'applique à de nombreux matériaux comme l'ont montré Kilner et Steele [24]. L'obtention d'une séparation nette entre les régions II et III dépend de l'importance de l'énergie d'association (*i.e.* l'énergie de liaison lacune-dopant) au sein du matériau. Lorsque l'énergie de liaison est élevée, les paires lacune-dopant peuvent persister à température élevée. A titre d'exemple, pour une solution solide $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ caractérisée par une énergie de liaison relativement élevée – de l'ordre de 1.2 eV – le phénomène d'association se poursuit jusqu'à 1273 K [36]. Lorsque les entités lacune-dopant sont à l'inverse caractérisées par de faibles énergies de liaison, une modification de pente est observée, permettant de délimiter les régions II et III. Toutefois, la transition entre les domaines II et III se produit généralement de façon progressive et ne se présente pas sous la forme d'une courbure très marquée comme cela avait été suggéré initialement.

Au-delà de ces considérations générales, valides pour des solutions solides obtenues à partir de dopants sous-valents de charge quelconque, il est important de souligner que des ions divalents et trivalents exercent une influence différente sur les effets d'association de défauts. L'incidence de la nature de la charge formelle portée par le cation au niveau de la conductivité ionique peut être mesurée en exprimant la concentration en lacunes d'oxygène, $V_{O^{\cdot\cdot}}$, en fonction de la température. Cette formulation est présentée dans le paragraphe suivant pour les deux cas de figure courants (*i.e.* cation *divalent* et *trivalent*) dans l'hypothèse d'une association complète.

Cas 1 : dopant divalent (symbole associé : "2") :

Le point de départ de cette analyse correspond à l'écriture de l'équation de dissociation des défauts :



En appliquant la loi d'action des masses à cette équation (dans l'hypothèse de concentrations peu élevées correspondant au domaine de validité de cette loi), on obtient :

$$[D_M^{''}][V_O^{\cdot\cdot}] / [\{D_M^{''} - V_O^{\cdot\cdot}\}^x] = K_{A2}(T) \quad (4)$$

La condition d'électroneutralité dans le cristal ($[V_O^{\cdot\cdot}] = [D_M^{''}]$) impose de ce fait la simplification suivante de l'équation (4) :

$$[V_O^{\cdot\cdot}]^2 = [\{D_M^{''} - V_O^{\cdot\cdot}\}^x] K_{A2}(T) \quad (5)$$

Par ailleurs, pour une association complète de défauts, on a la relation : $[\{D_M^{''} - V_O^{\cdot\cdot}\}^x] \gg [V_O^{\cdot\cdot}]$, à partir de laquelle on déduit :

$$[\{D_M^{''} - V_O^{\cdot\cdot}\}^x] \cong C_M \quad (6)$$

où C_M représente la concentration totale en dopant exprimée en tant que fraction du site du réseau de cations. Cela signifie que lorsqu'aucune dissociation ne se produit, tous les cations dopants sont liés aux lacunes d'oxygène.

La constante d'équilibre peut être développée selon l'expression (7) :

$$K_{A2}(T) = (1/W)\exp(\Delta S_{A2}/k)\times\exp(-\Delta H_{A2}/kT) \quad (7)$$

où W est le nombre de configurations du défaut associé, et où ΔS_{A2} et ΔH_{A2} représentent respectivement l'entropie et l'enthalpie d'association. En substituant les équations (6) et (7) dans l'équation (5), on obtient :

$$[V_O^{\cdot\cdot}]^2 = C_M(1/W) \exp(\Delta S_{A2}/k)\times\exp(-\Delta H_{A2}/kT) \quad (8)$$

Soit :

$$[V_O^{\cdot\cdot}] = (C_M/W)^{1/2} \exp(\Delta S_{A2}/2k)\times\exp(-\Delta H_{A2}/2kT) \quad (9)$$

Cette expression $[V_O^{\cdot\cdot}] = f(T)$ peut ensuite être introduite dans la relation régissant l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température et de la concentration en lacunes qui s'exprime selon :

$$\sigma T = A'[V_O^{\cdot\cdot}] \{1 - [V_O^{\cdot\cdot}]\} \exp(-\Delta H_d/kT) \quad (10)$$

Soit, dans l'hypothèse de concentrations peu élevées en lacunes ($1 - [V_O^{\cdot\cdot}] \cong 1$):

$$\sigma T = A'[V_O^{\cdot\cdot}] \times \exp(-\Delta H_d/kT) \quad (11)$$

d'où, par substitution de (9) dans (11) :

$$\sigma T = A'(C_M/W)^{1/2} \times \exp(\Delta S_{A2}/2k) \times \exp(-[\Delta H_d + 1/2\Delta H_{A2}]/kT) \quad (12)$$

Une formulation similaire pour le cas de dopants trivalents et pour les lacunes libres conduit aux résultats suivants :

Cas 2 : dopant trivalent (symbole associé : "3") :

$$\sigma T = (A'/W) \times \exp(\Delta S_{A3}/k) \times \exp(-[\Delta H_d + \Delta H_{A3}]/kT) \quad (13)$$

Cas 3 : lacunes libres :

$$\sigma T = A' C_M \times \exp(-\Delta H_d/kT) \quad (14)$$

Dans ce cas de figure, la conductivité augmente proportionnellement au taux de dopants.

Les différents résultats déterminés pour les trois cas de figure étudiés sont rassemblés dans le Tableau 1.

Cas	Facteur préexponentiel	Enthalpie d'activation
1	$A'(C_M/W)^{1/2} \times \exp(\Delta S_{A2}/2k)$	$\Delta H_d + 1/2 \Delta H_{A2}$
2	$(A'/W) \times \exp(\Delta S_{A3}/k)$	$\Delta H_d + \Delta H_{A3}$
3	$A' C_M$	ΔH_d

Tableau 1 : Forme du facteur préexponentiel et de l'enthalpie d'activation pour l'expression $\sigma T = f(T)$ dans le cas de défauts 1, 2 et 3.

L'analyse menée ci-dessus permet ainsi de souligner le fait qu'au-delà de leur influence au niveau de l'enthalpie d'activation du processus de diffusion, les effets d'association de défauts possèdent également une incidence sur le plan des facteurs préexponentiels. Par ailleurs, cette discussion a permis de mettre en évidence la différence d'influence de l'enthalpie d'association au niveau de l'enthalpie d'activation du processus de diffusion selon que le dopant inséré est divalent ou trivalent (Tableau 1). En effet, la valeur ΔH_{A3} intervient avec un coefficient 1 au niveau de cette expression tandis que la valeur ΔH_{A2} est affectée d'un coefficient $1/2$ dans cette même expression. Par conséquent, on aurait pu s'attendre, d'un point de vue général, à ce que la diffusion soit facilitée dans les oxydes de structure fluorine dopés par des cations divalents comparativement à celle caractérisant les cations trivalents. Néanmoins, comme cela a été mentionné précédemment, des valeurs plus élevées d'enthalpies d'association ont été fréquemment relevées pour les cations divalents. Cette valeur inférieure d'enthalpie d'activation assez inattendue pour les solutions solides

avec des dopants trivalents pourrait notamment provenir de l'interaction des cations dopants libres avec les défauts associés [39].

Pour les gammes d'insertion de dopants plus élevées (correspondant à un taux de lacunes supérieur ou égal à 3%), des associations de défauts impliquant des entités plus complexes que les simples paires lacune-dopant interviennent (entités trimères : $\{2D_M' - V_O''\}^x, \dots$). Des phénomènes d'ordre ou l'apparition d'une seconde phase peuvent également intervenir pour les taux de dopage les plus élevés. Dans ce cas, les tendances de conduction résultent de structures complexes et varient d'un matériau à l'autre. Il est de ce fait relativement difficile d'établir un comportement général concernant l'évolution de la conductivité ionique en fonction de $1/T$ dans ces gammes de fort taux de dopage.

Au vu de l'incidence des effets association de défauts sur le plan de l'évolution de la conductivité ionique, à la fois en fonction du taux de dopant introduit (partie I.2.1) et de la température (partie I.2.2), ce phénomène semble revêtir un caractère relativement important sur le plan de la conductivité ionique dans les oxydes de structure fluorine. Toutefois, ce modèle d'association de défauts, notamment sous la forme de dimères lacune-dopant, a suscité certaines critiques ou controverses tant sur le plan de son observation effective d'un point de vue structural que sur celui de son interprétation comme seule conséquence des interactions de nature électrostatique. D'autre part, ce modèle a également été discuté par rapport à son incidence sur l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la concentration en dopants. Les diverses discussions ou divergences de points de vue concernant ce modèle seront abordées au cours des paragraphes suivants.

I.2.3 – Discussion du phénomène d'association de défauts du point de vue structural

Sur le plan de la justification structurale de ce modèle, il est important de noter que la structure locale de ces matériaux a été étudiée de façon approfondie par de nombreuses techniques expérimentales, *e.g.* par diffraction électronique des RX et des neutrons, EXAFS et spectroscopie "PAC" (Perturbed Angular Correlation) [voir *e.g.* 40,41]. La corrélation de courte portée entre les lacunes semble être significative [42]. Néanmoins, les données disponibles ne sont pas suffisamment détaillées concernant la nature de l'interaction dopant-lacune. En effet, du point de vue expérimental plusieurs auteurs ont conclu que les lacunes sont principalement situées en position adjacente des cations dopants [37, 43-45] tandis que d'autres ont suggéré une préférence pour la position second voisin [46,47]. Ce dernier résultat a également été supporté par certains calculs théoriques [48,49] concernant la zircone dopée à l'yttrium ou au calcium. Cependant, des calculs récents ont explicité cette disparité en démontrant que la préférence pour un site premier ou second voisin de la lacune pouvait être fortement liée à la taille du dopant inséré. Les calculs atomistiques [Annexe 3] de Grimes *et al.* [50,51] ou les simulations mixtes dynamique moléculaire-calcul atomistique de Khan *et al.* [52] pour la zircone [50,51] et la cériine [50] dopées semblent en effet suggérer que les dopants de petite taille ont tendance à se positionner en site premier voisin de la lacune, caractérisé par une coordinence [VII], tandis que les cations de grande taille préfèrent se placer en position de second voisin de coordinence [VIII] plus avantageuse d'un point de vue

stérique. L'environnement [VII] ([IV+III]), hautement distordu, dans lequel quatre des ions oxygène sont plus proches de l'ion dopant que les trois autres est en effet favorable aux cations de petite taille. Cette observation reflète la tendance des petits cations à former une coordination pseudo-tétraédrique. A l'inverse, les cations de grande taille privilégient la coordination cubique leur permettant de s'accommoder de leur volume plus important. Des calculs réalisés à partir de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité sur la zirconne cubique stabilisée à l'yttrium démontrent également que le cation Y^{3+} de taille supérieure à celle du cation du réseau hôte (Zr^{4+}) préfère se positionner en second voisin de la lacune [53].

Ces travaux tendent ainsi à montrer que si les défauts associés de type dopant-lacune existent pour les composés dopés par de petits cations, leur formation dans les systèmes dopés à partir de cations de grande taille – ou tout au moins de taille élevée vis-à-vis du cation hôte – est très nettement défavorisée. Ainsi, malgré l'identification formelle d'entités lacune-dopant pour différents oxydes de structure fluorine, réalisée notamment à partir de relaxation diélectrique [54], ces études structurales ou théoriques semblent indiquer que le modèle d'association de défauts paraît inapproprié dans le cas des dopants de taille importante vis-à-vis du réseau hôte dans la mesure où ces cations préfèrent alors se positionner en second voisin de lacune.

I.2.4 – Origine physico-chimique du phénomène d'association de défauts

Du point de vue de l'origine physico-chimique de la création d'entités de défauts associés, si l'interaction permettant de rationaliser l'existence de ces paires était exclusivement de nature coulombienne, *i.e.* relevant uniquement de l'attraction entre les charges effectives situées sur les deux défauts ponctuels, une dépendance de la conductivité ionique vis-à-vis de l'introduction de dopants isovalents de nature différente ne devrait pas être observée. Cependant, Nowick [20] a montré que la conductivité isotherme et l'énergie d'activation dans les matériaux basés sur la cérine sont fonction de la nature du dopant au sein d'une série d'ions isovalents. Une explication alternative aux effets coulombiens a donc été recherchée pour élucider cet aspect. L'explication la plus probable de cet effet a été formulée en termes de minimisation de la contrainte élastique dans le réseau grâce à la formation de ces paires de défauts. La genèse de ces entités complexes pourrait résulter partiellement de l'inadéquation de taille entre le dopant et le cation du réseau hôte dans la mesure où cet effet permettrait de minimiser l'énergie totale du réseau. Kilner et Brook [36] ont ainsi conclu que la contribution de l'énergie de contrainte élastique à l'énergie de liaison de la paire lacune-dopant est d'autant plus importante que la différence de taille entre les cations hôte et dopant est élevée. Ce phénomène est bien connu dans les réseaux métalliques où les effets coulombiens sont beaucoup moins importants. L'application de ce formalisme aux oxydes basés sur la cérine prédit une conductivité maximale pour la cérine dopée au gadolinium ou au samarium pour lesquels la différence de rayon ionique avec le cation hôte (Ce^{4+}) est minimale. D'un point de vue expérimental, le dopage au Gd et Sm conduit effectivement au maximum de conductivité électrique parmi les oxydes basés sur la cérine [23, 55-58]. Cet effet peut être attribué à une plus faible enthalpie d'association pour ces cations dopants comparativement aux autres dopants. Certains travaux ont en effet permis d'observer la forte dépendance de l'enthalpie d'association, ΔH_A , vis-à-vis du rayon ionique du dopant. Les valeurs expérimentales dérivées par le groupe de Nowick [38] et les valeurs calculées par Butler *et al.* [59] sont reportées sur la Figure 9.

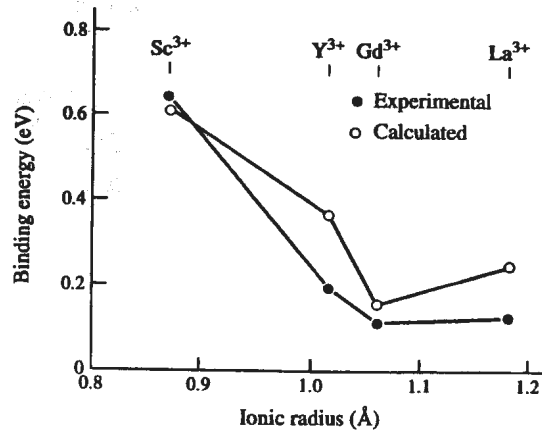


Figure 9 : Evolution de l'énergie de liaison en fonction du rayon ionique du dopant dans la cérine dopée par des cations trivalents. D'après Nowick *et al.* : [38] ("expérimental") et Butler *et al.* [59] ("calculé").

Ces résultats démontrent qu'il existe un minimum pour les dopants dont les rayons ioniques sont proches de celui de l'ion Ce^{4+} , soulignant ainsi l'existence d'une forte composante de contrainte dans l'énergie de liaison défaut-impureté. Kilner [60] a toutefois suggéré qu'un meilleur moyen d'évaluer l'écart relatif en taille du dopant et de l'hôte serait de comparer le paramètre de réseau cubique de l'oxyde fluorine et le paramètre de maille pseudo-cubique correspondant au sesquioxyde de terre rare. Cette confrontation permet d'obtenir une information qualitative sur la composante de contrainte contribuant à l'enthalpie d'association. La carte comparative des paramètres de réseau de l'oxyde hôte et des paramètres de maille pseudo-cubique des sesquioxydes de terre rare utilisés pour le dopage des oxydes de structure fluorine est présentée sur la Figure 10. On peut noter notamment, au niveau de cette figure, l'excellent accord de paramètre de maille entre CeO_2 et Gd_2O_3 . Une telle comparaison permet également d'expliquer la raison pour laquelle Sc_2O_3 est un excellent dopant dans la zircone stabilisée sous sa forme cubique ($r_{[VIII] Zr^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$; $r_{[VIII] Sc^{3+}} = 0,87 \text{ \AA}$ [1]) mais bloque en revanche les porteurs de charge dans la cérine ($r_{[VIII] Ce^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$; $r_{[VIII] Sc^{3+}} = 0,87 \text{ \AA}$ [1]) [60]. De même, on peut remarquer, grâce à cette échelle comparative, que le cation Th^{4+} est en général un cation hôte trop grand ($r_{[VIII] Th^{4+}} = 1,05 \text{ \AA}$ [1]) comparativement à la plupart des cations intervenant au niveau du dopage des oxydes conducteurs de structure fluorine. A l'inverse, Zr^{4+} est très fréquemment un cation hôte trop petit ($r_{[VIII] Zr^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$ [1]) dans la mesure où les dopants usuels possèdent des rayons ioniques plus importants.

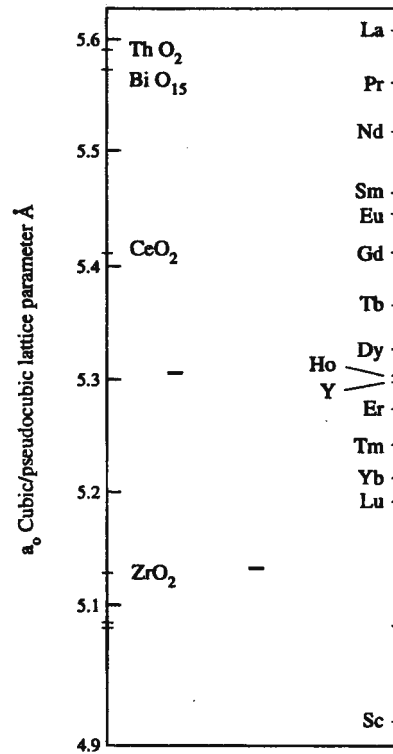


Figure 10 : Représentation schématique des cartes de paramètre de maille des oxydes de structure fluorine et de paramètre de maille pseudo-cubique des sesquioxydes de terre rare. D'après Kilner [60].

En suivant un raisonnement analogue, Kim [61] a démontré que la raison pour laquelle le dopage réalisé à partir de Sm ou Gd est le plus efficace dans la cérine est que ces dopants possèdent un rayon ionique proche du rayon critique optimum, r_C , qui ne conduit à aucune expansion ou contraction du réseau de cérine. Le rayon optimum du dopant est environ 0.1038 nm pour un cation trivalent dans la cérine et correspond ainsi approximativement au rayon ionique de l'ion Gd^{3+} ($r_{[VIII] Gd^{3+}} = 1.053 \text{ \AA}$ [1]) (Figure 11). Pour un cation divalent, ce rayon critique optimum est de 0.1106 nm, correspondant approximativement au rayon ionique de l'ion Ca^{2+} ($r_{[VIII] Ca^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$ [1]) (Figure 11).

Ces diverses analyses semblent indiquer que les associations de défauts, bien qu'étant par essence des phénomènes reliés à une attraction coulombienne de longue portée (en r^{-1}), sont fortement influencées par l'effet de contrainte du réseau résultant, en particulier, de l'ensemble des contributions d'interaction répulsive locale (*i.e.* de courte portée en r^{-n} , $6 < n < 12$).

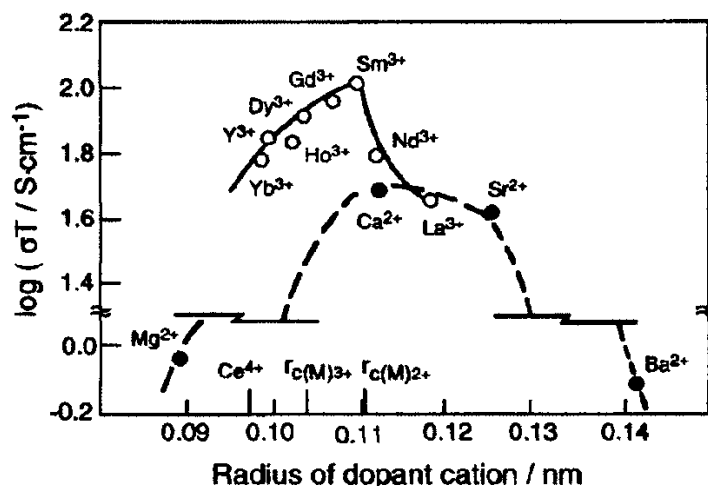


Figure 11 : Conductivité ionique à 1073 K de la cériane dopée en fonction du rayon ionique du dopant ; r_c indique le rayon critique des cations divalents et trivalents. D'après : Yahiro *et al.* [6, 56] et Eguchi *et al.* [55].

I.2.5 - Incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution de la conductivité ionique en fonction du taux de dopants

Un dernier aspect de cette discussion concerne l'incidence du phénomène d'association de défauts sur l'évolution de la conductivité ionique des oxydes de structure fluorine en fonction du taux de dopants.

La formation des paires de défauts associés entre le cation dopant et la lacune d'oxygène compensatrice peut être utilisée pour expliquer le comportement de conductivité des oxydes conducteurs de structure fluorine en fonction de la concentration en lacunes, qui est caractérisé par un maximum (*cf.* Figure 4). Une raison de l'existence de ce maximum pourrait correspondre à une enthalpie d'activation minimale lorsque la concentration en dopant est augmentée. Ce minimum a effectivement été observé dans un certain nombre de systèmes fluorine et a été plus particulièrement étudié par Wang *et al.* [62] et par Faber *et al.* [63]. La Figure 12 montre le minimum trouvé au niveau de l'enthalpie d'activation pour un certain nombre de solutions solides de cériane étudiées par Faber *et al.* [63].

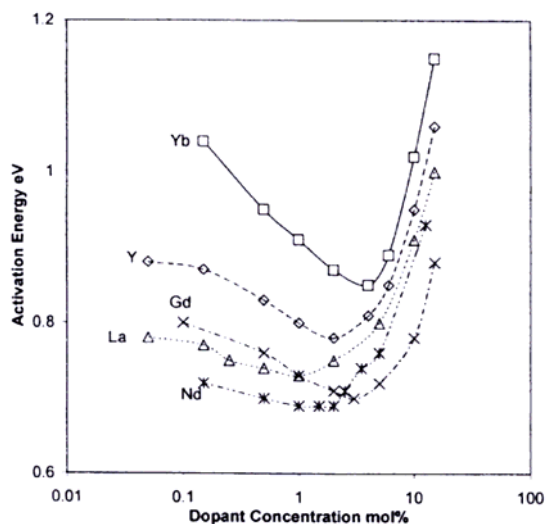


Figure 12 : Dépendance de l'énergie d'activation vis-à-vis de la concentration en dopant pour la conduction ionique de l'oxygène dans des solutions solides de cériane. D'après : Faber *et al.* [63].

L'origine de ce minimum demeure encore mal connue. Pour le cas des oxydes de structure fluorine dopés par des cations trivalents, Wang *et al.* [62] ont rationalisé la présence de ce minimum en termes d'effets électrostatiques, diminuant l'enthalpie d'association des paires associées et de ce fait l'énergie d'activation pour la conduction. En effet, pour ces composés, seule la moitié des cations dopants peut s'associer à une lacune pour former des paires de défauts. Les paires lacune-dopant (*e.g.* $Y'-V_{O^{\cdot\cdot}}$) sont ainsi en présence de dopants non appariés (*e.g.* Y') de sorte que les lacunes $V_{O^{\cdot\cdot}}$ se déplacent dans un environnement caractérisé par un champ électrostatique fluctuant. Cet effet serait à l'origine de l'abaissement de l'enthalpie d'association rencontrée pour les oxydes de structure fluorine dans la gamme diluée (taux de dopants $\leq 1\%$ D_2O_3). Aux taux de dopants plus élevés, des défauts complexes et des arrangements en microdomaines [64] sont soupçonnés d'entrer en jeu, ayant pour conséquence une augmentation de l'énergie d'activation. Faber *et al.* [63] ont cependant noté que ce minimum d'enthalpie d'activation est faiblement corrélé au maximum de conductivité ionique étant donné que le facteur préexponentiel possède également une dépendance vis-à-vis de la teneur en dopant aux taux de dopage élevés.

Dans une étude de type Monte-Carlo, Meyer *et al.* [65] ont tenté de déterminer la nature de l'interaction entre la lacune d'oxygène et l'ion dopant de manière à rendre compte du maximum de conductivité ionique observé expérimentalement pour des taux de dopants de l'ordre de 10% dans les solutions solides de type $(MO_2)_{1-x}(DO_{1.5})_x$. Dans cet objectif, Meyer *et al.* [65] ont considéré trois catégories de potentiel d'interaction correspondant respectivement à une attraction premier voisin, une répulsion premier voisin, et un modèle de barrière de potentiel. Le seul accord entre les résultats expérimentaux et théoriques pour la courbe décrivant l'évolution de la conductivité ionique en fonction du taux de dopants, $\sigma = f(x)$, sur l'ensemble de la gamme de taux de dopants, correspond au modèle de potentiel de barrière (Figure 13). L'attraction de longue portée entre le dopant et la lacune permet simplement de rendre compte de la diminution de l'énergie d'activation pour un faible taux de dopants mais ne parvient pas à décrire le déclin de la courbe $\sigma = f(x)$ pour des taux de dopants supérieurs à $x = 0.10$. Selon Meyer *et al.* [65], l'accord entre les courbes théoriques et expérimentales obtenu pour le modèle de potentiel d'interaction de type barrière suggère que la diminution de conductivité ionique dans les oxydes de structure fluorine aux forts taux de dopants est essentiellement due à des effets de percolation. Aux taux de dopants faibles, la conductivité augmente principalement en raison de l'accroissement de la concentration de lacunes. Dans cette région de taux de dopage, l'effet de blocage dû aux ions dopants est mineur dans la mesure où les lacunes peuvent facilement éviter les fortes barrières de potentiel imposées par les dopants. En augmentant la concentration en dopants, les dopants bloquent de plus en plus les chemins de diffusion, diminuant de ce fait la mobilité des lacunes. En approchant le seuil de percolation, la conductivité diminue rapidement étant donné que les chemins de diffusion sont pratiquement tous bloqués.

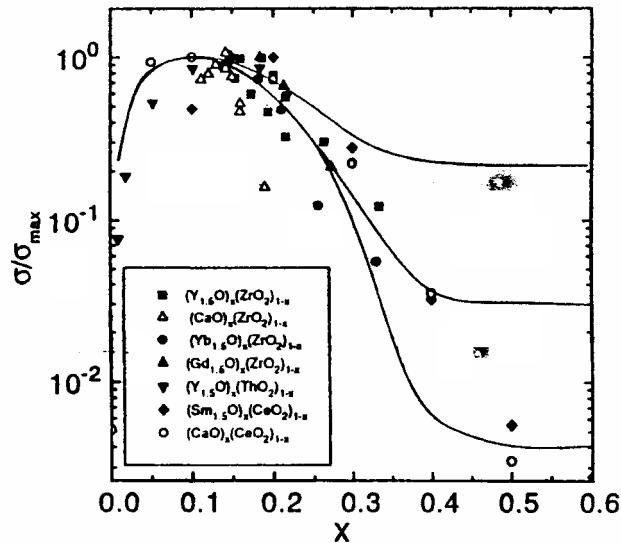


Figure 13 : Evolution de la conductivité ionique en unités de conductivité maximale σ_{\max} (i.e. σ/σ_{\max}) en fonction de x dans les oxydes de structure fluorine. Les différents symboles correspondent à des résultats expérimentaux. Les lignes montrent les résultats de simulation pour le modèle de barrière. D'après Meyer *et al.* [65].

Dans une étude de Dynamique Moléculaire sur la cérine dopée au gadolinium, Inaba *et al.* [66] ont pour leur part discuté le maximum de conductivité ionique en termes de création d'entités trimères $\{2D_M' - V_{O^{2-}}\}^x$ et d'interactions de longue portée entre les lacunes. Les calculs d'Inaba *et al.* [66,67] tendent à démontrer que les défauts associés $\{2D_M' - V_{O^{2-}}\}^x$ sont les plus stables dans la cérine en raison de l'aptitude de l'ion cerium à supporter une coordinence VIII. Par accroissement du taux de dopant, la probabilité de formation de défauts associés de type $\{2D_M' - V_{O^{2-}}\}^x$ est accrue, diminuant la probabilité de diffusion de l'ion oxygène. Cette analyse rejoint la conclusion de Li *et al.* [68] qui ont attribué la décroissance de la conductivité isotherme aux forts taux de dopants pour le système $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ à l'augmentation de la proportion d'entités trimères $\{2D_M' - V_{O^{2-}}\}^x$. D'autre part, Inaba *et al.* [66] ont considéré le fait que, par augmentation du taux de dopants, la concentration en lacunes augmente et par voie de conséquence la distance moyenne entre les lacunes devient plus courte. Le saut d'un atome d'oxygène dans une lacune peut ainsi devenir difficile en conséquence de la force de répulsion existant entre les lacunes, qui est d'autant plus élevée que le taux de lacunes introduites est important. De ce fait, la probabilité pour qu'un ion oxygène retourne à sa position de départ après avoir effectué un saut augmente pour les taux de dopants élevés. Shimojo *et al.* [69] ont en effet démontré que le rapport (saut/déplacement retour en position initiale) diminue lorsque la concentration d'ions substitutionnels est accrue.

La présentation de ces divers points de vue permet de souligner le caractère controversé et la complexité qui caractérisent l'analyse de l'influence des effets d'association de défauts sur l'évolution de la conductivité ionique en fonction du taux de dopants.

D'un point de vue général, la partie I.2 donne un aperçu de l'ampleur donnée au phénomène d'association de défauts dans les oxydes de structure fluorine durant ces dernières années. En comparaison, les études menées dans l'objectif de déterminer l'origine des différences de conductivité ionique entre les divers oxydes de structure fluorine sont encore relativement rares, à la fois sur le plan expérimental et théorique. Concernant les disparités de conduction ionique entre la zircone et la cérine, Kilner et Brook [36] ont fourni l'argument que les énergies d'activation sont relativement proches pour les deux matériaux et que la différence de propriétés de conductivité ionique entre ces deux composés proviendrait essentiellement de l'enthalpie d'association beaucoup plus élevée dans le cas de la zircone comparativement à celle caractérisant la cérine. Par ailleurs, une étude de Microscopie Electronique à Transmission (TEM) menée par Petot-Ervas et al. [70] semble indiquer que la microstructure pourrait avoir une influence sur l'écart de conductivité ionique relevé entre la zircone et la cérine. En effet, cette étude a montré que les composantes de conductivité ionique des joints de grains pour la zircone dopée à l'yttrium et la cérine dopée au gadolinium sont très clairement différentes. Cet écart de conductivité entre les deux oxydes au niveau des joints de grains a été attribué à la présence de précipités amorphes dans la zircone stabilisée à l'yttrium qui pénalisent fortement ses propriétés de transport atomique. Ces précipités amorphes n'ont pas été observés par Petot-Ervas et al. [70] dans le cas de la cérine dopée au gadolinium, pouvant de ce fait expliquer – tout au moins partiellement – la supériorité de la cérine sur le plan de la conduction ionique.

Au-delà de l'incidence des différences d'effets d'association de défauts et de microstructure, l'écart de conductivité ionique relevé entre ces deux catégories de matériaux doit nécessairement résulter en outre de leurs propriétés intrinsèques distinctes (liaison chimique, polarisabilité atomique, ...). Sur le plan du dopage, si les effets de contrainte stérique liés à l'inadéquation de taille entre le dopant et le cation hôte semblent influencer les associations de défauts, leur incidence sur la conductivité ionique n'est certainement pas reliée exclusivement à l'énergie de liaison minimale observée pour des cations hôtes et des dopants de taille similaire. Il serait en particulier intéressant de déterminer si le critère majeur correspond à une contrainte locale (à proximité de la lacune) minimale ou à une contrainte du réseau minimale. En effet, les cations de petite taille, s'ils sont situés à proximité de la lacune, grâce au phénomène d'association de défauts, doivent faciliter le passage de l'oxygène à l'état de point selle en diminuant localement cet état transitoire de forte contrainte. En contrepartie, les ions dopants de petite taille induisent une diminution du paramètre de maille qui peut s'avérer globalement pénalisante en augmentant les effets de répulsion de courte portée et en limitant les possibilités de relaxation des cations situés à proximité de la lacune. Les ions dopants de grande taille sont caractérisés par des caractéristiques opposées. Ils défavorisent fortement le passage de l'ion mobile à l'état de point selle dans la mesure où ils augmentent le degré de contrainte déjà important de cet état transitoire.

Du point de vue expérimental, cet aspect a été abordé par Ralph et al. [71] en comparant les propriétés de conduction ionique de solutions solides de cérine réalisées à partir d'un double dopage. Les solutions solides considérées par Ralph et al. [71] correspondent à un système pour lequel les deux ions dopants sont de taille similaire à celle du gadolinium (Sm^{3+} , Y^{3+}) et à un deuxième système dans lequel des dopants de plus petite taille (Yb^{3+}) et de plus grande taille (La^{3+}) que celle de l'ion gadolinium ont été introduits. Les systèmes $Ce_{0.94}Sm_{0.02}Y_{0.04}O_{2-\delta}$ $Ce_{0.94}Sm_{0.03}Y_{0.03}O_{2-\delta}$ $Ce_{0.94}Sm_{0.04}Y_{0.02}O_{2-\delta}$ $Ce_{0.94}La_{0.02}Yb_{0.04}O_{2-\delta}$ $Ce_{0.94}La_{0.03}Yb_{0.03}O_{2-\delta}$ et $Ce_{0.94}La_{0.04}Yb_{0.02}O_{2-\delta}$ ont été confrontés à la cérine dopée au gadolinium de formule : $Ce_{0.94}Gd_{0.06}O_{2-\delta}$. Tandis que la cérine dopée au samarium et à l'yttrium présente une conductivité ionique de grain comparable à celle de la cérine dopée au gadolinium, la conductivité ionique de la cérine dopée à partir de lanthane et

d'ytterbium est systématiquement inférieure à celle de la cérine dopée au gadolinium, pour l'ensemble des solutions solides considérées. Cette étude semble par conséquent démontrer que la contrainte locale induite par les dopants a une incidence plus marquée au niveau du transport atomique que la contrainte globale. Cependant, bien que cette caractéristique n'ait pas été examinée par Ralph et al. [71], la conductivité ionique est d'autant plus importante que la teneur en Ytterbium est importante. Cet aspect semble suggérer qu'il existe en réalité un effet de compétition entre les composantes de contrainte locale et globale bien que la composante locale demeure prédominante pour ce taux de dopage modéré (6% mol.). Par ailleurs, la charge des dopants constitue un autre paramètre susceptible d'influencer également le passage de l'ion oxygène à l'état de point selle, qu'il conviendrait d'analyser.

II - Les oxydes conducteurs ioniques de structure type K_2NiF_4

II.1. - Les oxydes doubles stœchiométriques A_2BO_4

La structure de type K_2NiF_4 des oxydes A_2BO_4 peut être décrite comme une succession de couches perovskite (ABO_3) translattées les unes par rapport aux autres d'un vecteur $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ (Figure 14). La symétrie de la structure idéale est de type quadratique, le groupe d'espace la caractérisant étant $I4/mmm$. Les positions des atomes dans cette structure sont répertoriées dans le Tableau 2.

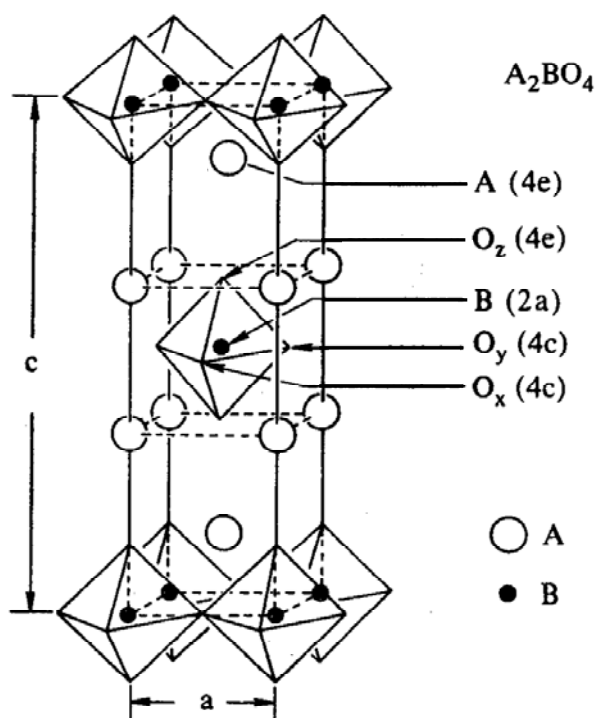


Figure 14 : Structure A_2BO_4 de groupe d'espace $I4/mmm$.

2 atomes B	2a	(0,0,0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
4 atomes O (O_x, O_y)	4c	(0, $\frac{1}{2}$,0), ($\frac{1}{2}$,0,0), ($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
4 atomes A	4e	(0,0,z), (00, \bar{z}), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+z$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-z$) avec $z \approx 0.35$
4 atomes O (O_z)	4e	(0,0,z), (00, \bar{z}), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+z$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-z$) avec $z \approx 0.15$

Tableau 2 : Positions atomiques dans la structure A_2BO_4 de groupe d'espace $I4/mmm$.

De même que pour une structure perovskite, la structure de type K_2NiF_4 comporte des octaèdres BO_6 . Toutefois, bien que l'on puisse considérer le type structural A_2BO_4 comme incluant des unités perovskite, il convient de souligner quelques différences entre ces deux structures. Dans la structure A_2BO_4 , les quatre atomes d'oxygène des octaèdres situés dans le plan perpendiculaire à l'axe c (atomes d'oxygène équatoriaux, notés O_x et O_y dans la Figure 14) sont reliés par les sommets avec les autres octaèdres et deux atomes d'oxygène, le long de l'axe c (oxygènes apicaux notés O_z), sont plus faiblement liés au métal. A titre d'exemple, dans La_2CuO_4 , la distance Cu- O_z est de 2.40 Å tandis que la distance Cu- O_x est de 1.90 Å [72]. Cet aspect est contraire au cas des structures perovskite où tous les atomes d'oxygène, qui constituent des sommets communs d'octaèdres, ont des distances internucléaires B-O égales. Par ailleurs, dans la structure de type K_2NiF_4 , l'octaèdre BO_6 peut subir des distorsions suivant la nature de l'atome A. En particulier, les terres rares ont tendance à présenter un certain caractère d'acide de Lewis conduisant à des liaisons A- O_{ap} plus courtes que pour le cas de Sr_2TiO_4 dans la mesure où l'ion Sr^{2+} est dépourvu d'acidité de Lewis. Les structures A_2BO_4 dans lesquelles les atomes A correspondent à des terres rares sont par conséquent caractérisées par des liaisons B- O_{ap} allongées, conduisant à un passage de la symétrie O_h à la symétrie D_{4h} pour les entités BO_6 (distorsion quadratique). De plus, si l'ion B présente un caractère Jahn-Teller, tel que Cu^{2+} ($3d^9 - t_{2g}^6 e_g^3$) ou Ni^{3+} ($3d^7 - t_{2g}^6 e_g^1$) (e.g. La_2CuO_4 , $LaSrNiO_4$), les atomes d'oxygène apicaux des octaèdres BO_6 sont encore plus éloignés du plan équatorial dans la mesure où cet allongement des octaèdres introduit une stabilisation électronique supplémentaire. Une représentation plus schématique de la structure, ne tenant compte que des liaisons fortes, peut alors être formulée en considérant que le métal B est en coordinence plan-carré. La structure A_2BO_4 ne peut alors plus être décrite comme un empilement compact et correspond à une succession de feuillets de *plans carrés* BO_2 alternant avec des doubles couches A_2O_2 de type *NaCl*. Les atomes B conservent sensiblement le même environnement que celui d'une structure perovskite ([VI]) mais les atomes A ont seulement 9 atomes autour d'eux. Dans le cas des composés Nd_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 , le caractère plan-carré des plans CuO_2 est plus marqué que celui caractérisant les plans NiO_2 dans La_2NiO_4 et les doubles couches Nd_2O_2 et Pr_2O_2 sont de type fluorine (Figure 15b).

Comme dans le cas de la structure perovskite, le facteur de Goldschmidt, noté t , [73] permet d'appréhender les conditions de stabilité de la structure A_2BO_4 . Le facteur de Goldschmidt rend compte des effets concurrentiels des tailles des divers cations et anions. Ce facteur de tolérance traduit l'écart à la symétrie quadratique idéale et s'exprime selon l'expression (13) :

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} (r_B + r_O)] \quad (15)$$

où r_A , r_M , r_O désignent respectivement les rayons ioniques des ions A^{n+} , B^{m+} et O^{2-} .

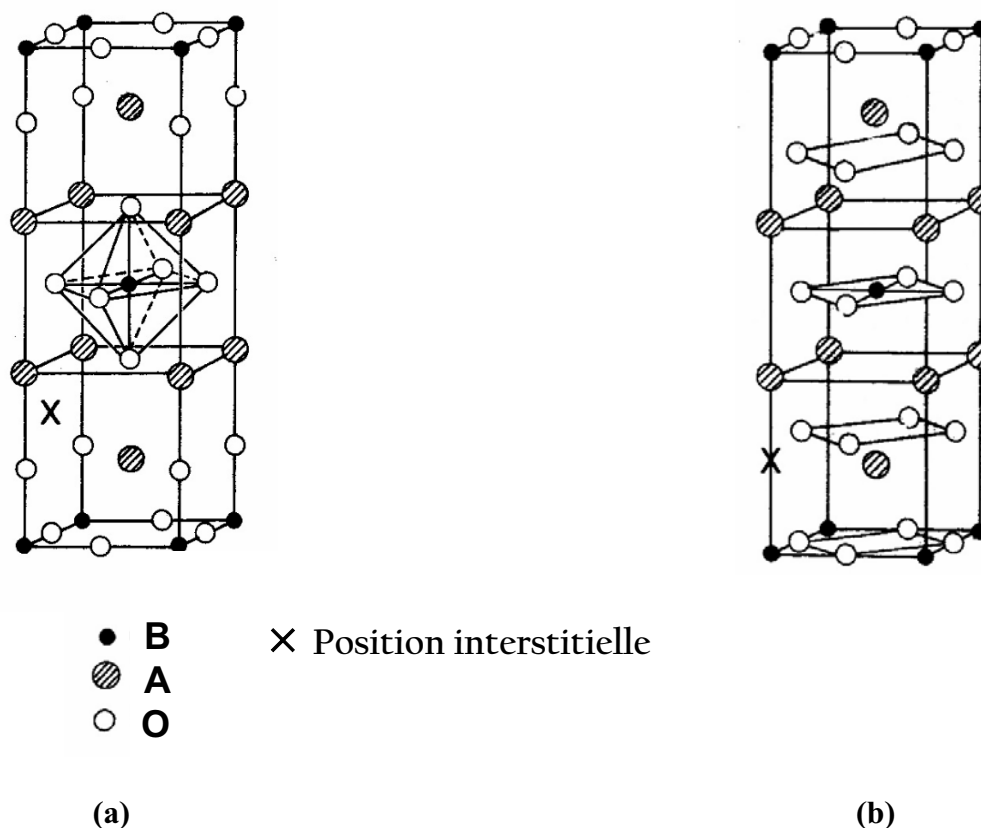


Figure 15 : Relation entre les structures A_2BO_4 de type T (a) et T' (b).

La formation de plusieurs catégories de phases dérivées distordues vis-à-vis du système structural idéal est affectée par la stœchiométrie en oxygène, la taille des cations dans les sites A et B, la nature de la liaison A-O, et les effets électroniques de type Jahn-Teller.

- Pour $t \approx 1$, les conditions idéales sont réalisées au sein de la structure. Neuf distances A-O sont en principe égales. Cependant, lorsque A correspond à une terre rare, seules huit distances A-O sont égales, la 9^{ème}, correspondant à un complexe de type acide de Lewis-base de Lewis entre la terre rare et l'atome d'oxygène apical, $(Ln-O)^+$, est plus courte (liaison forte). Cette liaison plus forte entre les deux couches perovskite assure la cohésion de la structure. La maille est alors quadratique, dite de type « T ». C'est le cas notamment des composés La_2NiO_4 et La_2CuO_4 à température élevée ($T > 770$ K pour La_2NiO_4 et $T > 540$ K pour La_2CuO_4).

- Pour $0.87 < t < 1$, et dans le cas d'un cation A de petite taille, différentes catégories de distorsion sont possibles dont la plus fréquente correspond à un basculement coopératif des octaèdres autour de l'axe a. La structure devient alors orthorhombique, de type « T/O », et de groupe d'espace $Bmab^{(*)}$. La figure 16 représente ce basculement alterné des octaèdres BO_6 . Une telle structure est rencontrée pour les composés La_2NiO_4 , La_2CuO_4 et La_2CoO_4 à température ambiante. Dans le cas du composé La_2NiO_4 , le basculement des octaèdres se produit selon un angle d'environ 5° dans la direction $[100]$ [74-76].

- Pour $t < 0.87$, une structure de type « T' » peut apparaître pour un ion B^{2+} Jahn-Teller. Elle est caractérisée par un déplacement des atomes d'oxygène apicaux de l'octaèdre BO_6 au centre des tétraèdres formés par les cations A^{3+} au sein des couches A_2O_2 . Dans ce cas, le cation B est en coordination *plan-carré* et les couches A_2O_2 sont de *type fluorine* et non plus de type NaCl. Cette structure correspond au cas du composé Nd_2CuO_4 [77].

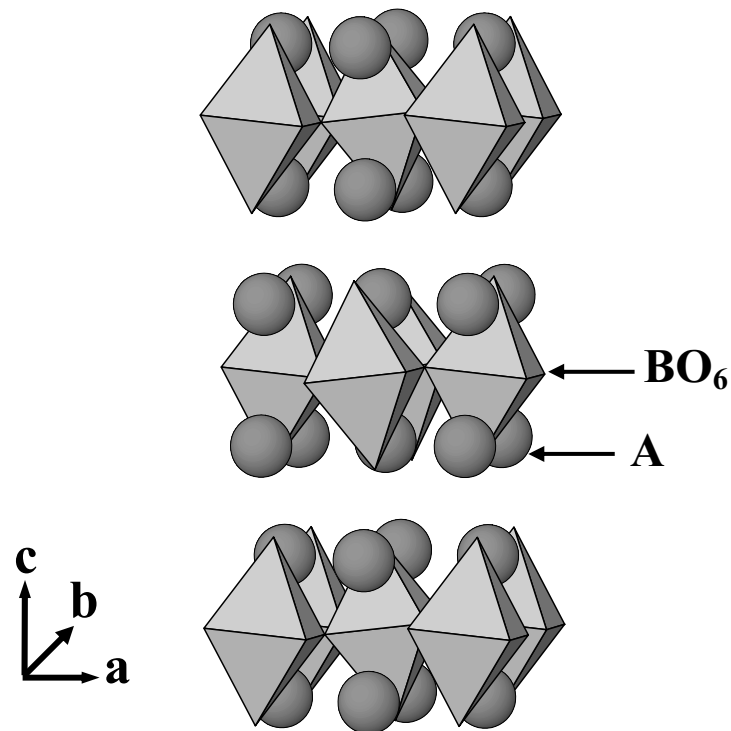


Figure 16 : Structure A_2BO_4 distordue, de type T/O (symétrie orthorhombique $Bmab$), dans laquelle on peut remarquer un basculement des octaèdres BO_6 dans la direction [100].

(*) Le groupe d'espace conventionnel ne correspond pas à $Bmab$ mais à $Cmca$. Cependant, le groupe d'espace $Bmab$ est fréquemment utilisé pour décrire la structure orthorhombique T/O dans la mesure où il permet d'établir une relation directe avec le groupe d'espace $I4/mmm$.

II.2 – L'oxyde double surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$

II.2.1 – Propriétés de conductivité ionique et considérations structurales

L'oxyde double surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$, conducteur mixte (*i.e.* conducteur à la fois *électronique* et *ionique*), est actuellement envisagé pour remplacer les conducteurs électroniques purs (*e.g.* $La_xSr_yMnO_{3-\delta}$) initialement prévus dans le dispositif SOFC en tant que matériaux de cathode. Cette disposition permettra en effet de modifier les zones de points triples, relativement pénalisantes d'un point de vue cinétique, en des "interfaces doubles" plus favorables, permettant ainsi d'améliorer largement les performances des cathodes au sein de ce dispositif (Figure 17). L'oxyde $La_2NiO_{4+\delta}$ revêt un caractère relativement important du point de vue de ses propriétés de conductivité ionique, qui sont supérieures à celles des meilleures perovskites conductrices mixtes (Figure 18) [78,79]. Il présente également des propriétés électrocatalytiques satisfaisantes [78,79].

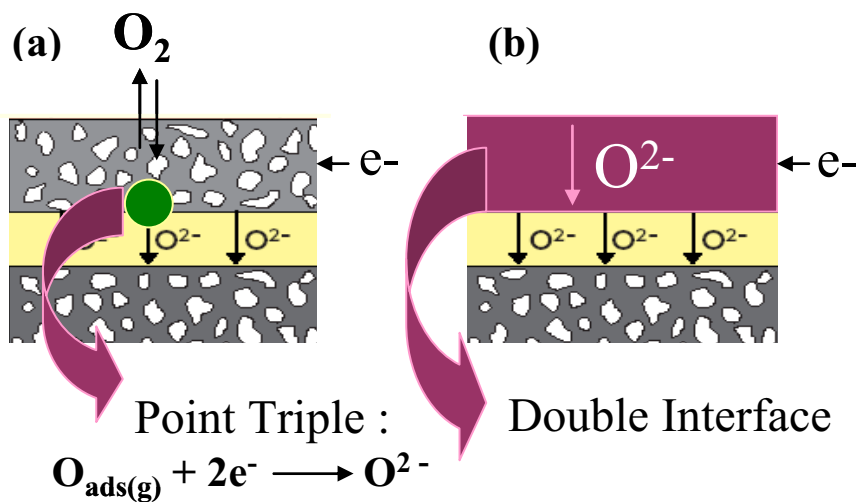


Figure 17 : Représentation schématique d'un dispositif SOFC dans le cas d'une cathode poreuse purement conductrice électronique conduisant à des zones de points triples (a) et dans le cas d'une cathode conductrice mixte (*i.e.* à la fois conductrice électronique et conductrice ionique) transformant les zones de points triples en doubles interfaces (b) plus favorables sur le plan cinétique. Le remplacement d'une cathode purement conductrice électronique par une cathode conductrice mixte conduit à une amélioration de la performance de cette électrode.

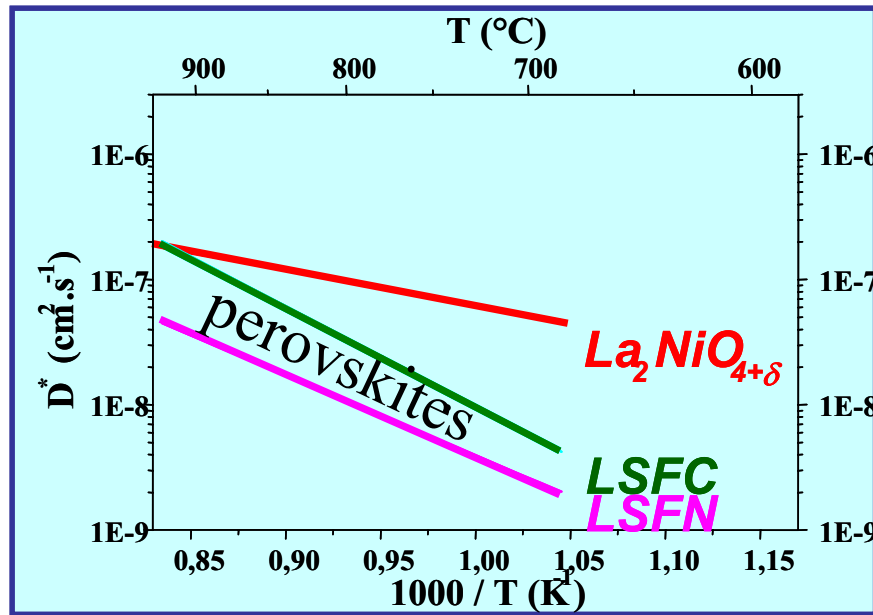


Figure 18 : Evolution du coefficient d'auto-diffusion D^* du composé $La_2NiO_{4+\delta}$ et des perovskites LSFC et LSFN en fonction de la température.

L'intercalation d'atomes d'oxygène interstitiel (O_i) dans le composé La_2NiO_4 , conduisant à la formation d'un oxyde $La_2NiO_{4+\delta}$, se produit au sein des feuillets La_2O_2 , au centre d'un double tétraèdre d'ions La^{3+} et d'ions oxygène apicaux. L'obtention de ces phases surstœchiométriques peut s'effectuer spontanément à l'air dans la mesure où l'intercalation permet de relâcher les contraintes mécaniques existant au sein de la structure : cette insertion d'oxygène excédentaire a pour effet d'augmenter le volume du feuillet La_2O_2 par élancement des liaisons La-O et de diminuer celui du plan NiO_2 au moyen de l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} . Ce mécanisme, décrit pour la première fois par Goodenough *et al.* [80], a été explicité à de nombreuses reprises par le laboratoire (ICMCB, groupe Physico-chimie des Oxydes Conducteurs) au travers des diverses thèses réalisées sur les cuprates [81] et les nickelates [78, 82].

La structure $La_2NiO_{4+\delta}$ est ainsi capable d'accepter des taux d'insertion d'oxygène excédentaire relativement élevés [75,83-85] ($\delta_{max} = 0.25$) comparativement à son homologue $La_2CuO_{4+\delta}$ ($\delta_{max} = 0.09-0.10$). Un même taux d'insertion d'oxygène interstitiel maximal ($\delta_{max} = 0.25$) a également été relevé dans le cas de $La_2CoO_{4+\delta}$ [86]. Les composés La_2NiO_4 et La_2CoO_4 s'oxydent de ce fait très facilement à température ambiante et il est assez difficile de synthétiser ces matériaux sous leur forme stœchiométrique et de façon homogène.

Le diagramme de phase de $La_2NiO_{4+\delta}$ demeure encore controversé à l'heure actuelle. Les principaux diagrammes de phase rencontrés dans la littérature sont présentés à titre indicatif sur la Figure 19. Le passage d'une phase stœchiométrique $La_2NiO_{4.0}$ à une phase surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$ conduit à la modification de la structure orthorhombique Bmab en une symétrie quadratique moyenne de groupe d'espace **F4/mmm** mais dans laquelle Rodriguez-Carvajal *et al.* [76,87,88] ont pu identifier l'existence de micro-domaines localement orthorhombiques (**Bmab**) pour $0.04 < \delta < 0.13$.

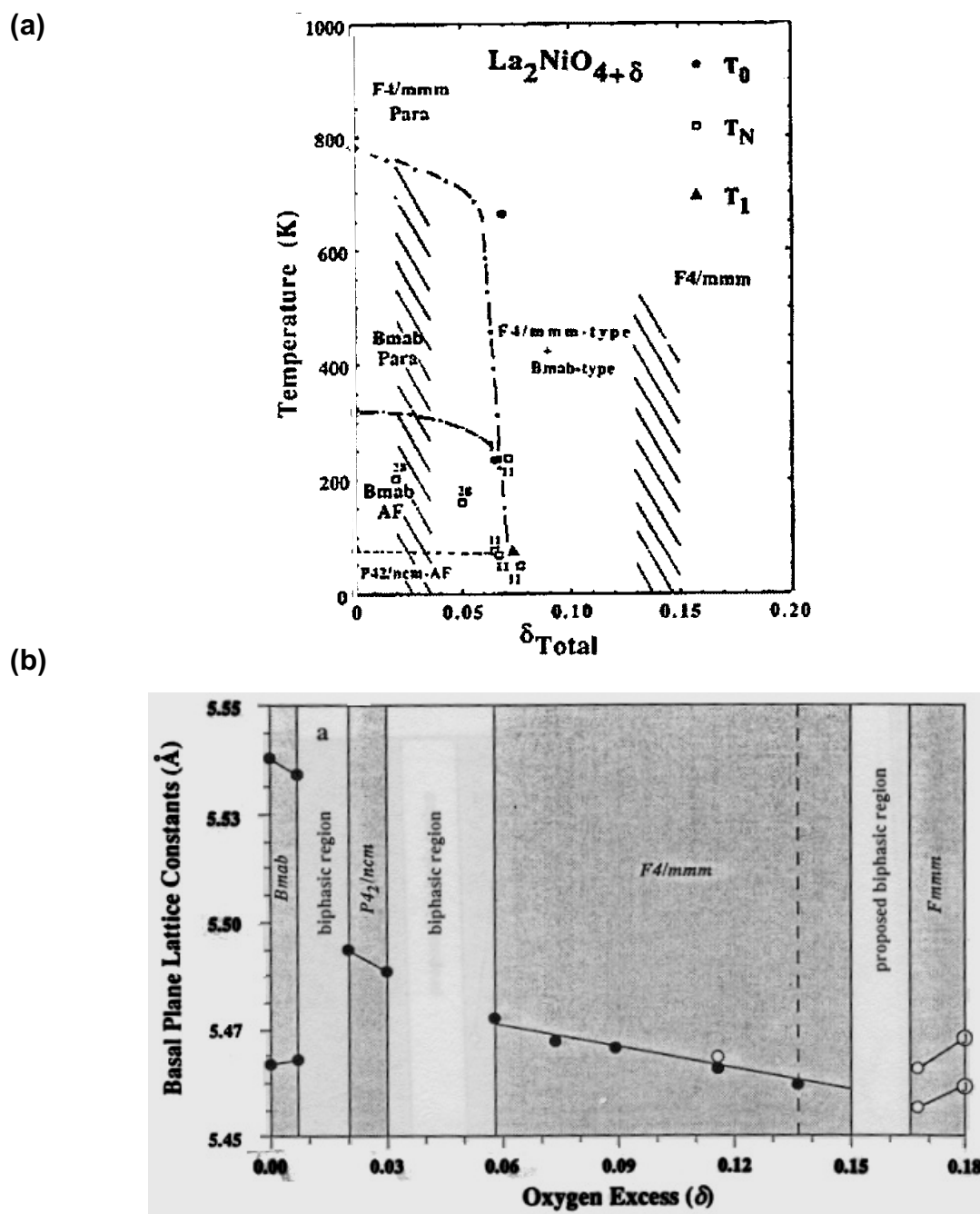


Figure 19 : Diagramme de phase du composé $La_2NiO_{4+\delta}$. (a) D'après : Rodriguez-Carvajal *et al.* [76], (b) D'après Rice et Buttrey [84].

Par ailleurs, plusieurs études structurales menées par Tranquada *et al.* pour des taux δ compris entre 0.05 et 0.11 [89-91] semblent indiquer qu'un basculement coopératif ("tilting") des octaèdres NiO_6 se produit à basse température ($T < 290$ K) en conséquence de l'introduction d'ions interstitiels. Les divers basculements de ces octaèdres sont effectués alternativement selon deux directions opposées de manière concertée et conduisent à un réseau cristallin de type orthorhombique *Bmab* dans lequel la coordinence du cation La^{3+} est

abaissée de [I+VIII] à [I+VII+I] (Figures 16 et 20). Selon le modèle structural proposé par Tranquada *et al.* [89], ces effets de distorsion locale génèrent des plans d'antiphase ("antiphase boundaries", "APB") (001) qui correspondent aux plans délimitant l'inversion de direction de basculement des octaèdres entre deux plans successifs d'ions oxygène (Figure 20). Un composé dit de stade n est ainsi caractérisé par un enchaînement de n couches La_2O_2 , toutes de même direction de basculement des octaèdres NiO_6 , et séparées par des plans d'antiphase qui inversent le sens de basculement des octaèdres des n couches précédentes et des n couches suivantes. A titre d'exemple, pour le taux $\delta = 0.11$, une phase de stade 2 est observée signifiant qu'un plan d'antiphase apparaît toutes les deux couches La_2O_2 .

Dans la gamme de composition $0.05 < \delta < 0.11$, des successions de plans non séparés par un plan d'antiphase allant du stade 2 au stade 4 ont été identifiées selon la valeur du taux δ et de la température (Figure 20). Ce modèle de Tranquada semble revêtir une importance toute particulière sur le plan des mécanismes de diffusion. En effet, les plans d'antiphase permettent la création de sites tétraédriques élargis qui doivent favoriser la stabilisation des ions oxygène interstitiels, O_i'' , volumineux. La création de ces sites élargis est une conséquence du basculement coopératif des octaèdres NiO_6 qui conduit à une "dismutation" des quatre sites interstitiels de taille identique en deux sites de plus petite taille et deux de plus grande taille (Figure 21). L'étude structurale récente de Paulus *et al.* [92] permet de conforter le modèle de Tranquada et de l'étendre à la symétrie $F4/mmm$ dans la mesure où des effets de tilting associés également à une distorsion des octaèdres ont été mis en évidence par diffraction des neutrons pour le composé $La_2NiO_{4.14}$ de symétrie $F4/mmm$.

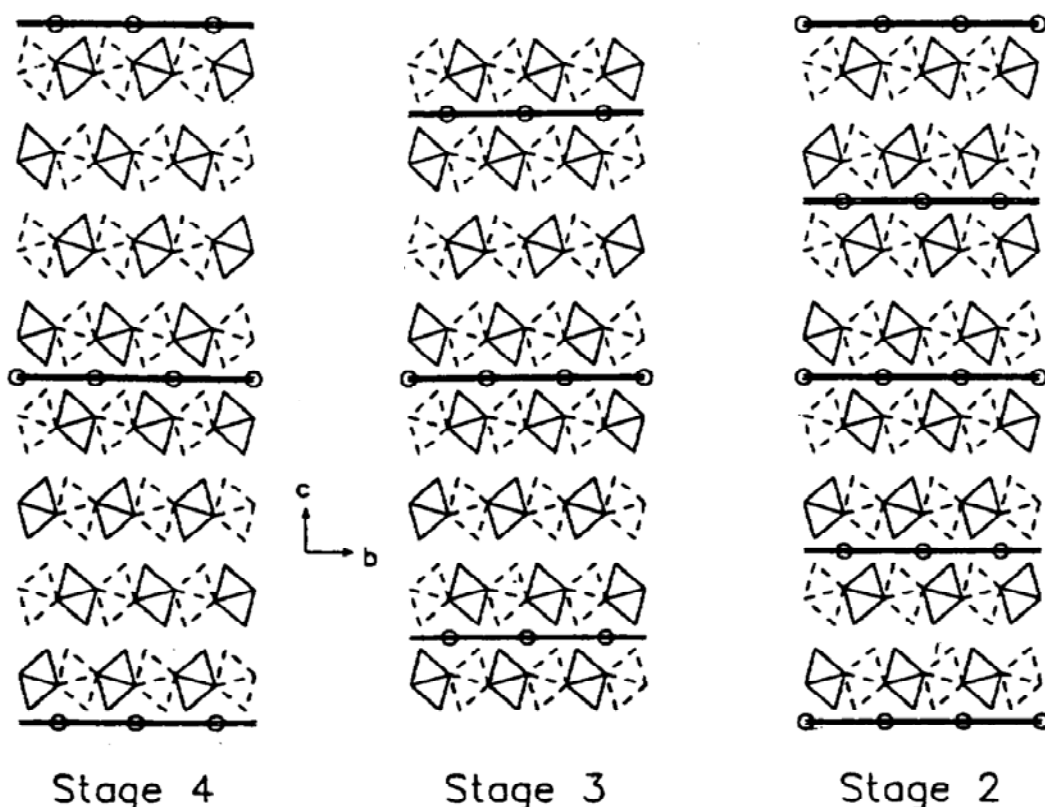


Figure 20 : Représentation schématique des différents stades (2, 3 et 4) pour les couches d'oxygène interstitiels selon le modèle structural de Tranquada dans le cas du composé $La_2NiO_{4+\delta}$. (n = 2 signifie que 25% des sites tétraédriques sont occupés par des ions interstitiels). D'après : Tranquada *et al.* [89].

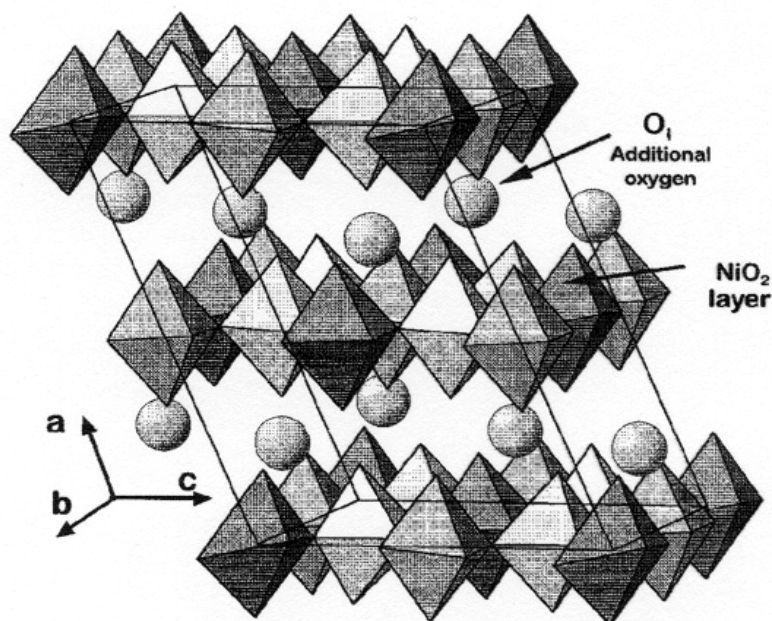


Figure 22 : Surstructure de symétrie C_2 du composé $La_2NiO_{4.25}$. D'après : Demourgues *et al.* [93].

II.2.2 – Les mécanismes de compensation de la charge de l'oxygène excédentaire

La charge des ions oxygène excédentaires dans le composé surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$ peut potentiellement être compensée par différents phénomènes impliquant :

- (i) des cations A ou B de charge plus élevée (*i.e.* A^{4+} , B^{3+}) (*e.g.* des trous électroniques, h^+ , sur les ions Ni^{2+} : $Ni_{Ni}^{\bullet} \equiv Ni_{Ni}^{3+}$) ;
- (ii) des cations A ou B en site interstitiel ;
- (iii) des trous électroniques, h^+ sur les ions oxygène en site interstitiel (*i.e.* O_i^{\bullet}) ou en site du réseau (*i.e.* O_O^{\bullet}) ;
- (iv) des lacunes d'oxygène V_O^{\bullet} .

Parmi ces différentes possibilités, la deuxième (ii) semble toutefois très improbable.

Du point de vue expérimental, Bassat *et al.* [96] ont montré par analyse chimique qu'un échantillon polycristallin de composition $La_2NiO_{4.16}$ comporte 11% de Ni^{3+} . Connaissant le taux de nickel au degré d'oxydation +III, ils en ont déduit, sur la base de la condition d'électroneutralité, et en supposant que seuls les atomes d'oxygène interstitiels devaient se trouver sous la forme d' O_i^{\bullet} , la présence concomitante de lacunes d'oxygène V_O^{\bullet} , impliquant des désordres de Frenkel.

De même, le travail mené par Minervini *et al.* à partir de calculs atomistiques [97] (Tableau 3) tend à suggérer que l'introduction de l'oxygène en excès est compensée le plus favorablement par l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} ou par une combinaison d'oxydation de Ni^{2+} en

Ni^{3+} et de O^{2-} en O^- , selon l'importance du taux δ . Aux très faibles valeurs de δ , cette étude semble suggérer que les trous de compensation de charge résident sur les sites des ions nickel. Les réactions les plus favorables énergétiquement correspondent en effet à : $1/2O_2 + 2Ni_{Ni}^x \rightarrow Oi'' + 2Ni_{Ni}^\bullet$, ou si les ions oxygène interstitiels correspondent à des entités O^- à : $1/2O_2 + Ni_{Ni}^x \rightarrow Oi' + Ni_{Ni}^\bullet$ (Tableau 3). Aux valeurs plus élevées de δ , les trous positifs peuvent être plus facilement dispersés sur les sites de nickel et les sites d'oxygène de sorte que les réactions : $1/2O_2 + 2Ni_{Ni}^x \rightarrow Oi'' + 2Ni_{Ni}^\bullet$ et $1/2O_2 + Ni_{Ni}^x + O_O^x \rightarrow Oi'' + Ni_{Ni}^\bullet + O_O^\bullet$ constituent les réactions de plus basse énergie (Tableau 3). Selon cette approche, les trous de compensation seraient de ce fait situés dans les plans NiO_2 plutôt que dans les couches La_2O_2 et les ions interstitiels peuvent par conséquent correspondre à des entités O^- ou O^{2-} . Par ailleurs, Minervini *et al.* [97] ont déterminé les potentiels associés aux espèces Ni^{3+} et O^- afin de les utiliser pour modéliser l'évolution du paramètre de maille lors de l'insertion d'oxygène excédentaire. Leurs calculs ont montré que l'accord avec l'évolution du paramètre de maille expérimental est très nettement supérieur lorsque la participation des ions Ni^{3+} est prise en considération comparativement au cas de l'intervention exclusive de défauts O^- – le meilleur accord étant trouvé pour les défauts : $(Oi'' + 2Ni_{Ni}^\bullet)$. Ce résultat rejoint la conclusion de plusieurs travaux antérieurs [98-100] ayant démontré que le nickel existe dans ce composé sous la forme d'une valence mixte et qu'il correspondrait au défaut de compensation de charge prédominant.

	Compensation mechanism	Energy/eV	
		Isolated defects	Clustered defects
A	$3La_2O_3 \rightarrow 2La_{Ni}^\bullet + O_i^\bullet + 4La_{La}^\bullet + 8O_O^\bullet$	11.44	7.89
B	$3La_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2La_{Ni}^\bullet + 2O_i^\bullet + 4La_{La}^\bullet + 8O_O^\bullet$	4.93	4.08
C	$1/2O_2 + O_O^\bullet \rightarrow 2O_i^\bullet + V_O^{\bullet\bullet}$	-1.96	—
D	$1/2O_2 + O_O^\bullet \rightarrow O_i^\bullet + O_O^\bullet$	-3.99	-5.00
E	$1/2O_2 + 2O_O^\bullet \rightarrow O_i^\bullet + 2O_O^\bullet$	-1.48	-6.28
F	$1/2O_2 + Ni_{Ni}^x \rightarrow O_i^\bullet + Ni_{Ni}^\bullet$	-6.57	-6.87
G	$1/2O_2 + 2Ni_{Ni}^x \rightarrow O_i^\bullet + 2Ni_{Ni}^\bullet$	-6.63	-7.56
H	$1/2O_2 + Ni_{Ni}^x + O_O^\bullet \rightarrow O_i^\bullet + Ni_{Ni}^\bullet + O_O^\bullet$	-3.58	-7.92

Tableau 3 : Mécanismes de compensation de la charge de l'oxygène excédentaire dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$. D'après Minervini *et al.* [97].

II.2.3 –La formation de défauts intrinsèques

Concernant la formation de défauts intrinsèques dans la structure $La_2NiO_{4+\delta}$, l'approche expérimentale citée au niveau des effets de compensation de la charge de l'oxygène excédentaire (*i.e.* Bassat *et al.* [96]) tend à démontrer l'existence de lacunes d'oxygène, $V_O^{\bullet\bullet}$, et, par voie de conséquence, la présence de défauts intrinsèques de type Frenkel.

Read *et al.* [98] ont par ailleurs calculé les énergies de formation de défauts atomiques isolés à partir de simulations atomistiques. Cette étude semble indiquer que les défauts ponctuels majoritaires correspondraient à des ions lanthane et/ou nickel interstitiels. Ces résultats semblent toutefois relativement éloignés des données expérimentales. Selon ces simulations atomistiques, la formation des lacunes d'oxygène équatoriales situées en site (8e) est très légèrement plus favorable que la formation de lacunes apicales en sites (8f). Ce résultat est en accord avec l'étude antérieure menée par Allan *et al.* [101] pour le composé

$La_2CuO_{4+\delta}$. Read *et al.* [98] ont également entrepris la détermination des énergies de formation de divers défauts de Frenkel et de Schottky. L'examen des résultats obtenus au cours de cette étude [98], qui sont rassemblés dans le Tableau 4, suggère que les défauts intrinsèques majoritaires correspondent à des défauts de type Schottky ou à des défauts de Frenkel relatifs aux ions oxygène.

type of defect	formation energy (eV/defect)
Frenkel	
La	6.22
Ni	4.00
O	2.33
Schottky	
$[La_2NiO_4 \uparrow]$	2.24
Schottky-like	
$[La_2O_3 \uparrow]$	1.99
$[NiO \uparrow]$	2.69

Tableau 4 : Energies de formation des défauts intrinsèques dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$.
D'après Read *et al.* [98].

Les résultats obtenus par Minervini *et al.* [97] concernant la formation de défauts de Frenkel et de Schottky sont quelque peu différents des conclusions avancées par Read *et al.* [98] (Tableau 5). En effet, d'après les calculs de Minervini *et al.* [97], les paires de Frenkel anioniques constituées d'une lacune en site (8e) et d'un ion interstitiel situé en (0.25, 0.25, 0.25) doivent correspondre au défaut de Frenkel majoritaire, l'énergie de formation du défaut de Schottky étant caractérisée par une énergie de formation supérieure à celle du défaut de Frenkel anionique. Ces derniers résultats sont d'ailleurs en accord avec les calculs entrepris précédemment par Allan et Mackrodt [102,103] pour le composé $La_2CuO_{4+\delta}$. D'autre part, l'étude menée par Minervini *et al.* [97] confirme le fait que les lacunes équatoriales sont énergétiquement plus favorables que les lacunes apicales.

Disorder mechanism		Defect energy/eV defect ⁻¹
Schottky	$2V_{La} + V_{Ni} + 4V_{O(8e)}^{**} + La_2NiO_4 \uparrow$	3.02
La_2O_3 partial Schottky	$2V_{La} + 3V_{O(8e)}^{**} + La_2O_3 \uparrow$	2.74
NiO partial Schottky	$V_{Ni} + V_{O(8e)}^{**} + NiO \uparrow$	3.23
La^{3+} Frenkel	$V_{La} + La_{i(8c)}^{***}$	7.08
Ni^{2+} Frenkel	$V_{Ni} + Ni_{i(8c)}^{**}$	4.62
O^{2-} Frenkel	$V_{O(8e)}^{**} + O_i^{\cdot}$	2.27
O^{2-} Frenkel	$V_{O(8f)}^{**} + O_i^{\cdot}$	2.59
Cation antisite	$La_{Ni}^{\cdot} + Ni_{La}^{\cdot}$	3.26

Tableau 5 : Energies de formation des défauts intrinsèques dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$.
D'après Minervini *et al.* [97].

II.2.4 – Les mécanismes de diffusion

Contrairement au cas des structures de type fluorine pour lesquelles le mécanisme de diffusion est unique (saut d'atomes d'oxygène dans les sites lacunaires adjacents), le cheminement des ions oxygène interstitiels au sein de la structure $La_2NiO_{4+\delta}$ n'est pas identifiable de façon immédiate. Dans cette structure complexe, de nombreux chemins de diffusion sont possibles, et il convient d'identifier les chemins préférentiels.

Du point de vue théorique, l'étude des mécanismes de diffusion dans le composé surstœchiométrique $La_2NiO_{4+\delta}$ a été entreprise par Minervini *et al.* [97] au moyen de calculs atomistiques. Ces auteurs ont conclu que les mécanismes de diffusion privilégiés dans ce matériau correspondent à des mouvements concertés de type "push-pull", impliquant plusieurs atomes d'oxygène. Cependant, les barrières de diffusion associées aux autres chemins de diffusion possibles – notamment des chemins directs, ne faisant intervenir que la diffusion d'un atome interstitiel – ne sont pas indiquées dans cette étude de sorte qu'il est impossible, sur la base de ce travail, d'apprécier le décalage entre les chemins directs et indirects d'un point de vue énergétique.

Les modèles de diffusion envisagés par Minervini *et al.* [97] pour le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ correspondent, à la fois dans le plan (ab) et selon la direction c (Figure 23), à des mécanismes de type interstitiel indirect non colinéaire (c.f. chapitre 1, section I.2.6).

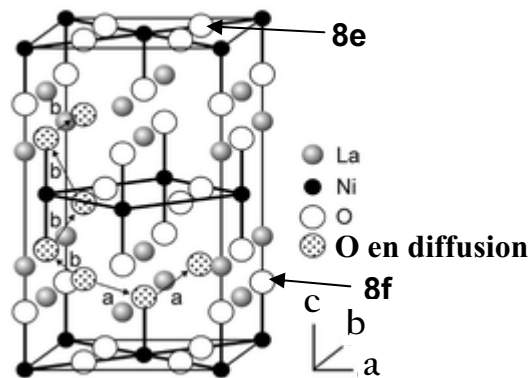


Figure 23 : Mécanismes de diffusion dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ (structure Bmab) étudiés par Minervini *et al.* [97] : (a) : dans le plan (ab) ; (b) : selon la direction c.

Dans le mouvement de push-pull considéré pour la diffusion dans le plan (ab), un atome interstitiel pousse un atome d'oxygène apical (8f) qui doit à son tour se positionner dans une position interstitielle adjacente vacante (Figure 23, mécanisme (a)). Dans le cas du processus de diffusion selon la direction c, le mécanisme envisagé fait intervenir un atome d'oxygène interstitiel qui pousse un atome d'oxygène apical ; cet atome d'oxygène apical se dirige alors en direction de la position équatoriale ; l'oxygène équatorial ainsi "chassé" de son site pousse à son tour un atome apical qui rejoint une position interstitielle adjacente vacante

(Figure 23, mécanisme (b)). Pour les deux cas, le mouvement de diffusion a été considéré à la fois pour l'espèce O^{2-} et pour l'espèce O^- . En outre, l'effet du voisinage d'un ion Ni^{3+} au niveau de la barrière de diffusion pour ces deux mécanismes a été également estimé. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 6.

Migrating species	Energy/eV	
	(ab) plane	c direction
O_i^{2-}	0.29 (0.29)	2.90 (3.25)
O_i^-	0.88 (0.88)	3.15 (3.46)

Tableau 6 : Energies d'activation du phénomène de diffusion dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ déterminées par Minervini *et al.* [97] pour les mécanismes de diffusion par push-pull dans le plan (ab) (mécanisme a) et selon l'axe c (mécanisme b). Les valeurs entre parenthèses correspondent aux calculs effectués en incorporant les défauts Ni^{3+} .

Les énergies d'activation calculées par Minervini *et al.* [97] indiquent une très nette distinction entre les chemins de diffusion (a) et (b) sur le plan énergétique. Ces résultats sont conformes au caractère lamellaire de l'oxyde $La_2NiO_{4+\delta}$ qui induit une anisotropie sur le plan du transport atomique. Les valeurs de barrière de diffusion déterminées par Minervini *et al.* [97] attribuent en effet un caractère nettement plus favorable à la diffusion selon le mécanisme (a) comparativement à celle se produisant selon le mécanisme (b), à la fois pour les espèces O^{2-} et O^- , que la possibilité de voisinage d'ions Ni^{3+} soit prise en considération ou négligée. Cette différence peut être reliée au fait que les chemins diffusionnels sont beaucoup plus favorables au sein des couches La_2O_2 chargées positivement ($2+$) dans la mesure où elles stabilisent, par attraction coulombienne les ions oxygène interstitiels chargés négativement. Par ailleurs, dans le cas d'une diffusion de l'ion oxygène interstitiel dans le plan (ab), les ions Ni^{3+} (h^+) peuvent rester associés aux espèces interstitielles grâce à la mobilité des trous électroniques intervenant dans les plans NiO_2 ($Ni^{3+} + Ni^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Ni^{3+}$) tandis que pour un transport atomique selon l'axe c, soit l'ion Ni^{3+} doit perdre son association avec l'oxygène en train de diffuser, soit le trou doit se déplacer dans le plan La_2O_2 chargé positivement. Les résultats obtenus au cours de cette étude semblent en effet indiquer que la présence d'ions Ni^{3+} au voisinage de l'oxygène interstitiel exerce une influence négative (augmentation de la barrière de diffusion) dans le cas d'un mouvement selon l'axe c.

Conformément aux tendances attendues, les valeurs de barrières énergétiques répertoriées dans le Tableau 6 indiquent que le transport est nettement plus favorable pour une espèce O^- – petite et faiblement chargée – comparativement à une entité O^{2-} – volumineuse et doublement chargée – à la fois pour un mécanisme dans le plan (ab) et selon la direction c. L'abaissement de la barrière d'énergie associée à l'implication d'un ion monovalent O^- semble être beaucoup plus important dans le cas de la diffusion dans le plan (ab) comparativement à un mouvement selon l'axe c. D'autre part, Minervini *et al.* [97] ont montré que la variation d'énergie relativement faible ($\Delta E = 0.01$ eV), associée à la réaction : $(O_i^{2-} : O_O \bullet)^- \rightarrow O_i^- + O_O^x$ rend effectivement possible le transfert de charge. Ces auteurs ont ainsi postulé que l'ion oxygène diffuse sous la forme O^- et que le transfert de charge se produit lorsque l'espèce diffusante se situe à proximité du site du réseau de sorte que l'ion du réseau

demeure sous la forme O^{2-} tandis que l'ion en diffusion se trouve dans l'état d'oxydation formel -I.

L'implication d'une entité O^- a également été invoquée depuis une quinzaine d'années au laboratoire pour justifier le mécanisme d'intercalation électrochimique de l'oxygène observé à température ambiante dans les composés $La_2NiO_{4+\delta}$ et $La_2CuO_{4+\delta}$ [78,81,82]. Récemment, cette possibilité d'intervention d'une espèce monovalente a été envisagée par Bassat *et al.* [104] pour expliciter la faible valeur de l'énergie d'activation observée pour la diffusion selon l'axe c. Cette étude, réalisée par spectroscopie SIMS sur monocristaux de $La_2NiO_{4+\delta}$ [104] a tout d'abord permis de mettre en évidence la forte anisotropie de diffusion entre les plans (ab) et la direction c : le coefficient de diffusion D^* est de 1 à 2 ordre(s) de grandeur supérieur dans le plan (ab) comparativement à la direction [001] dans la gamme de température : 450-900°C. Une des raisons fondamentales de la plus faible diffusivité selon l'axe c concerne l'effet du potentiel coulombien résultant du gradient de champ électrique qui existe entre la couche $La_2O_2^{2+}$ et le plan NiO_2^{2-} et qui est pénalisant du point de vue de la diffusion des ions interstitiels le long de la direction [001]. L'énergie d'activation mesurée selon le plan (ab) est de l'ordre de 0.9 eV en accord avec les mesures réalisées sur céramiques. Cette valeur, très proche de celle obtenue par calcul atomistique pour une entité O^{2-} (0.88 eV) [97], pourrait suggérer que le mouvement de push-pull impliquant un oxygène apical (8f) et un oxygène interstitiel correspond au mécanisme effectif dans le plan (ab). Néanmoins, dans le cas du modèle de Bassat *et al.* [104], l'espèce diffusante est essentiellement considérée à l'état d'oxydation formel -II contrairement à l'hypothèse avancée par Minervini *et al.* [95] qui ont conclu à l'existence d'une espèce O^- au cours de ce mouvement. D'autre part, Bassat *et al.* [104] ont également envisagé l'intervention possible, pour la diffusion dans le plan (ab), d'un saut direct de site interstitiel tétraédrique O_i en site interstitiel adjacent le long des rangées [100] de sites élargis issues de la genèse de plans d'antiphase (Figure 21). Sur le plan de la diffusion selon la direction [001], bien que le coefficient de diffusion soit faible, Bassat *et al.* [104] ont déterminé une énergie d'activation relativement basse ($E_a = 0.25$ eV), environ quatre fois inférieure à celle caractérisant le plan (ab). Cette faible valeur, qui ne correspond pas à la tendance attendue, pourrait, selon Bassat *et al.* [104] résulter du caractère monovalent de l'ion oxygène mobile facilitant la diffusion selon cette direction d'un point de vue électrostatique (répulsion au sein des plans NiO_2^{2-} minimisée) comparativement au cas d'une espèce divalente. Ainsi, à l'inverse de Minervini *et al.* [97], cette possibilité d'intervention d'une espèce monovalente a été considérée au niveau de la diffusion selon l'axe c plutôt que dans le cadre de la diffusion dans le plan (ab). Bassat *et al.* [104] ont considéré que la diffusion selon l'axe [001] doit s'effectuer grâce aux lacunes de Frenkel créées en site équatorial (8e), $V_{O(8e)^{\cdot\cdot}}$, générées selon l'équation : $O_{O(8e)^x} \rightarrow V_{O(8e)^{\cdot\cdot}} + O_i^{\cdot\cdot}$. Ces défauts intrinsèques ont en effet une probabilité d'existence non négligeable dans la mesure où ils correspondent au moindre coût énergétique de formation [97] (Tableau 5). D'autre part, la création de ces lacunes permet de diminuer la taille moyenne du plan NiO_2^{2-} et d'accroître celle de la couche $La_2O_2^{2+}$, induisant de ce fait une stabilisation de la structure. En outre, si l'on considère le modèle proposé par Tranquada *et al.* [91], ce phénomène serait largement favorisé par l'existence des plans d'antiphase qui doivent stabiliser des ions oxygène $O_i^{\cdot\cdot}$ volumineux dans des sites tétraédriques élargis. La probabilité de création de défauts de Frenkel de type $\{V_{O(8e)^{\cdot\cdot}} + O_i^{\cdot\cdot}\}$ est dans ce cas nettement augmentée. Ces défauts de Frenkel sont partagés entre les couches La_2O_2 et les plans NiO_2 , la lacune $V_{O(8e)^{\cdot\cdot}}$ et l'ion oxygène interstitiel étant respectivement situés dans le plan NiO_2 et la couche La_2O_2 (Figure 24).

On peut alors suggérer le modèle suivant pour rendre compte du phénomène de transport atomique selon l'axe c dans le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ (Figure 24) :

(i) la création de défauts de Frenkel de type $\{V_{O(8e)}^{''} + O_i^{''}\}$ est facilitée par la présence de plans d'antiphase qui permettent de stabiliser le positionnement de l'oxygène dans des sites tétraédriques élargis.

(ii) la mobilité élevée des trous, h^+ ($\equiv Ni_{Ni}^{\bullet}, O_{O(8e)}^{\bullet}$), dans le plan NiO_2 ($E_a = 60$ meV) les conduit à « rencontrer » les défauts de Frenkel. L'attraction coulombienne entre le trou chargé positivement et l'oxygène interstitiel, $O_i^{''}$, chargé négativement conduit à un transfert de charge de type **électronique** entre ces deux espèces :



(iii) Un ion O_i^{\bullet} ainsi généré peut alors passer de la couche La_2O_2 au plan NiO_2 où il se combine avec la lacune $V_{O(8e)}^{''}$ (transfert **ionique**, destruction du défaut de Frenkel):



Le trou associé à l'oxygène est délocalisé dans le plan NiO_2 , où il peut être transféré sur une distance de plusieurs nanomètres, jusqu'à un site $O_{(8e)}$ possédant un plan d'antiphase voisin (dans la couche La_2O_2 opposée à la précédente). Les réactions (17) et (16) se produisent alors successivement en sens opposé, impliquant la création d'un défaut de Frenkel.

Ce phénomène de création-destruction de défauts de Frenkel, facilité par les plans d'antiphase et le caractère conducteur électronique du plan NiO_2 , se traduit macroscopiquement par une diffusion de l'oxygène selon l'axe c.

La concentration de telles espèces O^{\bullet} étant bien plus faible que la valeur nominale d'ions oxygène introduits en excès (δ), et leur taille et leur charge étant moins importantes que celles caractérisant les espèces O^{2-} , ce modèle permettrait de rendre compte à la fois de la faible diffusivité et de la faible énergie d'activation caractérisant la diffusion selon l'axe c. Les espèces O^{\bullet} sont bien plus mobiles que les entités O^{2-} et sont ainsi caractérisées par une plus faible énergie d'activation tandis que la diffusivité qui dépend également du nombre de porteurs de charges est affectée par la très faible proportion d'ions O^{\bullet} .

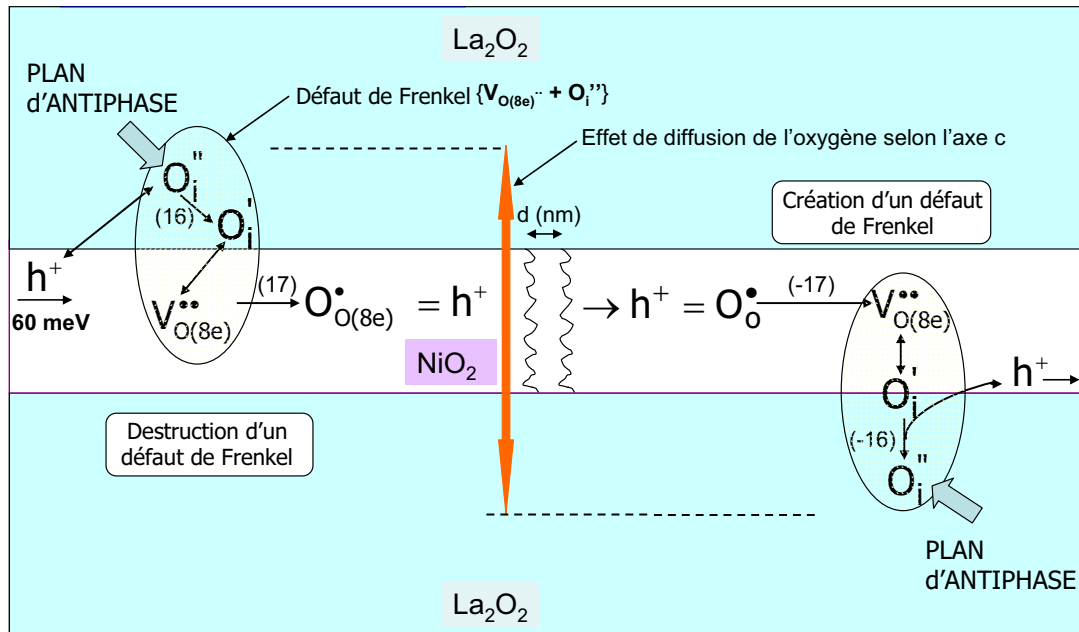


Figure 24 : $La_2NiO_{4+\delta}$: Représentation schématique du mécanisme associé à la diffusion de l'oxygène selon l'axe c ; Gauche : Le plan d'antiphase favorise la création de défauts de Frenkel $\{V_{O(8e)}'' + O_i'''\}$. La mobilité élevée des trous h^+ dans le plan NiO_2 les conduit à rencontrer le défaut de Frenkel ; par réduction de l'oxygène, le défaut de Frenkel est détruit (l'oxygène interstitiel O_i' est transféré dans la lacune $V_{O(8e)}''$ du plan NiO_2). Le trou h^+ ($O_{O(8e)}^*$) est libéré et est transféré à un site distant (droite) possédant un plan d'antiphase opposé au premier. Le phénomène inverse se produit alors, impliquant la création d'un défaut de Frenkel. Ce mécanisme se traduit macroscopiquement par une diffusion de l'ion oxygène selon l'axe c .

Les divers oxydes de structure fluorine présentent des caractéristiques de conductivité très distinctes. Les recherches menées en vue de déterminer l'origine de cette disparité dans une même famille structurale sont relativement rares. Les études réalisées sur ces composés sont essentiellement relatives aux phénomènes d'association de défauts entre les ions dopants et les lacunes compensatrices. Toutefois, la manifestation de ce phénomène ne semble pas explicitée de façon claire et définitive.

Dans le cas du matériau $La_2NiO_{4+\delta}$, les caractéristiques de transport ionique demeurent encore, à l'heure actuelle, insuffisamment comprises sur le plan des mécanismes élémentaires de diffusion. Les défauts ponctuels intrinsèques majoritaires semblent correspondre à des défauts de Frenkel et à des trous électroniques (en conséquence de l'excès de charge négative résultant de l'introduction d'ions oxygène excédentaires) à la fois sur le nickel et sur l'oxygène. Les plans d'antiphase reliés au phénomène de "tilting" des octaèdres pourraient tenir un rôle important, tant sur le plan de la stabilisation des ions oxygène interstitiels que sur celui de la diffusion selon la direction [001].

Pour ces deux catégories de matériaux, il apparaît clairement qu'aucune étude détaillée n'a été entreprise en vue de déterminer les propriétés intrinsèques à l'origine des potentialités de conduction ionique. La connaissance de cet aspect constituerait pourtant une avancée majeure, tant sur le plan de la compréhension des différences de conductivité entre les matériaux que sur celui d'une approche prospective, basée sur des critères sélectifs, de la synthèse de nouveaux matériaux.

Les oxydes de structure fluorine sont caractérisés par une structure et un mécanisme de transport atomique relativement simples, permettant de les envisager comme matériaux écoles dans le cadre d'une modélisation par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Dans le cas du composé $La_2NiO_{4+\delta}$, l'étude théorique doit en premier lieu permettre d'identifier la nature des chemins de diffusion préférentiels et de déterminer la charge de l'espèce O_i au cours de la diffusion.

Références bibliographiques

- [1] : R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta. Cryst.*, **A 32**, 751 (1976).
[2] : J.C. Boivin, G. Mairesse, *Chem. Mater.*, **10**, 2870, (1998).
[3] : G.-Y. Adachi, N. Imanaka, S. Tamura, *Chem. Rev.*, **102**, 2405 (2002)
[4] : S.N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta. Cryst.*, **10**, 538 (1957).
[5] : A.B. Lidiard, in the *Physics of fluorite compounds*, ed. W. Hayes, Oxford University Press (1975), Chap. 3.
[6] : H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1036 (1988).
[7] : T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 3 (1970).
[8] : H. Arai, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **27**, 100 (1992).
[9] : H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2077 (1988).
[10] : K. Mehta, S.J. Hong, J.F. Fue, A. Virkar, *Proceedings of the 3rd International Symposium on SOFC* ; S.C. Singhal, H. Iwahara, Eds., Electrochemistry Society: 1993; p. 92.
[11] : N.M. Sammes, G. Tompsett, Z. Cai, *11th International Conference on Solid State Ionics*, Honolulu (1997).
[12] : B.C.H. Steele, *J. Mater. Sci.*, **36**, 1053 (2001).
[13] : B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **129**, 95 (2000).
[14] : G. Gattow, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318**, 176 (1962).
[15] : T. Takahashi, H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1447 (1978).
[16] : V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, *J. Solid State Electrochem.*, **4**, 243 (2000).
[17] : A.A. Vecher, A.A. Savitsky, N.V. Shishkov, A.G. Voropaev, V.V. Samokhval, N.D. Zaletova, *Neorg. Mater.*, **16**, 1572 (1980).
[18] : H.Y. Lang, H. Ullmann, T. Reets, K. Teske, A. Blayer, H. Kant, F. Shirrmeyster, A. Felts, *Elektrokhimiya*, **26**, 1509 (1990).
[19] : A.A. Vecher, D.V. Vecher, *Zh. Fiz. Khim.*, **42**, 799 (1968).
[20] : A.S. Nowick, *Atom Transport in oxides and fluorite structure*, in : G.E. Murch, A.S. Nowick, Eds., *Diffusion in Crystalline Solids*, Academic Press, New York (1984).
[21] : R. M. Dell, A. Hooper, in *Solid Electrolytes*, P. Hagemüller, W. van Gool Academic, Eds., New York, 291 (1987).
[22] : T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 97 (1972).
[23] : H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **83**, 1 (1996).
[24] : J.A. Kilner, B.C.H. Steele, in : *Nonstoichiometric Oxides*, ed. O.T. Sorensen, Academic Press, New York (1981).
[25] : H. Tannenberger, *Proc. J. Int. Etude Piles Combust.*, 19 (1965).
[26] : D. Steele, B. E. F. Fender, *J. Phys. C*, **7**, 1 (1974).
[27] : S. Suzuki, M. Tanaka, M. Ishigame, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 401 (1985).
[28] : J.B. Cohen, M. Morinaga, J. Farber, Jr., *Solid State Ionics*, **3/4**, 61 (1981).
[29] : S. Hull, T. W. D. Farley, M.A. Hackett, W. Hayes, R. Osborn, N. H. Andersen, K. Clausen, M.T. Hutchings, W.G. Stirling, *Solid State Ionics*, **28-30**, 488 (1988).
[30] : A.S. Nowick, D.S. Park, in : *Superionic conductors*, G. Mahan, W. Roth, Plenum Press, Eds., New York (1976).
[31] : A.B. Lidiard, *Handb. Phys.* **20**, 246 (1957).
[32] : W.J. Fredericks, Diffusion in alkali halides, in A.S. Nowick, J.J. Burton, Eds. *Diffusion in Solids: Recent Developments*, Academic Press, New York, 381 (1975).
[33] : J. Corish, P. W. M. Jacobs, S. Radhakrishna, *Surface Defect Prop. Solids*, **6**, 218 (1977).
[34] : K. Ando, Y. Oshi, Y. Hikada, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2751 (1976).

- [35]: A. Kumar, D. Rajdev, D.L. Douglass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 439 (1972).
- [36]: J. A. Kilner, R.J. Brook, *Solid State Ionics*, **6**, 237 (1982).
- [37]: D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, **2**, 95 (1981).
- [38]: R. Gerhardt-Anderson, A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, **5**, 547 (1981).
- [39]: A.S. Nowick, D.S. Park, in *Fast Ionic Transport in Solids*, G. Mahan, W. Roth, Eds., Elsevier North Holland, Amsterdam (1976) pp. 673-679.
- [40]: J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings, K.N. Klausen, *Phys. Rev.*, **B 59**, 14202 (1999).
- [41]: T. Proffen, R.B. Neder, F. Frey, *Acta Crystallogr.*, **B 52**, 59.
- [42]: Z.R. Dai, Z.L. Wang, W.X. Liu, *Phil. Mag.*, **A 73**, 1685 (1996) et références citées.
- [43]: W.L. Roth, R. Wong, A.I. Goldman, E. Canova, Y.H. Kao, B. Dunn, *Solid State Ionics*, **18-19**, 1115 (1986).
- [44]: R.E.W. Casselton, *Phys. Stat. Sol.*, (**a**) **2**, 571 (1970).
- [45]: M. Weller, *Z. Metallk.*, **84**, 6 (1993).
- [46]: P. Li, I-Wei Chen, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1281 (1994).
- [47]: H.T. Zong, R. Wang, H. Fuchs, J.A. Gardner, W.E. Evenson, J.A. Sommers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3215 (1990).
- [48]: C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, A.N. Cormack, G.N. Greaves, N. Leslie, L.M. Moroney, in : *Defect Properties and Processing of High Technology Nonmetallic Materials, Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 60, Y. Chen, W.D. Kingery, and R.J. Stokes, Eds., Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania (1986).
- [49]: A. Dwivedi, A.N. Cormack, *Phil. Mag.*, **A 61**, 1 (1990).
- [50]: L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes, *Solid State Ionics*, **116**, 339 (1999).
- [51]: M.O. Zacate, L. Minervini, D.J. Bradfield, R.W. Grimes, K.E. Sickafus, *Solid State Ionics*, **128**, 243 (2000).
- [52]: M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2299 (1998).
- [53]: G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, M. Parrinello, *Phys. Rev.*, **B 59**, 797 (1999).
- [54]: D.Y. Wang, A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, **5**, 551 (1981).
- [55]: K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, *Solid State Ionics*, **52**, 165 (1992).
- [56]: H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, **36**, 71 (1989).
- [57]: J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abelard, *Appl. Phys.*, **A 49**, 225 (1989).
- [58]: H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 527 (1988).
- [59]: V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender, J.H. Harding, *Solid State Ionics*, **8**, 109 (1983).
- [60]: J.A. Kilner, in *Solid State Chemistry*, R. Metselaar, H.J.M. Heijligers, J. Schoonman, Eds., Elsevier Science Ltd, Amsterdam (1983) p.189.
- [61]: D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1415 (1989).
- [62]: D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, *Solid State Ionics*, **2**, 95 (1981).
- [63]: J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abelard, *Appl. Phys.*, **A 49**, 225 (1989)
- [64]: A.S. Nowick, D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, in : *Fast ion transport in solids, electrodes and electrolytes*, P. Vashita, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, Eds., North-Holland, Amsterdam (1979), p. 673.
- [65]: M. Meyer, N. Nicoloso, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1393 (1997).
- [66]: H. Inaba, R. Sagawa, H. Hayashi, K. Kawamura, *Solid State Ionics*, **122**, 95 (1999).
- [67]: H. Hayashi, R. Sagawa, H. Inaba, K. Kawamura, *Solid State Ionics*, **131**, 281 (2000).
- [68]: X. Li, B. Hafskjold, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 1255 (1995).
- [69]: F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kabayashi, H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Japan*, **61**, 2848 (1992).
- [70]: G. Petot-Ervas, C. Petot, D. Zientara, J. Kusinski, *Mater. Chem. Phys.*, **81**, 305 (2003).
- [71]: J.M. Ralph, J. Przydatek, J.A. Kilner, T. Seguelong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1403 (1997).

- [72]: J.M. Longo, P.M. Raccach, *J. Sol. State Chem.*, **6**, 526 (1973).
- [73]: F.S. Galasso, *Structure Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press.
- [74]: J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards, D.G. Hinks, *Phys. Rev.*, **B 40**, 2187 (1989).
- [75]: H. Tamura, A. Hayashi, Y. Ueda, *Physica*, **C 216**, 83 (1993).
- [76]: J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **3**, 3215 (1991).
- [77]: F. Arrouy, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1 (1992).
- [78]: E. Boehm, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1 (2002).
- [79]: E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, *Solid State Sci.*, **5**, 973 (2003).
- [80]: K.K. Singh, P. Ganguly, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **52**, 254 (1984).
- [81]: D. Barbut, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1 (2003).
- [82]: A. Demourgues, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1 (1992).
- [83]: P. Rudolf, W. Paulus, R. Schöllhorn, *Adv. Mater.*, **3**, 438 (1991).
- [84]: D.E. Rice, D.J. Buttrey, *J. Solid State Chem.*, **105**, 197 (1993).
- [85]: A. Demourgues, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, J.L. Soubeyroux, J.M. Dance, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **105**, 458 (1993).
- [86]: A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics*, **109**, 213 (1998).
- [87]: J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, F. Fernandez, R. Saez-Puche, *Europhys. Lett.*, **11**, 261 (1990).
- [88]: M.T. Fernandez-Diaz, J. Rodriguez-Carvajal, J.L. Martinez, F. Fernandez, R. Saez-Puche, *Z. Phys.*, **B 82**, 275 (1991).
- [89]: J.M. Tranquada, Y. Kong, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, D.E. Rice, V. Sachan, *Phys. Rev.*, **B 50**, 6340 (1994).
- [90]: J.M. Tranquada, in : *Neutron Scattering in Layered Copper-Oxide Superconductors*, A. Furrer, Ed., Kluwer Academic Publishing, Dordrecht (1998) pp. 225-260.
- [91]: J.M. Tranquada, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, V. Sachan, *Phys. Rev.*, **B 52**, 3581 (1995).
- [92]: W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. Le Toquin, *Solid State Sciences*, **4**, 565 (2002).
- [93]: A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J.C. Grenier, P. Gravereau, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.*, **106**, 317 (1993).
- [94]: A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J.C. Grenier, P. Gravereau, M. Pouchard, *J. Solid State Chem.*, **106**, 330 (1993).
- [95]: A. Demourgues, F. Weill, J.C. Grenier, A. Wattiaux, M. Pouchard, *Physica*, **C 192**, 425 (1992).
- [96]: J.M. Bassat, J.P. Loup, P. Odier, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **6**, 8285 (1994).
- [97]: L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner, K.E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349 (2000).
- [98]: M.S.D. Read, M.S. Islam, F. King, F.E. Hancock, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1558, 1999.
- [99]: R. Sáez Puche, J.L. Rodriguez, F. Fernández, *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 151 (1987).
- [100]: J. DiCarlo, A. Metha, D. Banschick, A. Navratovsky, *J. Solid State Chem.*, **103**, 186 (1993).
- [101]: N.L. Allan, J.M. Lawton, W.C. Mackrodt, *Phil. Mag.*, **B 59**, 191 (1989).
- [102]: N.L. Allan, W.C. Mackrodt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3175 (1990).
- [103]: N.L. Allan, W.C. Mackrodt, *Mol. Simul.*, **12**, 89 (1994).
- [104]: J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 341 (2004).

Chapitre

3

Le cadre théorique : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et l'analyse topologique de la densité électronique

Sommaire

I – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	88
I.1 – L'équation à plusieurs corps	88
I.2 – L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique	90
I.3 – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	92
I.3.1 – Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	92
I.3.2 – Les équations de Kohn-Sham	95
I.3.3 – La fonctionnelle d'échange-corrélation	99
I.3.3.1 – Les effets d'échange et de corrélation électronique	101
I.3.3.2 – La notion de trou d'échange-corrélation	102
I.3.3.3 – La fonctionnelle LDA	104
I.3.3.4 – Au-delà de la fonctionnelle LDA : les fonctionnelles GGA, meta-GGA et hybrides	107
I.3.3.4.1 – Les fonctionnelles GGA	107
I.3.3.4.2 – Les fonctionnelles meta-GGA	108
I.3.3.4.3 – Les fonctionnelles hybrides	109
I.4 – La résolution des équations de Kohn-Sham	110
I.5 – Les implémentations de la DFT	113
I.5.1 – Panorama des principaux choix d'implémentation	113
I.5.2 – Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes	115
I.5.3 – La méthode des pseudopotentiels	118
I.5.4 – La méthode LAPW	120
I.5.5 – La méthode APW+lo	125

II - Les concepts d'analyse topologique	127
II.1 - La théorie « Atoms in Molecules »	128
II.2 - La fonction de localisation électronique « ELF »	133

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui requiert – notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère relativement important, en particulier pour le traitement des oxydes de terres rares considérés au cours de cette étude. Le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

Le chapitre 3 constitue une introduction aux principes généraux de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Il permet tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes. Par ailleurs, cette présentation donnera un aperçu des diverses implémentations que l'on doit sélectionner en vue de son utilisation d'un point de vue pratique, en particulier pour l'étude des réseaux cristallins. D'autre part, ce chapitre inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyses topologiques de la densité électronique qui sont utilisées, notamment, pour caractériser la liaison chimique et les espèces présentes dans les matériaux.

I – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1 – L'équation à plusieurs corps

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("**équation à plusieurs corps**") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

dans laquelle \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;

- la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;
- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2)$$

où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (3)$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (*i.e.* traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (4)$$

dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_n} \quad : \text{énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} \quad : \text{énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (5)$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- 2- l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation) ;
- 3- les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

I.2 – L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer [1], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs *ab initio*, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport de la masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, m_e/M_n , est en effet toujours inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$ et est ordinairement inférieur à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relaxation électronique soit *instantanée* relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions prennent durant leur mouvement. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons et ne dépendant que de façon paramétrique des positions ioniques, $\psi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (6)$$

où $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$ est le jeu de toutes les coordonnées nucléaires et $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ est la même quantité pour tous les électrons contenus dans le système.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont « privés de leur statut dynamique » et sont réduits à une charge positive qui est devenue « externe » au nuage électronique. Le problème à $(N+M)$ corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) *non-adiabatiques* (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système (équations (4) et (5)) et le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équations (7) et (8)) :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} (+\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}) \quad (7)$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (8)$$

Le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule ($\hat{T}_n = 0$), la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau devient une constante évaluée simplement pour une géométrie déterminée. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. L'hamiltonien n'est de ce fait constitué que par des contributions de type électronique (*mono-* : \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} et *biélectronique* : \hat{V}_{e-e}). En dehors du nombre d'électrons propre au système, ces parties peuvent être considérées comme étant universelles. L'information spécifique au système – nature des noyaux et des positions atomiques – est contenue entièrement dans $\hat{V}_{ext} \propto \hat{V}_{n-n}$. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Il convient de noter toutefois que cette approximation n'a par essence de validité que dans le cadre des processus chimiques adiabatiques (processus chimiques dans lesquels le système n'effectue aucune transition d'un état électronique à un autre) dans la mesure où elle impose de négliger les termes couplés *non-adiabatiques*. Cela correspond à restreindre la fonction d'onde à une seule surface d'énergie potentielle (SEP) électronique. Pour les processus non-adiabatiques (ou « diabatiques ») tels que les processus photochimiques, plusieurs SEPs (fondamentale et excitée(s)) peuvent intervenir. Par ailleurs, l'approximation de Born-Oppenheimer doit également être utilisée avec discernement lorsque les phénomènes physico-chimiques étudiés sont basés sur une relation étroite entre la mobilité des noyaux et les effets électroniques, tels que la conduction polaronique ou la supraconductivité.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

I.3 – La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.3.1 – Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3M$ (où M représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, *i.e.* 3. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2] présentés ci-après.

- Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [2], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe \hat{V}_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ (*i.e.* : $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow \hat{V}_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième), ***l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E = E[\rho(\vec{r})]$*** . Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-

Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie : $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle$. Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) : $E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$; $O = O[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (9)$$

dans laquelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la **fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn** et $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

- Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [2] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (10)$$

où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [2] peut être énoncé de la façon suivante :

- Pour un potentiel \hat{V}_{ext} et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$: $\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ en appliquant la contrainte de conservation du nombre total de particules : $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M$.

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \quad (11)$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[\rho(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (12)$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \delta \rho d\vec{r} = 0$$

soit :

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = 0 \quad (13)$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\frac{\delta A[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \left[\mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - M \right] \right\} = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \quad (14)$$

Si l'on remplace cette dernière expression dans l'expression de $\delta A[\rho(\vec{r})]$, il vient :

$$\begin{aligned} \delta A[\rho] &= \int \left[\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \delta \rho d\vec{r} = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho d\vec{r} &= \int \mu \delta \rho d\vec{r} \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \mu \end{aligned} \quad (15)$$

Il reste alors à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (9), cette dérivée fonctionnelle s'exprime selon :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (16)$$

En remplaçant l'équation (16) dans l'expression (15), on obtient l'équation suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (17)$$

dans laquelle la quantité μ représente le *potentiel chimique* électronique du système. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue **l'équation fondamentale du formalisme DFT**.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [3] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [2].

I.3.2 – Les équations de Kohn-Sham

L'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r} + d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac [7] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham [3] qui s'est imposée, étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, *i.e.* le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

- 1 - le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction interélectronique comme des « corrections » aux autres termes ;

2 - des orbitales mono-particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Première approximation : *transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif*

Selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2], la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ peut être écrite selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (9)$$

dans laquelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est indépendante du potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ et est par conséquent valable quel que soit le système étudié. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $T_e[\rho(\vec{r})]$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules M soit préservé : $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = M$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [2] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions **non interactifs** placés dans un *potentiel effectif* et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif (Figures 1 (a) et (b)).

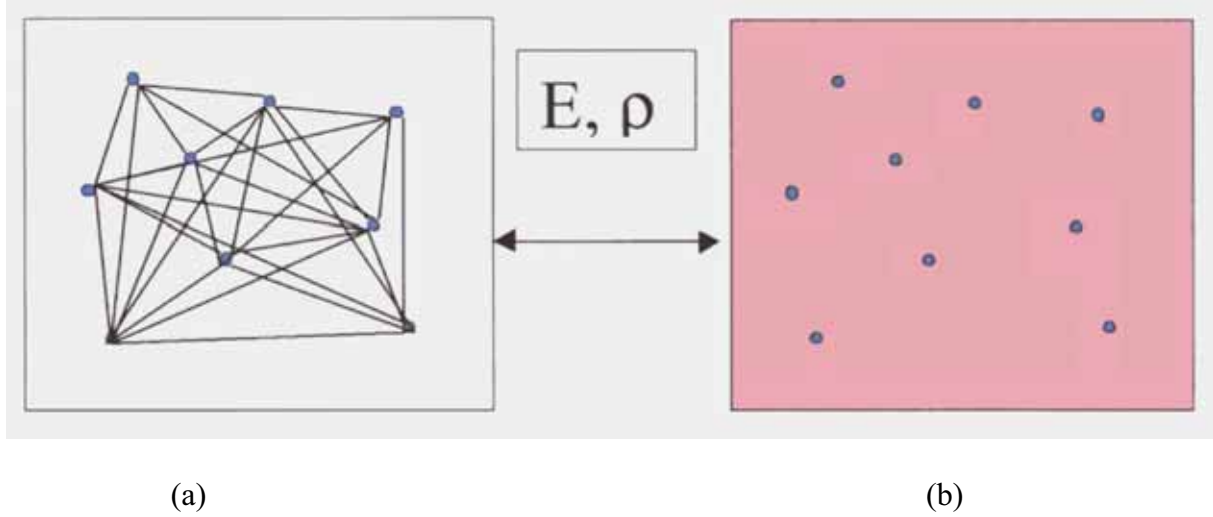


Figure 1 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle;
 (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif de particules de type fermions mais non interactives, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (*i.e.* le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction interélectronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (18)$$

avec $V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ et $E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$: fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron ($\equiv J$).

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée « **énergie d'échange-corrélation** » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique : *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$) de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s[\rho(\vec{r})]$, étant relativement faible, elle est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'« énergie d'échange-corrélation » donnée à la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $V_H[\rho(\vec{r})]$: *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$ (c.f. I.3.3.1 et I.3.3.2).

Ce formalisme apporte de ce fait une importante simplification conceptuelle concernant la minimisation de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ (en tenant compte de la contrainte donnée par la conservation du nombre total de particules) pour obtenir les propriétés physiques et chimiques du système réel à l'état fondamental.

Deuxième approximation : *formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale*

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^M n_i \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} | \varphi_i \rangle \quad (19)$$

où les φ_i sont les spin-orbitales naturelles et n_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq n_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2], une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_i^M \langle \varphi_i^* | -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} | \varphi_i \rangle \quad (20)$$

Cette équation n'est valable que dans le cadre des fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à M orbitales dépourvues de toute interaction mutuelle ($n_i = 1$ pour les M orbitales et $n_i = 0$ pour le reste).

Equations de Kohn-Sham :

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT présentée au niveau du paragraphe I.3.1, s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [2], selon l'équation :

$$\mu = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (21)$$

dans laquelle le potentiel effectif formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (22)$$

où $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$: $V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$,

$$\text{et où } \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (23)$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule.

L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème « à plusieurs électrons » en des équations mono-électroniques.

L'équation (21) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (17) à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (24)$$

Les équations (22-24) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (24) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif « amélioré » peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

I.3.3 – La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Afin de résoudre les équations de Kohn-

Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [2,3] qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons *localement uniforme*. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

La hiérarchie actuelle des principales catégories de fonctionnelles utilisées couramment est décrite de façon schématique dans le Tableau 1 (ordre de précision décroissant du haut vers le bas du tableau).

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exact, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

Tableau 1 : Hiérarchie des principales catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation.

Dans le formalisme de l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation, la dépendance de E_{xc} vis-à-vis de la densité électronique est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une « densité d'énergie » dépendante de la densité électronique, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (25)$$

Dans cette expression, la densité électronique est une densité par unité de volume tandis que la densité d'énergie est formulée par particule. Cette densité d'énergie, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, est traitée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation, *i.e.* $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, soit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_x[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (26)$$

La recherche de fonctionnelles d'échange-corrélation est étroitement associée à la notion de trou d'échange-corrélation, qui constitue le concept clé de ce formalisme. La notion de trou d'échange-corrélation sera présentée dans le paragraphe I.3.3.2. Le paragraphe I.3.3.1 apporte préalablement une description plus explicite des effets d'échange et de corrélation.

I.3.3.1 – Les effets d'échange et de corrélation électronique

Les effets résultant des interactions entre les électrons sont répertoriés selon deux catégories : l'échange et la corrélation.

L'effet d'**échange** résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

Les effets de **corrélation** peuvent être subdivisés en deux catégories : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique.

La composante **dynamique** désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen dans l'approche Hartree-Fock originelle. On peut ainsi considérer que cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie déterminée au niveau Hartree-Fock. La déficience du modèle Hartree-Fock provient de la représentation de la fonction d'onde en termes d'une configuration électronique unique, qui est inadaptée pour traiter la corrélation entre les mouvements des différents électrons. L'amélioration du modèle Hartree-Fock résulte de la prise en considération de cet effet de corrélation électronique en utilisant une combinaison linéaire de plusieurs configurations électroniques à travers diverses catégories de méthodes telles que la méthode de perturbation à plusieurs corps Møller-Plesset (MP) [8], l'Interaction de Configuration [9], ou la méthode des moments (*i.e.* Coupled Cluster) [10].

La corrélation **non-dynamique** fait référence aux autres déficiences de la prise en considération des effets de corrélation électronique. Il s'agit en particulier de la contribution de corrélation gauche-droite due à la localisation instantanée des électrons sur des fragments différents. Cet effet revêt une importance dans le cas des processus de dissociation moléculaire qui ne peuvent pas être décrits correctement sans faire appel à cette corrélation. A titre d'exemple, si l'on considère la dissociation d'une molécule homo-atomique, l'échange réduit la probabilité de paire (*i.e.* la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 lorsque un électron est situé en \vec{r}_1) de façon égalitaire pour chacun des deux fragments. La corrélation non dynamique permet de pallier cette déficience en diminuant la probabilité de paire au niveau du site de l'électron de référence (\vec{r}_1) et d'augmenter cette probabilité sur l'autre site (\vec{r}_2). L'effet de corrélation non-dynamique est pris en considération dans les méthodes de type SCF Multi-Configurationnel, *i.e.* MCSCF (Multiconfigurational Self Consistent Field) [11].

A la différence de la théorie Hartree-Fock, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle permet ainsi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

I.3.3.2 – La notion de trou d'échange-corrélation

Sur le plan de la détermination de l'énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, il s'est avéré utile d'introduire le concept de **trou d'échange-corrélation** qui a été défini de manière à corriger les erreurs commises du point de vue de l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique en supposant un comportement classique de cette énergie, *i.e.* en exprimant

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = \left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle$ selon l'expression :

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1 - r_2} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (27)$$

dans laquelle le premier et le deuxième terme de la section de droite représentent respectivement la répulsion interélectronique classique, $V_H[\rho(\vec{r})]$, et la correction aux erreurs dues à la simple considération de l'énergie coulombienne classique (*i.e.* $(V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$). Ce deuxième terme de l'expression (27) fait apparaître la notion de trou d'échange-corrélation moyen, $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_2)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentant quant à elle la fonction de corrélation de paire moyenne. Cette fonction traduit la probabilité de trouver un électron en \vec{r}_2 si un électron est déjà situé en \vec{r}_1 . La notation $\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ souligne le fait que le trou est centré sur la position de l'électron 1 et est évalué à partir de celle-ci comme une fonction des coordonnées spatiales restantes, définissant \vec{r}_2 .

La notion de trou d'échange-corrélation permet de rendre compte de la diminution de densité engendrée dans tout l'espace par la présence d'un électron en un point donné, \vec{r}_1 : chaque électron tend à créer un fossé de la densité électronique autour de lui de manière à être suffisamment éloigné des autres électrons (Figure 2). Dans la mesure où ce trou d'échange-corrélation traduit une diminution de la densité électronique, il est habituellement négatif. Il obéit à la règle de sommation suivante :

$$\int \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int \rho(\vec{r}_2)\bar{h}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (28)$$

Cette équation signifie que la distribution de charge du trou contient exactement un électron et rend compte de la faible probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron situé en \vec{r}_1 . Elle indique également que ce trou sera d'autant plus profond qu'il présente un degré de localisation élevé.

Pour chacune des fonctionnelles qui seront présentées ci-après, la règle de sommation fournie par l'équation (28) peut être utilisée pour contrôler la qualité de l'approximation effectuée pour le traitement de l'échange-corrélation. En tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une estimation du trou d'échange-corrélation peut être réalisée en considérant qu'il est suffisant, en première approximation, de reproduire les propriétés de moyenne sphérique de ce trou, qui sont déjà beaucoup moins complexes à approcher.

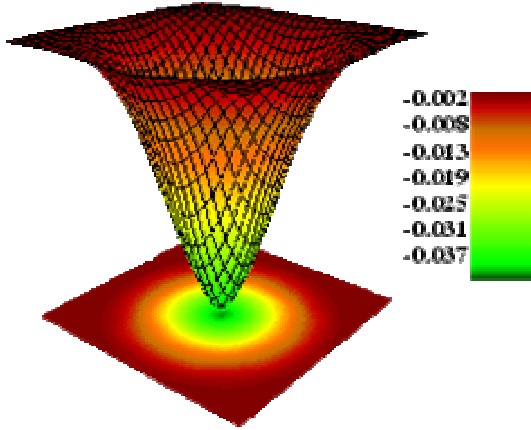


Figure 2 : Exemple de trou d'échange-corrélation obtenu à partir d'une fonctionnelle LDA.

Le trou d'échange-corrélation, $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, est traditionnellement décomposé en ses contributions d'échange et de corrélation, selon l'expression :

$$\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\rho}_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (29)$$

dans laquelle $\bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $\bar{\rho}_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentent, respectivement, le trou d'échange, également appelé **trou de Fermi**, et le trou de corrélation, également appelé **trou de Coulomb**.

Le trou d'échange vérifie la règle de sommation :

$$\int \bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (30)$$

tandis que le trou de corrélation vérifie cette autre règle de sommation (en conséquence des équations (29) et (30)) :

$$\int \bar{\rho}_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (31)$$

Parmi ces deux contributions, le trou d'échange est celui qui permet d'apporter la correction à un effet connu sous le nom de « **self-interaction** ». Cet effet résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes et a pour conséquence d'introduire dans

l'expression de la répulsion interélectronique de Hartree, $V_H[\rho(\vec{r})]$, des termes d'auto-interaction coulombiennes des électrons. A la différence du trou d'échange – qui est toujours négatif – le trou de corrélation change de signe en fonction de l'éloignement des électrons. Il est négatif à proximité des électrons en raison de la répulsion, mais changera de signe une ou plusieurs fois pour des distances plus importantes de manière à assurer la nullité de l'intégrale. Le trou de corrélation permet de réduire la probabilité de trouver un électron à proximité de l'électron de référence et augmente la probabilité de trouver un électron à une distance plus éloignée de cet électron situé en \vec{r}_1 .

Comme cela a été présenté précédemment, la fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte non seulement de la différence d'énergie ($V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$), qui vient d'être énoncée sur la base de la notion de trou d'échange-corrélation, mais également de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel, *i.e.* $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$. En pratique cependant, la plupart des fonctionnelles modernes ne tentent pas de reproduire cette fraction d'énergie d'échange-corrélation de manière explicite. Ce terme est soit ignoré en raison de sa faible contribution, soit introduit à partir de la construction d'une fonction de trou analogue à celle présentée précédemment à la différence près qu'elle permet également d'introduire la différence d'énergie cinétique entre les systèmes interactif et non interactif. De plus, pour de nombreuses fonctionnelles, des paramètres empiriques sont introduits par ajustement à des données expérimentales qui permettent d'inclure une certaine correction d'énergie cinétique.

I.3.3.3 – La fonctionnelle LDA

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) [12], il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons *uniforme*. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

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

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (32)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (33)$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la **formule de Dirac** (équations (34) et (35)) :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (34)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (35)$$

dans laquelle : $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) :

$$E_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_{\downarrow}^{4/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{4/3}(\vec{r})]d\vec{r} \quad (36)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x [\rho_{\downarrow}^{1/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{1/3}(\vec{r})] \quad (37)$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \quad (38)$$

dans laquelle $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ^\uparrow et ρ^\downarrow).

Dans le cas le plus fréquent des systèmes à couches fermées, le formalisme LSDA est identique à celui de la LDA de sorte que l'on emploie très fréquemment le terme LSDA de façon générique pour désigner d'un point de vue global l'approximation de la densité locale.

L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme est généralement déterminée à partir de calculs Monte Carlo quantiques variationnels (VQMC) pour différentes densités en utilisant une équation d'interpolation entre les limites non polarisée $\zeta = 0$ et spin polarisée $\zeta = 1$ proposée par Vosko, Wilk et Nusair (modèle VWN) [13]. L'obtention des paramètres de cette équation, « fittés » à partir des données expérimentales, permet de déterminer l'énergie de corrélation.

La traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de \vec{r} tels que ceux impliquant des électrons f. Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

Le traitement relativement correct apporté par une fonctionnelle aussi simple, qui ne parvient pourtant pas à rendre compte correctement de la fonction de corrélation de paire, résulte de son aptitude à fournir une description satisfaisante de la moyenne sphérique du trou d'échange corrélation et des effets d'annulation d'erreur entre l'échange et la corrélation. Cependant, la LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange d'environ 10% et à surestimer l'énergie de corrélation d'un facteur proche de 100%. Ainsi, elle surestime généralement les énergies de liaison [14,15] (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30% et peuvent atteindre 50%) et prédit des longueurs de liaison à l'équilibre plus courtes que celles déterminées expérimentalement. Les différences d'énergie totale ne sont généralement pas fiables. D'un point de vue général, les calculs de différence d'énergie totale, tels que l'évaluation des barrières de diffusion ou de réactions chimiques, sont sous-estimés en utilisant la fonctionnelle LDA.

I.3.3.4 – Au-delà de la fonctionnelle LDA : les fonctionnelles GGA, meta-GGA et hybrides

Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non locale. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

I.3.3.4.1 – Les fonctionnelles GGA

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla\rho(\vec{r})|$ (Tableau 1). Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées premières) *en un point donné*, (\vec{r}) et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non-locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles (parties I.3.3.4.2 et I.3.3.4.3).

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

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (39)$$

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

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [16-23] est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergies d'atomisation est abaissé à 3-7 % lorsqu'une fonctionnelle de type GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30% [24, 25]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales [26, 27], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [28-31] et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement [32] le résultat obtenu au niveau LDA. Les fonctionnelles de type GGA fournissent

également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

I.3.3.4.2 – Les fonctionnelles meta-GGA

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{i\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow$; $\rho_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2$) [33-36] (Tableau 1). De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type meta-GGA.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type meta-GGA peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}^{Meta-GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{i\sigma}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (40)$$

dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées,

$$\tau_{i\sigma}(\vec{r}), \text{ s'écrit : } \tau_{i\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla\varphi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2.$$

La grandeur $\tau_{i\sigma}(\vec{r})$ fournit une mesure de la « localisation électronique » [37-39] et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré. Certains systèmes – e.g. la molécule H_2^+ pour des séparations importantes – ne peuvent pas être traités en réalisant cette approximation du trou localisé. Par ailleurs, les trous d'échange-corrélation des liaisons classiques de tout type de système possèdent toujours une petite composante non-locale. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitaire, les fonctionnelles meta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type meta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [15,40].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, \vec{r} , et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, meta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT « pures ». Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. Ces fonctionnelles sont décrites dans le paragraphe suivant.

I.3.3.4.3 – Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-GGA dont la précision surpasse celle des GGA pures. Les fonctionnelles hybrides sont basées sur la Formule de Connexion Adiabatique (Connection Adiabatic Formula) :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (41)$$

Cette équation établit une connexion entre le système de référence de Kohn-Sham de particules indépendantes ($\lambda = 0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda = 1$), à travers un paramètre de couplage, λ , qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Ces deux systèmes extrêmes sont connectés par un continuum artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement. On fait ainsi varier progressivement le paramètre d'interaction, λ , de 0 jusqu'à 1. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ .

La détermination de l'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme de la Connexion Adiabatique s'effectue de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_0^1 dE_{xc}^{\lambda} \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^{\lambda}(r, r')}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) \bar{h}_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (42)$$

Le trou d'échange-corrélation n'est pas représenté de façon suffisamment satisfaisante par le modèle local de type GGA et de ce fait la région des faibles valeurs λ de l'intégration de la force de couplage est problématique [41-43]. Une façon simple mais efficace de traiter le problème rencontré pour $\lambda = 0$ est de remplacer le trou GGA modèle à $\lambda = 0$ par le trou exact. Ce schéma conduit à l'expression suivante de l'échange-corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + a_0 (E_x^{Exact} - E_x^{DFT}) \quad (43)$$

dans laquelle a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramètre est obtenu à partir d'un « fit » de données expérimentales.

Ces fonctionnelles apportent de ce fait une amélioration importante comparativement aux fonctionnelles « DFT pures » dans la mesure où elles incluent explicitement le caractère de non-localité, en étant fonction des orbitales non seulement en une position donnée, *e.g.* \vec{r}_1 , mais également à toute distance finie, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Becke [42,44] a adopté cette approche pour définir une nouvelle fonctionnelle appelée Hybrid dont les coefficients sont déterminés par un fit des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisation, des affinités protoniques, et des énergies totales observées pour quelques molécules [42,44]. La fonctionnelle d'échange-corrélation résultante (à trois paramètres) est la suivante :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0.2(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + 0.72\Delta E_X^{B88} + 0.81\Delta E_c^{PW91} \quad (44)$$

dans laquelle, E_X^{B88} et E_c^{PW91} sont respectivement les corrections d'échange et de corrélation de la GGA vis-à-vis du traitement au niveau LDA.

Plusieurs fonctionnelles hybrides de ce type sont maintenant couramment utilisées, la plus célèbre étant la fonctionnelle B3LYP dans laquelle la paramétrisation est identique à celle de Becke hormis un traitement différent de la corrélation au niveau GGA [45].

Les énergies de liaison, géométries ou fréquences sont systématiquement plus fiables que les meilleures fonctionnelles GGA : les erreurs réalisées au niveau des énergies passent de 6 kcal/mol pour le cas d'un traitement GGA à 2 kcal/mol pour celui d'une fonctionnelle hybride.

I.4 – La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_{\vec{r}_i} + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (45)$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (46)$$

où $m = n, \vec{k}$ \vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\phi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\phi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (46) est en toute rigueur infini. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\phi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\phi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P, l'équation de Schrödinger (45) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_P^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (47)$$

dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement, *i.e.* : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$, où $H_{ij} = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltonienne et de recouvrement. Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin irréductible. Ce système d'équations séculaires est linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il constitue un problème de détermination des valeurs propres ε_m et des fonctions propres $\phi_i^k(\vec{r})$ que l'on connaît bien dans le cadre de la théorie Hartree-Fock, et est couramment résolu à partir de méthodes numériques standard.

La diagonalisation de la matrice hamiltonienne fournit P valeurs propres et P jeux de P coefficients qui expriment chacune des P fonctions propres dans une base donnée. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que la valeur de P est importante mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

Le cycle auto-cohérent :

L'équation (24) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure 3). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques : $\rho^{in} = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at}$.

- L'opérateur de Coulomb des équations de la DFT peut ensuite être évalué soit explicitement en résolvant l'équation de Poisson ($-\frac{1}{2}\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r})$), soit en calculant les intégrales de Coulomb pour une base donnée en utilisant la densité « fittée ». La première procédure est la plus communément utilisée dans le cas des solides où les calculs du potentiel coulombien impliquent la sommation sur le réseau entier. Lorsque des fonctions de base de type gaussiennes sont utilisées (c.f. § I.5.1), la deuxième procédure est en revanche la plus adaptée.

- Le calcul du potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(\vec{r})$, est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite « fittés » ou exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue. Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H - \varepsilon_m S)C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée : $\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2$. Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in}). Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante : $\rho_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)\rho_i^{in} + \alpha\rho_i^{out}$ où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{ème}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{i+1}^{in} , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (e.g. : la différence entre ρ^{out} et ρ^{in}) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence (e.g. $\rho^{out} - \rho^{in}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

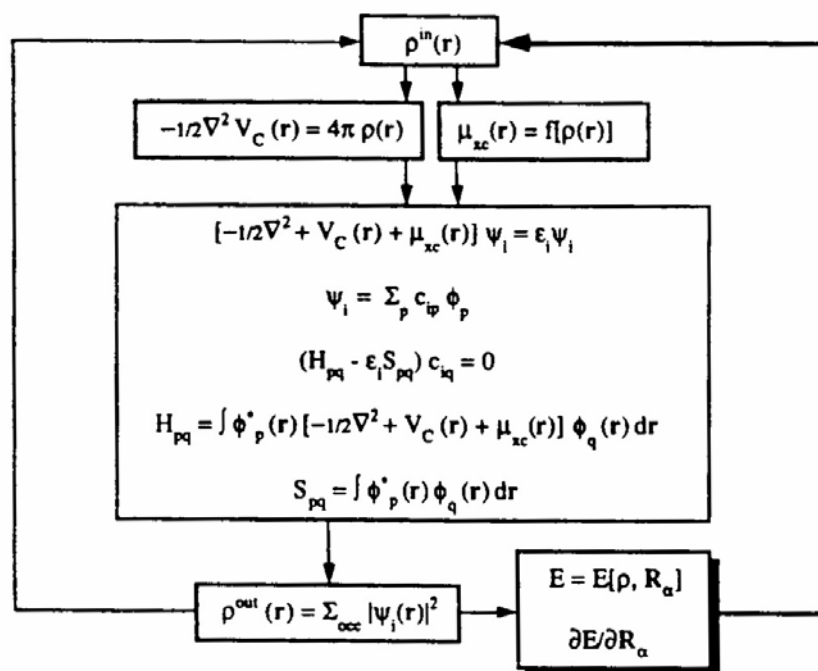


Figure 3 : Représentation schématique du cycle auto-cohérent dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale qui gouverne la procédure itérative en définissant à la fois le point de départ et le point de fin du cycle auto-cohérent.

I.5 – Les implémentations de la DFT

I.5.1 – Panorama des principaux choix d'implémentation

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surfaces ou de solides est fournie dans le Tableau 2. Ces données sont également présentées de façon plus schématique sur la Figure 4 à partir de l'équation de Schrödinger.

Potentiel	Echange-corrélation	Base
<p>Conditions aux limites</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ Périodiques ◇ Non-périodiques <p>Forme</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ « Muffin-tin » ◇ « Full-potential » <p>Traitement des électrons de cœur</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ Tous électrons ◇ Pseudopotentiels 	<p>Local</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ LDA ◇ GGA <p>Semi-local</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ meta-GGA <p>Non local</p> <ul style="list-style-type: none"> ◇ hybrides 	<ul style="list-style-type: none"> ◇ Ondes planes ◇ Ondes planes augmentées ◇ Orbitales atomiques numériques ◇ Orbitales de type Slater ◇ Orbitales de type Slater augmentées ◇ Orbitales Gaussiennes ◇ Orbitales Gaussiennes + Ondes planes ◇ Sans base

Tableau 2 : Principaux choix d'implémentation concernant le potentiel, le traitement de l'échange-corrélation et la base dans le cadre de la DFT.

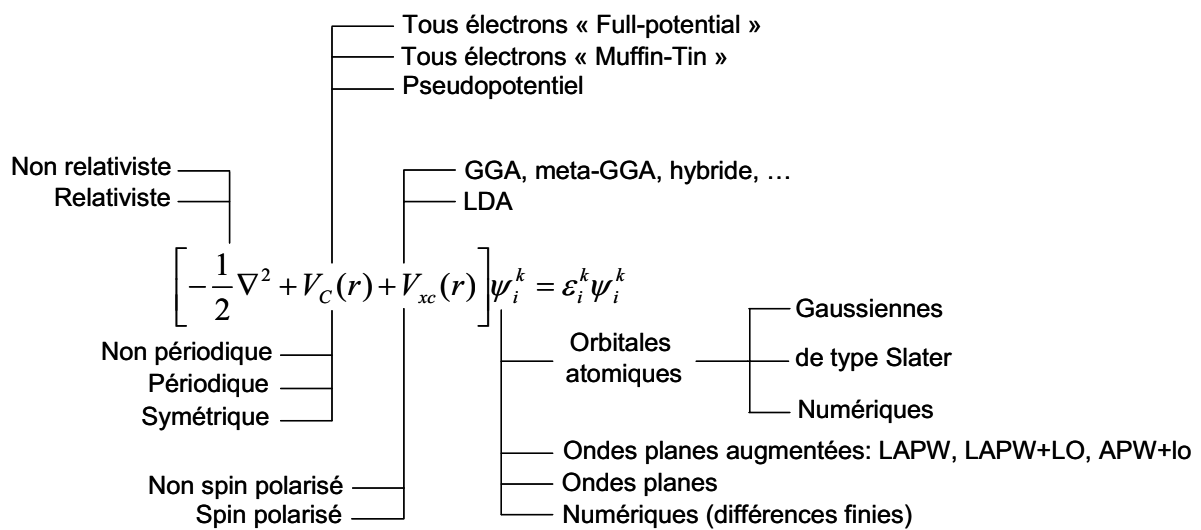


Figure 4 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

(i) L'**énergie cinétique** peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.

(ii) Le choix du **traitement de l'échange-corrélation** est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.

(iii) Les **bases de type « orbitale localisée »** ou « orbitales atomiques » (*i.e.* : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes *non périodiques* (molécules) et des systèmes *périodiques*. Les **bases d'« ondes planes »** (présentées dans la partie I.5.2) sont également utilisées pour traiter les *réseaux cristallins*.

(iv) Le **traitement du potentiel** est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un « *pseudopotentiel* » (notion présentée dans la partie I.5.3). De la même façon, une base « Augmented Plane Wave » (notion présentée dans la partie I.5.4) est typiquement utilisée dans un traitement « *tous électrons* » en appliquant les « conditions aux limites périodiques ».

I.5.2 – Le théorème de Bloch et les bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch :

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(\vec{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (48)$$

où \vec{R} est un vecteur translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace : $\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$.

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Toute fonction propre peut de ce fait être écrite comme le produit d'une fonction $u_{\vec{g}}(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau par une onde plane $e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}}$ avec \vec{g} tout vecteur dans l'espace réciproque.

$$\phi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (49)$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un tel système est par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$:

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (50)$$

$$\text{avec : } u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (51)$$

et où \vec{k} représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (52)$$

où \vec{K} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (53)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre *infini* d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre *fini* d'équations mono-électroniques pour un nombre *infini* de points k dans un volume fini (zone de Brillouin). Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées (*e.g.* échantillonnage de type Monkhorst dans le code VASP [46]).

La méthode onde planes :

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch.

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad \text{avec } n = 1, \dots, N_e \quad (54)$$

où \vec{K} et \vec{k} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{k} et \vec{K} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou *cut-off*), E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (55)$$

qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (56)$$

où N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Une façon alternative de limiter le nombre d'ondes planes consiste à utiliser la valeur K_{\max} en imposant la condition $K < K_{\max}$ à l'ensemble du jeu de vecteurs \vec{K} (*i.e.* sphère de rayon K_{\max} centrée sur l'origine du réseau réciproque ; tous les vecteurs du réseau réciproque qui se situent dans cette sphère sont inclus dans la base).

I.5.3 – La méthode des pseudopotentiels

Les bases d'ondes planes utilisent la même résolution dans chaque région de l'espace de sorte que pour décrire à la fois les cœurs ioniques (*i.e.* le noyau entouré du nuage électronique le plus interne) et les états électroniques partiellement localisés autour d'eux, le nombre de vecteurs \vec{K} nécessaires serait relativement prohibitif pour mener à bien la résolution des équations de Kohn-Sham.

Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la méthode des pseudopotentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (*i.e.* les électrons les plus externes) tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant « gelés » dans leurs configurations atomiques. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelé **pseudopotentiel**. Ce pseudopotentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région de cœur (Figure 5), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe de répulsion de Pauli) et qui seraient relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{K} très élevé), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur (Figure 5). Le pseudopotentiel est de ce fait construit de manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'onde soient identiques à celles résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo-fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et par conséquent de nœuds) dans la région du cœur ionique. Au-delà de cette région du cœur ionique, délimitée par r_c (Figure 5), les pseudo-fonctions d'onde doivent être identiques aux fonctions d'onde de valence vraies, qui sont également appelées, par référence à ce modèle de pseudopotentiel, fonctions d'onde de valence « tous électrons ». Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » que les vraies fonctions d'onde et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{K} très inférieur à celui nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d'onde. On dit également que le potentiel très « dur » du cœur ionique est remplacé par un pseudo-potentiel plus « doux » (Figure 5).

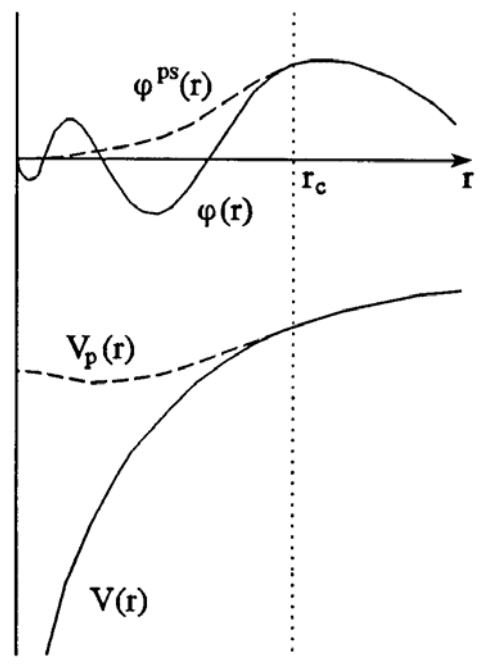


Figure 5 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons ($\varphi(r)$) et du potentiel de cœur ($V(r)$) par une pseudofonction d'onde ($\varphi^{ps}(r)$) et un pseudopotentiel ($V_p(r)$), respectivement. Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'orthonormalisation, permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles.

Si le pseudopotentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. Ainsi, bien que la méthode pseudopotentielle simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique externe. De tels pseudopotentiels sont par ailleurs fortement transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (*e.g.* « bulk », surface, adsorbat). Dans la mesure où les pseudopotentiels à norme conservée ne reposent pas sur la connaissance expérimentale préliminaire d'un élément chimique, on peut les construire pour n'importe quel élément du tableau périodique. Toutefois, l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important. Il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur (*e.g.* pseudopotentiels de Vanderbilt [47] également appelés pseudopotentiels « ultrasoft » (**USPP** : ultrasoft pseudopotentials)). Blöchl [48] a contribué à améliorer le concept de pseudopotentiel en combinant cette méthode à la méthode LAPW décrite dans la partie suivante pour former des pseudopotentiels de type « **PAW** » (Projector Augmented-Wave).

L'utilisation des pseudopotentiels permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique. En revanche, dans certains cas, il peut être souhaitable de considérer l'intégralité des électrons contenus dans le système. Dans ce cas, cette méthodologie n'est plus adaptée et il faut alors recourir à une méthode « tous-électrons », *i.e.* tenant compte explicitement de tous les électrons du système (*e.g.* pour l'étude de champs hyperfins ou d'excitations des états de cœur). Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) qui est présentée dans la prochaine partie de ce chapitre. La méthode « APW+lo », qui correspond à une variante plus efficace de cette méthode, sera décrite dans le paragraphe I.5.5.

I.5.4 – La méthode LAPW

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [49] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [50,51].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la *forme* prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

La méthode APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

- (i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- (ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (i) des sphères appelées « **Muffin-Tin** » englobant les atomes et (ii) une **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure 6) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- (i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » (région I);
- (ii) des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (57)$$

où Ω , $u_l^\alpha(r, E)$, $Y_{lm}(\hat{r})$, A_{lm}^α , et R_α représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de \vec{k} , comme l'est la base d'ondes planes.

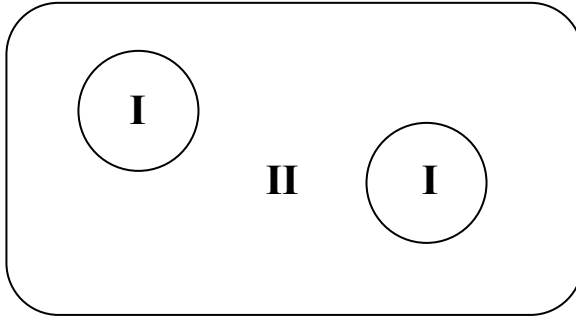


Figure 6 : Partition de l'espace selon la méthode APW :
I : zone « Muffin-Tin », II : zone interstitielle.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (58) \text{ (en unités Rydberg)}$$

dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [49]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (59)$$

dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- (i) les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- (ii) les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^{α} en fonction des $C_{\vec{K}}$ à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (60)$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^{α} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{K} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour un empilement compact de structure cubique faces centrées ou pour un hexagonal compact. Il reste raisonnable pour les systèmes cubiques centrés (*e.g.* structure CsCl) et les matériaux reliés à ce type structural. En revanche, ce modèle devient beaucoup moins fiable à mesure que la symétrie et la coordination diminuent. En outre, les fonctions APW constituent des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice \vec{K} . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode LAPW :

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (61)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (62)$$

où B_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^{α} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (*i.e.* film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

- (i) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques ;
- (ii) des ondes planes pour la région interstitielle ;
- (iii) des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient continues. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ dans lequel R_{α}^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d'empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires. Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d'un métal considéré en volume), la nature non-locale de la base d'ondes planes est capable de fournir suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si certaines sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (*e.g.* : dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances interatomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques. Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l'étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l'utilisation de jeux de bases locales (*e.g.* de type orbitales gaussiennes) semble plus appropriée. Par ailleurs, la méthode LAPW n'est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [52] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

La méthode LAPW+LO :

La linéarisation de l'équation séculaire introduit le problème suivant : pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (*i.e.* états de semi-cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique MT dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager de traiter les états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Cette difficulté a été soulignée dans le cadre du calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs [53]. Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres. Une

seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [52], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$(63) \quad \phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ (A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO})) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases}$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome α' donné. Le ' ' ' indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

I.5.5 – La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [54] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{k}),\vec{r}} & r > R_\alpha \text{ (i.e. } \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \text{ (i.e. } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (64)$$

(ii) des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \text{ (i.e. } \vec{r} \in II) \\ \left(A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \text{ (i.e. } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (65)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

II – Les concepts d'analyse topologique

L'élaboration des concepts d'analyse topologique développés par Bader [55] et par Silvi et Savin [56] repose essentiellement sur la recherche d'un moyen de caractériser d'une façon rigoureuse les liaisons ou les paires électroniques non liantes dans les molécules et les solides.

L'introduction de la notion de liaison chimique a pour origine les travaux de Lewis [57]. La théorie de la valence de Lewis est basée sur le postulat que la paire d'électrons constitue l'acteur principal de la liaison chimique. Le principe d'exclusion de Pauli a permis, une dizaine d'années plus tard, de rationaliser l'existence d'un appariement des électrons au sein d'une liaison. L'avènement de la mécanique quantique en 1927 a ensuite fourni des preuves formelles de l'existence des liaisons sur la base des approches de type orbitales moléculaires (OM) ou de type « Valence Bond » (VB). Ces approches ont par la suite été modifiées de façon à élaborer une théorie prédictive en matière de réactivité, *i.e.* règles de Woodward-Hoffmann et théorie des Orbitales Frontières. Cependant, ces diverses procédures étaient dépendantes de la méthode de calcul utilisée dans la mesure où elles étaient basées sur les différentes approximations réalisées pour calculer la fonction d'onde approchée, par exemple en développant les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques.

Une approche plus rigoureuse consistait de ce fait à rechercher cette information directement sur la base de la distribution de la densité électronique dans l'espace, qui doit permettre de rendre compte de manière directe et cartographique des effets de liaison chimique. La **théorie des loges** de Daudel [58] a constitué l'une des premières tentatives de partition de l'espace en volumes maximisant la probabilité d'y trouver un nombre donné d'électrons. Cependant, cette première approche s'est heurtée à la difficulté de déterminer les frontières de ces volumes. Bader [55] a par la suite proposé une procédure de partition de l'espace relativement satisfaisante, basée sur le gradient de la densité électronique, $\nabla\rho(\vec{r})$. Dans cette méthodologie appelée « **Atoms in Molecules** » (« AIM »), l'identification des régions de l'espace caractérisées par un gradient de la densité électronique nul ($\nabla\rho(\vec{r}) = 0$) permet la construction des surfaces appelées « surfaces de flux nul » qui partagent l'espace en bassins atomiques. Au sein de ce formalisme, le laplacien de la densité électronique, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, traduisant l'accumulation ou la déplétion de densité de charge locale, est par ailleurs utilisé pour extraire des informations importantes concernant la liaison chimique et la réactivité atomique. Silvi et Savin [56] ont ensuite défini une fonction dérivant de la fonction de localisation électronique proposée par Becke et Edgecombe [59]. Cette fonction, baptisée « **ELF** » (« **Electron Localisation Function** »), tient compte explicitement de la nature fermionique des électrons et mesure l'influence de la répulsion de Pauli sur le comportement des électrons. Elle permet ainsi de déterminer le degré d'appariement des électrons et de localiser les régions de l'espace qui sont dominées par un comportement de paire électronique.

L'étude de la topologie des champs scalaires construits à partir de la fonction d'onde, tels que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ ou la fonction ELF, notée $\eta(\vec{r})$, a ainsi permis d'atteindre l'objectif longtemps recherché d'une caractérisation des phénomènes de liaison chimique au moyen de calculs quantiques indépendants de la méthode utilisée pour déterminer $\rho(\vec{r})$. La notion d'analyse topologique est essentiellement reliée à celle de

vecteurs gradients des champs scalaires $\nabla\rho(\vec{r})$ et $\nabla\eta(\vec{r})$. Chaque ligne des vecteurs gradients de ces champs débute ou se termine en un point critique du champ scalaire, *i.e.* en un point où son gradient est nul. Les sections suivantes fournissent un aperçu des potentialités offertes par les approches topologiques AIM et ELF.

II.1 – La théorie « Atoms in Molecules »

La densité de charge, $\rho(\vec{r})$, est une quantité physique qui possède une valeur finie en chaque point de l'espace. Il s'agit d'un **champ scalaire** défini dans l'espace tridimensionnel. Les propriétés topologiques d'un tel champ scalaire sont caractérisées en termes de **nombre** et de **catégorie** de ses points critiques. Les points critiques correspondent à des points stationnaires du vecteur gradient du champ associé à la densité de charge, *i.e.* $\nabla\rho(\vec{r}_c) = 0$. Un point critique est caractérisé par deux grandeurs : son rang, ω , et sa signature, σ , *i.e.* il est défini par le couple (ω, σ) .

- Le rang d'un point critique est égal au *nombre de valeurs propres non nulles* de la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r}_c)$ ($\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$), *i.e.* au *nombre de courbures* non nulles* de $\rho(\vec{r})$ au point critique.

- La signature correspond à la *somme algébrique des signes des valeurs propres*, *i.e.* des *signes des courbures* de $\rho(\vec{r})$ au point critique.

* Les trois valeurs propres principales de la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r}_c)$, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, caractérisent les courbures le long des trois directions orthogonales mutuelles au niveau du point critique.

A quelques très rares exceptions près, les points critiques des distributions de charge des molécules ou solides ayant des configurations nucléaires géométriques stables sur le plan énergétique ou étant proches de ces configurations stables sont tous de rang **trois**.

Dans l'espace tridimensionnel, quatre catégories de points critiques de rang trois non-dégénérés peuvent exister:

- (i) $(\omega, \sigma) = (3, -3)$: toutes les courbures sont négatives et $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un **maximum local** de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c ;
- (ii) $(\omega, \sigma) = (3, +3)$: toutes les courbures sont positives et $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un **minimum local** de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c ;
- (iii) $(\omega, \sigma) = (3, -1)$: deux courbures sont négatives et $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures; $\rho(\vec{r})$ est un minimum en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à **une première catégorie de point selle** de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c ;
- (iv) $(\omega, \sigma) = (3, +1)$: deux courbures sont positives et $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures; $\rho(\vec{r})$ est un maximum en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à **une deuxième catégorie de point selle** de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c .

Du point de vue topologique, un point critique (3, -3), qui correspond à un maximum local, est un attracteur tridimensionnel du champ et le lieu géométrique de tous les points dont les lignes de gradient du champ se terminent en ce site définit le *bassin d'attraction* du point critique. Les attracteurs tridimensionnels de la densité électronique sont usuellement situés sur des positions nucléaires et leurs bassins sont ainsi fréquemment appelés *bassins atomiques*, notés Ω^ρ (Figure 7a). Les noyaux agissent en effet comme des attracteurs ponctuels de la densité électronique. Cela signifie que les électrons sont distribués à travers l'espace en conséquence du champ attractif exercé par les noyaux. Cependant, il se peut qu'exceptionnellement, des attracteurs (3, -3) non associés à un noyau existent [55,60]. Ils sont appelés *maxima non nucléaires*. Dans le cas le plus général d'attracteurs correspondant à des positions nucléaires, deux bassins atomiques voisins, Ω_a^ρ et Ω_b^ρ , sont nécessairement séparés par une **surface interatomique**, S_{ab}^ρ , caractérisée par un flux local nul du vecteur gradient de la densité. Ces surfaces sont ainsi dites « surfaces de flux nul » et sont définies par l'équation : $\nabla\rho(\vec{r}_s) \cdot n_{ab}^\rho(\vec{r}_s) = 0 \quad \forall r \in S_{ab}^\rho(\vec{r}_s)$ dans laquelle $n_{ab}^\rho(\vec{r}_s)$ représente un vecteur unitaire normal à la surface en \vec{r}_s .

Chaque autre point critique du champ est situé sur ces surfaces interatomiques et chaque fois que deux bassins atomiques partagent une portion de séparatrice, un point de selle critique (3, -1) apparaît dans cette surface séparatrice signalant la présence d'une liaison chimique entre les deux bassins. Ces points sont par conséquent appelés *points critiques de liaison* (Figure 7b). Deux lignes de gradient de champ uniques débutent en ces points et se terminent sur les deux noyaux liés (Figures 7b et 8). L'union de ces deux lignes est appelée **chemin de liaison**.

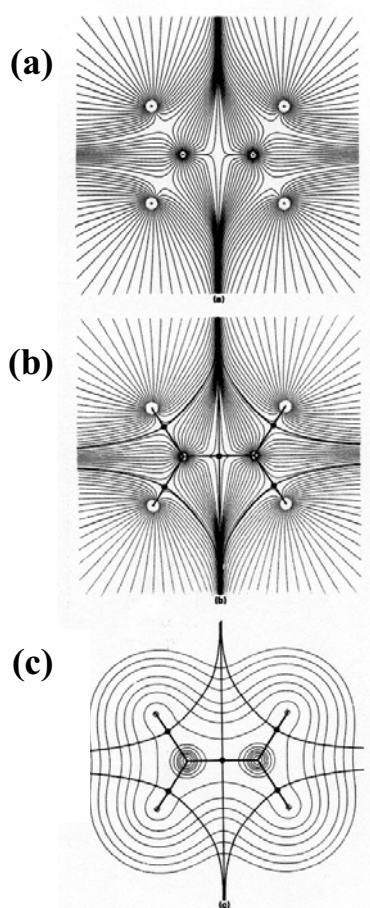


Figure 7 : Cartes du vecteur gradient de la densité électronique dans le plan comportant les noyaux de la molécule d'éthylène. Chaque ligne représente une trajectoire de $\nabla\rho(\vec{r})$.

(a) seules les trajectoires se terminant au niveau des noyaux (représentés par des cercles blancs) sont présentées. Les jeux de trajectoires qui se terminent en un noyau donné définissent le *bassin* ou *l'attracteur* de la densité électronique. (b) les trajectoires se terminant et débutant sur les points critiques de liaison ont été ajoutées aux trajectoires visualisées sur la Figure (a). Les points critiques de liaison sont représentés par un cercle noir. Les chemins de liaison qui correspondent aux chemins de gradient débutant sur les points critiques de liaison sont représentés par des lignes larges.

(c) schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques. D'après : Bader [55].

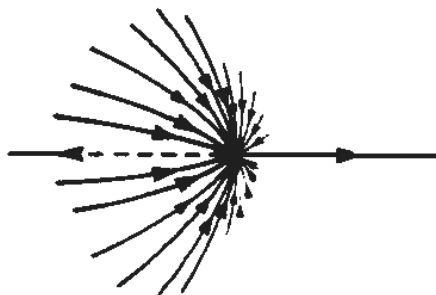


Figure 8 : Graphe permettant de visualiser :

- (i) l'ensemble des trajectoires de $\nabla\rho(\vec{r})$ se terminant en un point critique de liaison, qui définissent la surface interatomique ;
 - (ii) les deux trajectoires qui débutent en ce point critique et se terminent au niveau des noyaux (non représentés), définissant le chemin de liaison.
- D'après : Bader [55].

Ainsi, les différentes catégories de points critiques peuvent être couramment qualifiées de points critiques de **noyaux**, de **liaisons**, de **cycles** et de **cages** dans les systèmes à plusieurs noyaux et plusieurs électrons :

(3, -3) : point critique du **noyau** (*i.e.* \equiv position **nucléaire**)

(3, -1) : point critique de **liaison**

(3, +1) : point critique de **cycle**

(3, +3) : point critique de **cage**

En dehors des points critiques classiques qui existent dans toute catégorie de molécules ou de solides (*i.e.* points critiques de noyaux et de liaisons), les points critiques de cycles et de cages sont explicitement liés aux aspects géométriques des molécules ou solides considérés. Les points critiques de cycle sont présents notamment lorsqu'une molécule se présente sous la forme d'un cycle étant donné qu'il a été démontré qu'un « cercle » de liaisons génère un point critique « de cercle » situé entre les noyaux formant « le cercle ». Les points critiques de cage n'existent que lorsqu'au moins deux cycles non-coplanaires sont présents : ces cycles forment une cavité dans laquelle se situe un point critique « de cage ».

Toutes ces catégories de points critiques sont présentes dans les molécules et les cristaux, leurs positions étant restreintes par le groupe d'espace et leur catégorie et leur nombre remplissant la relation de Poincare-Hopf-Morse [55] :

$$\begin{aligned} n - b + r - c = 1 & \quad \text{relation de Poincare-Hopf valable pour le cas des molécules} \\ n - b + r - c = 0 & \quad \text{relation de Morse correspondant au cas des réseaux cristallins} \end{aligned} \tag{66}$$

avec : $n \geq 1, b \geq 3, r \geq 3$ et $c \geq 1$.

dans laquelle n, b, r et c représentent respectivement le nombre de points critiques de noyaux, de liaisons, de cycles et de cages.

L'exemple de la molécule de benzène représentée sur la Figure 9 permet de visualiser les principales catégories de points critiques (points critiques de noyaux, de liaisons et de cycle). Dans le cas du benzène, la relation de Poincare-Hopf-Morse s'écrit : $12 - 12 + 1 - 0 = 1$.

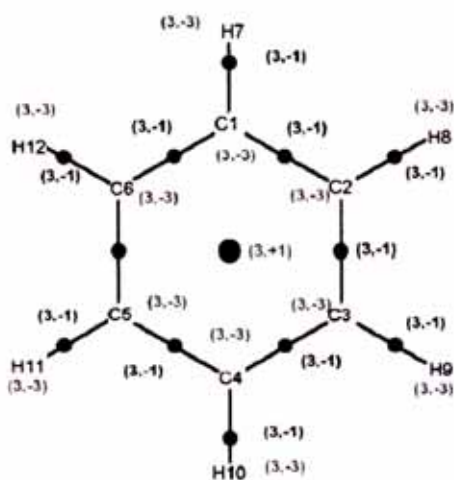


Figure 9 : Visualisation des différentes catégories de points critiques dans la molécule de benzène.

Un aspect important de la théorie topologique concerne la distribution spatiale du Laplacien de la densité électronique, $\nabla^2 \rho(\vec{r})$, caractérisant la concentration et la déplétion d'électrons en chaque point d'un système. Le laplacien correspond à la trace de la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r})$ diagonalisée, i.e. $\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Le signe du Laplacien est particulièrement intéressant sur le plan du concept de la liaison chimique : il dépend de la relation entre les principales courbures de la densité électronique en \vec{r} et, de ce fait, reflète la nature des interactions atomiques. Les valeurs propres négatives, λ_1 et λ_2 , au niveau du point critique de liaison correspondent aux directions normales au chemin de liaison et mesurent le degré de contraction de la densité électronique vers ce point tandis que la valeur propre λ_3 , reliée à une direction parallèle au chemin de liaison, est positive et mesure le degré de contraction de la densité électronique vers chacun des noyaux liés. Dans le domaine de l'étude du signe du laplacien de la densité électronique, la discussion topologique utilise toujours la quantité $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$. Les régions caractérisées par une accumulation de densité de charge, pour lesquelles $\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$, correspondent ainsi à des maxima locaux de $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$. A l'inverse, les régions pour lesquelles $\nabla^2 \rho(\vec{r}) > 0$ reflètent des minima locaux de $-\nabla^2 \rho(\vec{r})$. La délimitation de ces différents domaines fournit une cartographie de la structure de couche. Une sphère uniforme de concentration de charge présente dans la couche de valence d'un

atome libre est distordue par la liaison chimique pour former des maxima et des minima locaux. Plusieurs études réalisées sur différentes molécules ont démontré que le nombre et le positionnement relatif des maxima locaux de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$ dans la couche de valence est en accord avec les domaines de localisation électronique décrits dans la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) [61]. En outre, la valeur du laplacien aux points critiques de liaison fournit une information précise sur la nature de la liaison chimique : une valeur positive et une faible densité de charge sont caractéristiques d'une interaction à **couche fermée** (*liaison ionique* ou *liaison hydrogène* ou *interaction de Van der Waals*) tandis qu'une valeur faible ou négative de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ et une densité de charge relativement importante sont indicatrices d'une *liaison covalente* [62]. Dans une *liaison métallique*, $\nabla^2\rho(\vec{r})$ possède une valeur positive, comme dans le cas d'une liaison ionique, mais en revanche toutes les composantes de courbure au niveau du point critique de liaison présentent une amplitude relativement faible.

Par ailleurs, le laplacien de la densité électronique, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, peut être utilisé pour évaluer la réactivité atomique en termes d'acido-basicité selon la théorie de Lewis. Une concentration de charge ($\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$) non liée est une base de Lewis, constituant un centre nucléophile, tandis qu'un point critique de cycle, dans la mesure où il définit le site le moins concentré en charge, est un acide de Lewis, correspondant à un centre électrophile. L'alignement de ces deux points critiques peut indiquer l'angle d'approche de ces deux catégories de sites réactifs.

D'autre part, le rapport entre les courbures parallèle et perpendiculaire au chemin de liaison en un point critique de liaison, λ_3/λ_1 , constitue une mesure de la **directivité** de la liaison. Un rapport proche de zéro indique une forte directivité de la liaison. Enfin, les notions de **longueur du chemin de liaison** et d'**ellipticité** peuvent également être utilisées pour caractériser une liaison chimique. La longueur du chemin de liaison, l_b , correspond à la longueur du chemin de densité maximale entre les noyaux. Pour un chemin de liaison incurvé,

l_b est supérieur à la distance de séparation internucléaire d'équilibre. L'ellipticité, $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$,

qui constitue une mesure de la déviation de la densité de charge au point critique de liaison vis-à-vis de la symétrie axiale, peut fournir, quant à elle, une évaluation du caractère π de la liaison dans les systèmes comportant des liaisons multiples.

Par ailleurs, les **surfaces séparatrices**, représentant les zones de frontière entre les différents atomes constituant une molécule ou un solide, permettent de partager l'espace physique en régions de non recouvrement (ou régions disjointes) qui correspondent aux bassins attracteurs. Dans la mesure où ces zones de non recouvrement comportent en général un seul atome (ou « *attracteur* »), l'existence de telles surfaces conduit à la délimitation des **surfaces atomiques** (ou *enveloppes atomiques*) qui sont définies par la limite de chaque bassin atomique. La délimitation des enveloppes atomiques apportée par cette théorie permet de donner accès à la charge atomique à partir de l'intégration de la densité de charge sur l'ensemble du volume correspondant au bassin atomique.

II.2 – La fonction de localisation électronique « ELF »

Le développement de l'approche topologique basée sur la définition d'une fonction de localisation électronique nommée ELF (Electron localization Function) a été motivé par le constat que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ ne permet pas de mesurer, par elle-même, l'incidence du principe d'exclusion de Pauli au sein d'une molécule ou d'un cristal. Ce principe revêt en effet une importance considérable dans le cadre des théories VSEPR et de Lewis à l'origine des concepts de liaison chimique et de réactivité.

La localisation spatiale des paires électroniques dans les atomes, les molécules et les cristaux est décrite par la probabilité conditionnelle de paire de trouver un électron au voisinage d'un autre électron possédant le même spin, $P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, et par la **fonction de trou de Fermi** associée, $f_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Cette dernière reflète directement l'effet de la répulsion d'échange de Pauli des électrons possédant des spins parallèles.

La fonction $P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est définie à partir de l'équation (67) :

$$P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho_{\alpha}(\vec{r}_1)} \quad (67)$$

dans laquelle la probabilité de paire $P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ s'exprime selon :

$$P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_{\alpha}(\vec{r}_1)\rho_{\alpha}(\vec{r}_2)[1 + f_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \quad (68)$$

où $f_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représente la **fonction de trou de Fermi**.

La fonction $P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est minimale pour $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ et sa courbure, $\nabla^2 \Big|_{\vec{r}_2} P_{cond}^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = D(\vec{r})$, fournit une évaluation de la probabilité de rencontrer un électron de même spin au voisinage d'un électron situé en un point \vec{r}_1 .

Becke et Edgecombe [59] ont proposé de définir, à partir de $D(\vec{r})$, une nouvelle fonction scalaire, sans dimension et normalisée dans l'intervalle [0,1], indépendante des orbitales et capable de délimiter les régions de l'espace caractérisées par des appariements électroniques correspondant à l'existence d'une liaison chimique, à la présence de paires libres de Lewis ... La fonction ELF, construite par Becke et Edgecombe [59], est définie de la façon suivante :

$$ELF = \eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D^{\sigma}(\vec{r})}{D_h^{\sigma}(\vec{r})} \right)^2} \quad (69)$$

$$\text{avec } D_h^\sigma(\vec{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_\sigma(\vec{r})]^{5/3} \quad (70)$$

dans laquelle le terme $D_h^\sigma(\vec{r})$ décrit la densité d'énergie cinétique d'un gaz d'électrons homogène de densité de spin localement égale à $\rho_\sigma(\vec{r})$.

Pour une fonction d'onde monodéterminante, construite à partir d'orbitales Kohn-Sham ou Hartree-Fock, ϕ_i , l'expression de l'ELF a été réécrite par Silvi et Savin [63] en exprimant $D^\sigma(\vec{r})$ en termes de contributions orbitales :

$$ELF = \eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(\vec{r})}{D_h(\vec{r})} \right)^2} \quad (71)$$

avec :

$$D(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\vec{\nabla} \phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} \quad (72)$$

$$D_h(\vec{r}) = C_F \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (73)$$

dans laquelle C_F est la constante de Fermi ($C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ a.u.).

Cette formulation alternative de l'ELF est particulièrement adaptée à son implémentation dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dans la mesure où la fonction de distribution de paire n'intervient pas dans le formalisme DFT.

Dans les expressions (69) et (71), $D(\vec{r})$ et $D^\sigma(\vec{r})$ correspondent à une évaluation de la courbure du trou de Fermi creusé en \vec{r} . D'autre part, dans l'expression (71), $D(\vec{r})$ représente également la différence d'énergie cinétique entre un système Kohn-Sham (ou Hartree-Fock) et un système de même densité électronique pour lequel la répulsion de Pauli serait inexistante (c.f. relation (72)). Cette observation permet d'indiquer que $D(\vec{r})$ désigne la *part d'énergie cinétique locale due à la répulsion de Pauli*. $D(\vec{r})$ peut de ce fait être qualifié de « **densité d'énergie cinétique locale d'excès associée au phénomène de répulsion de Pauli** ». Une valeur peu élevée de $D(\vec{r})$ est associée à une faible courbure du trou de Fermi et est indicatrice d'une faible répulsion de Pauli. A l'inverse, une valeur élevée de $D(\vec{r})$ traduit un trou de Fermi plus profond ainsi qu'une répulsion de Pauli importante qui correspondent à une forte proximité d'électrons de même spin.

La fonction ELF est par conséquent une grandeur sans dimension et possède des valeurs comprises entre 0 et 1. La valeur 1 correspond à la localisation parfaite. Lorsque les électrons sont seuls ou forment des paires de spin antiparallèles, le principe de Pauli possède une faible influence sur leur comportement. Dans ce cas de figure, l'excès d'énergie cinétique locale est caractérisé par une valeur peu élevée (*i.e.* proche de 0). Lorsque la probabilité de trouver des spins parallèles proches les uns des autres est importante, l'énergie cinétique locale en excès possède une valeur élevée (*i.e.* proche de 1). Une valeur de $\eta(r)$ proche de 1

indique par conséquent que la zone considérée correspond à une région de fort appariement électronique (*liaisons covalentes, paires d'électrons non liantes ou cœurs atomiques*).

Du point de vue de l'étude de la liaison chimique dans les réseaux cristallins, l'atout majeur de la fonction ELF réside dans son aptitude à discriminer très distinctement une liaison métallique d'une liaison covalente. Tandis que les cartes de densité de charge électronique parviennent difficilement à distinguer avec certitude une liaison métallique d'une liaison covalente, l'ELF fournit une mesure quantitative du caractère métallique vs la covalence [64]. Lorsque le gaz d'électron est homogène, l'ELF est égale à 0,5. Des valeurs de cet ordre, obtenues pour des systèmes inhomogènes, indiquent des régions dans lesquelles les électrons sont fortement délocalisés et possèdent un **caractère métallique** prédominant.

La définition originelle de la fonction ELF est une définition tous électrons qui peut potentiellement s'avérer utile si l'on souhaite examiner l'intégralité de la couche électronique des atomes lourds. Cependant, l'implémentation de cette fonction dans une méthode pseudopotentielle simplifie généralement l'information obtenue en permettant de s'affranchir des électrons de cœur et en ne donnant l'information ELF qu'au niveau de la couche de valence, seule impliquée sur le plan de la liaison chimique [65]. Dans les régions spatiales occupées par les électrons de cœur, la pseudo-distribution électronique est alors caractérisée par une déplétion d'électrons et la fonction ELF possède des valeurs peu élevées.

La topologie de la fonction ELF fournit une visualisation de l'appariement des électrons dans l'espace réel et permet une identification facile de tous les concepts de liaison chimique émanant du modèle de Lewis. Les attracteurs tridimensionnels de l'ELF peuvent se produire au niveau de positions *nucléaires* (**bassins de cœur**) ou non nucléaires (**bassins de valence**). Les diverses catégories de bassins de valence peuvent être différenciées au moyen de l'*ordre synaptique* qui représente le nombre de bassins de cœur partageant des séparatrices avec un bassin de valence donné à condition que l'ensemble de ces cœurs appartienne à un domaine de localisation commun [66]. Un *domaine de localisation* correspond au volume entouré par une ou plusieurs isosurfaces de $\eta(\vec{r})$. Lorsqu'un domaine de localisation comporte plus d'un attracteur il est dit *réductible*. Dans le cas inverse, celui-ci est dit non réductible. Etant donnée cette terminologie, des bassins de valence monosynaptiques, notés $V(X)$, correspondent à des paires non liantes ou à des groupes de paires non liantes de l'atome X. Les bassins disynaptiques $V(X, Y)$ correspondent aux électrons des liaisons à deux centres entre les atomes X et Y, les bassins trisynaptiques, $V(X, Y, Z)$ à des liaisons à trois centres,

La présentation conjointe des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et des approches d'analyse topologique a permis de situer le cadre théorique utilisé au cours de cette thèse. Les calculs menés dans le cadre de cette étude font appel à deux catégories de code (VASP et Wien2k) qui utilisent en particulier les potentialités des méthodes de « pseudopotentiel » (VASP) et la base de type « APW+lo » pour un calcul « tous électrons » (Wien2k). Les méthodes d'analyse topologique de la densité électronique basées sur les concepts « AIM » et « ELF » donnent accès à une information relativement détaillée sur le plan de la liaison chimique. D'autre part, la possibilité d'obtenir des charges atomiques à partir de l'approche « AIM » permet d'envisager également la détermination de transferts de charge notamment entre l'état initial et l'état de point selle au cours de la diffusion. Par ailleurs, la charge des atomes peut être utilisée pour estimer le degré d'ionicté du matériau. Au-delà de la considération des effets de charge atomique, l'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de l'enveloppe atomique obtenue grâce au formalisme « AIM » pour accéder à la connaissance des effets stériques à partir du calcul des volumes atomiques et à une estimation de l'état de contrainte et du caractère déformable de l'atome d'oxygène à l'état de point selle par visualisation de son enveloppe atomique.

Références bibliographiques :

- [1] : M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **87**, 457 (1927).
- [2] : P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B 136**, 864 (1964).
- [3] : W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **B 140**, 1133, (1965).
- [4] : L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [5] : E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [7] : P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930).
- [8] : C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [9] : I. Shavitt, in *Modern Theoretical Chemistry: Methods of Electronic Structure Theory*, H.F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 189 (1977).
- [10] : G.D. Purvis, R.J. Barlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [11] : H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399 (1987).
- [12] : L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **145**, 561 (1966).
- [13] : S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [14] : S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, **75**, 889 (1999).
- [15] : C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2643 (2000).
- [16] : D.C. Langreth, M.J. Mehl, *Phys. Rev.*, **B 28**, 1809 (1983).
- [17] : J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B 33**, 8800 (1986).
- [18] : J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B 34**, 7406 (1986).
- [19] : J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids 91*, Ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [20] : A.D. Becke, *Phys. Rev.*, **A 38**, 3098 (1988).
- [21] : C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, **B 37**, 785 (1988).
- [22] : J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [23] : J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396 (1997).
- [24] : S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, **75**, 889 (1999).
- [25] : C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2643 (2000).
- [26] : J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.*, **B 46**, 6671 (1992).
- [27] : J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.*, **B 48**, 4978 (1993).
- [28] : B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3971 (1993).
- [29] : B. Hammer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3487 (1995).
- [30] : D.R. Hamann, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 660 (1996).
- [31] : C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4886 (1999).
- [32] : V. Ozolinis, M. Körling, *Phys. Rev.*, **B 48**, 18304 (1993).
- [33] : V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, **67**, 460, (1989).
- [34] : R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 16 (1997).
- [35] : J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5179 (1999).
- [36] : J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2544 (1999).
- [37] : A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4020 (2000).
- [38] : H.L. Schmider, A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *Theochem- J. Mol. Struct.*, **527**, 51 (2000).
- [39] : A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5397 (1990).
- [40] : S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.*, **75**, 889 (1999).
- [41] : A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [42] : A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1040 (1996).

- [43] : A.D. Becke, in *Modern Electronic Structure Theory*, D.R. Yarkony, Ed., World Scientific: Singapore (1995).
- [44] : A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993).
- [45] : C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, **B 37**, 785 (1988).
- [46] : G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, RC558 (1993).
- [47] : D. Vanderbilt, *Phys. Rev.*, **B 41**, 7892 (1990).
- [48] : P.E. Blöchl, *Phys. Rev.*, **B 50**, 17953 (1994).
- [49] : O.K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B 12**, 3060 (1975).
- [50] : J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8 (1965).
- [51] : J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, **1**, 35 (1964).
- [52] : D. Singh, *Phys. Rev.*, **B 43**, 6388 (1991).
- [53] : K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev.*, **B 42**, 2051 (1990).
- [54] : E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114**, 15 (2000).
- [55] : R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [56] : B. Silvi, A. Savin, *Nature*, **371**, 683 (1994).
- [57] : G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms in Molecules*, Dover, New York (1966).
- [58] : R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht (1974).
- [59] : A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5397 (1990).
- [60] : R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.*, **44**, 893 (1982).
- [61] : R.J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, MA (1991).
- [62] : R. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1943 (1984).
- [63] : A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 187 (1992).
- [64] : L. De Santis, R. Resta, *Solid State Commun.*, **111**, 583 (1999).
- [65] : M. Kohout, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, **18**, 1431 (1997).
- [66] : A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.*, **74**, 1088 (1996).

Chapitre

4

Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à l'étude de la diffusion de l'ion oxygène dans des oxydes conducteurs ioniques

Sommaire

I - Procédure de calcul	144
II - Application à l'étude de la diffusion de l'ion oxygène dans des oxydes de structure fluorine et dans le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	146
II.1 - Etude de la cérine non stœchiométrique	146
II.1.1 - $\text{CeO}_{1.75}$	146
II.1.2 - $\text{CeO}_{1.875}$	152
II.1.3 - $\text{CeO}_{1.875}$ « cellule chargée »	155
II.2 - Etude de la cérine dopée $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	156
II.3 - Comparaison cérine non stœchiométrique - thorine non stœchiométrique	175
II.4 - Comparaison cérine yttrée, $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ - thorine yttrée, $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	178
II.5 - Etude du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$	184

La présentation de l'état des connaissances sur le phénomène de conduction ionique dans les oxydes de structure fluorine et l'oxyde mixte $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ au cours du Chapitre 2 a permis de souligner les déficiences de compréhension des facteurs régissant ce processus, notamment à l'échelle microscopique. Dans les oxydes conducteurs ioniques de structure fluorine, les effets d'association de défauts entre lacunes et dopants constituent manifestement un phénomène essentiel, qu'il convient d'analyser finement tant sur le plan structural que du point de vue de son incidence sur les barrières d'activation du processus de transport atomique. D'autre part, l'origine de l'écart important entre les conductivités ioniques des divers oxydes de structure fluorine demeure mal définie. Dans le cas de l'oxyde $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, les caractéristiques de transport ionique ne sont pas encore clairement identifiées sur le plan des mécanismes élémentaires de diffusion. A ce titre, il est important de noter que la diffusion par mécanisme interstitiel direct n'a jamais été étudiée. Ces diverses considérations soulignent l'intérêt que pourrait représenter le développement d'une méthodologie théorique appropriée à l'étude du phénomène de diffusion à l'échelle atomique. Vis-à-vis de cette finalité, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité constitue une méthode de choix dans la mesure où elle fournit une information *ab initio* et à l'échelle de la liaison chimique. Cependant, cette procédure de modélisation n'a quasiment pas été appliquée à l'étude du phénomène de transport atomique dans les oxydes. Par ailleurs, les approches topologiques n'ont pas encore été exploitées pour modéliser des processus de diffusion dans les solides. Au-delà de la détermination des facteurs microscopiques gouvernant le processus de diffusion dans le cas des oxydes considérés, cette étude a par conséquent pour second objectif de montrer les potentialités de la méthodologie utilisée sur le plan de l'analyse du processus de transport atomique.

I – Procédure de calcul

La procédure de calcul sélectionnée au cours de cette thèse repose sur l'utilisation conjointe de deux codes basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La première étape de cette approche consiste à déterminer les positions atomiques relaxées (par minimisation des forces agissant sur les atomes, *i.e.* $f_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0$) en utilisant un code « **pseudopotentiel** » (logiciel **VASP** [1]). La géométrie d'équilibre relaxée ainsi obtenue est ensuite introduite dans un code « **tous électrons** » (logiciel **Wien2k** [2]). Les calculs effectués à partir du code VASP utilisent des pseudopotentiels de type « Projector Augmented-Wave » (PAW) [3] pour représenter les cœurs tandis que les fonctions d'onde utilisées pour décrire les électrons de valence sont développées dans une base d'ondes planes. Les calculs « tous électrons » ont été réalisés à partir de la méthode optimisée « **APW+lo** » [4], implémentée dans le code Wien2k. Pour les deux catégories de codes utilisées, les calculs ont été effectués en faisant appel à une fonctionnelle d'échange-corrélation de type **GGA** (GGA de Perdew et Wang (PW91) [5] pour le code VASP et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96) [6] dans le cas du logiciel Wien2k).

Pour chaque chemin de diffusion, cette procédure est réalisée pour les deux états caractérisant le processus de transport atomique : l'état de point selle (EPS) correspondant à la position de l'oxygène associée au maximum énergétique le long du chemin de diffusion et l'état initial (EI), correspondant au système avant diffusion (c.f. chapitre 1). La différence d'énergie entre ces deux états fournit la barrière énergétique du chemin de diffusion considéré. Cette grandeur correspond à l'**énergie d'activation** du processus de transport ionique lorsqu'elle représente la valeur *la plus faible* parmi l'ensemble des valeurs de barrières énergétiques des différents chemins de diffusion possibles.

Au-delà de la détermination des barrières énergétiques des chemins de diffusion, l'objectif de cette démarche est d'évaluer l'importance relative des différents paramètres microscopiques qui influencent le processus de diffusion, de manière à identifier le(s) facteur(s) gouvernant de façon prédominante ce phénomène pour chaque système étudié. Ces différents facteurs peuvent être de quatre types :

- (i) le facteur **structural** (*type de réseau et nature de la liaison chimique*) ;
- (ii) le **facteur stérique** (*taille des atomes et/ou paramètre de maille*) ;
- (iii) la **polarisabilité** des atomes, qui exerce une influence sur le passage de l'espèce mobile dans la configuration de forte contrainte locale de l'état de point selle ;
- (iv) les **transferts de charge**, qui sont susceptibles de favoriser le processus de diffusion en particulier lorsque des valences mixtes sont présentes dans le matériau.

Les aspects microscopiques du phénomène de diffusion sont évalués en considérant l'évolution, à l'échelle atomique, des propriétés physico-chimiques entre l'état initial et l'état de point selle. La détermination des caractéristiques physico-chimiques d'un réseau cristallin est réalisée sur la base d'une **analyse topologique** de la densité électronique et de la considération des courbes de densités d'états et des cartes de densité d'énergie électrostatique.

L'analyse topologique implémentée dans le code Wien2k est basée sur la théorie « Atoms in Molecules » décrite dans le chapitre 3. Les résultats issus de cette méthodologie donnent accès à quatre catégories d'information à l'échelle atomique :

- (i) la « **forme des atomes** », qui peut être obtenue par visualisation des enveloppes atomiques ;
- (ii) les **charges atomiques** ;
- (iii) les **volumes atomiques** ;
- (iv) les caractéristiques de **liaison chimique** à travers l'identification des points critiques de liaison et des grandeurs associées.

Ces diverses grandeurs fournissent une information très détaillée permettant d'accéder à l'ensemble des propriétés physico-chimiques des réseaux cristallins et de leur évolution au cours du transport atomique.

L'évolution morphologique des enveloppes atomiques le long du chemin de diffusion peut notamment être utilisée pour décrire l'aptitude à la déformation du nuage électronique de l'atome d'oxygène en fonction de son environnement local dans la position de point selle. La « forme » de l'atome d'oxygène à l'EPS fournit également une visualisation directe de son état de contrainte dans cette configuration transitoire. Par ailleurs, la modification des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS doit être considérée en connexion avec les distances interatomiques de façon à évaluer les effets stériques caractéristiques du matériau et, en particulier, la gêne stérique se produisant localement durant le saut atomique. D'autre part, l'intégration de la densité électronique à l'intérieur des volumes atomiques fournit les charges atomiques qui peuvent être utilisées pour évaluer l'ampleur des phénomènes de transferts de charge.

Par ailleurs, la partie positive des cartes de densité d'énergie potentielle constitue un autre moyen de visualiser les caractéristiques microscopiques gouvernant le phénomène de conduction ionique. Ces cartes sont obtenues en effectuant le produit des cartes de *potentiel* et des cartes de *densité électronique* ($[V] \times [\rho] \equiv [E]$) (Figure 1). Elles peuvent être exploitées en particulier pour identifier de façon locale les zones de densité d'énergie potentielle contribuant à la barrière énergétique. Par ailleurs, des cartes de *densité d'énergie électrostatique* (obtenues en réalisant le produit des cartes de *potentiel électrostatique* (Coulombien) et des cartes de *densité électronique*) peuvent également être examinées pour déterminer l'incidence des effets électrostatiques sur le processus de transport atomique.

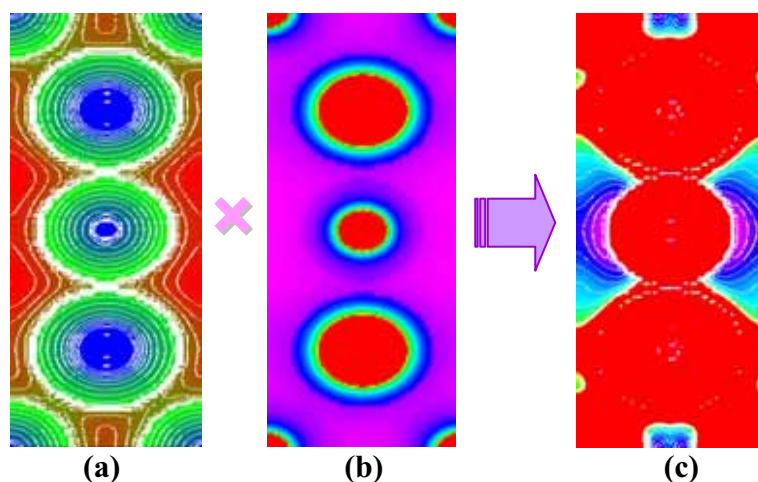


Figure 1 : Exemple d'obtention d'une carte de densité d'énergie potentielle (c) par multiplication de la carte de densité électronique (a) et de celle du potentiel total (b).

II – Application à l'étude de la diffusion de l'ion oxygène dans des oxydes de structure fluorine et dans le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Les détails des calculs menés pour ces composés sont rassemblés dans l'Annexe 4.

II.1 – Etude de la cériine non stœchiométrique

II.1.1 – $\text{CeO}_{1.75}$

La cellule de simulation utilisée pour modéliser le matériau $\text{CeO}_{1.75}$ correspond à une maille constituée de 4 atomes de cérium et de 7 atomes d'oxygène ($\text{Ce}_4\text{O}_7 \Leftrightarrow \text{CeO}_{1.75}$; $Z = 4$) dans laquelle la lacune a été placée au centre de la maille (Figure 2) [7].

Dans le cas de la cériine non-stœchiométrique (ou cériine « réduite ») $\text{CeO}_{1.75}$, le passage d'un atome d'oxygène d'une position d'état initial (EI) à une position d'état de point selle (EPS) est représenté sur la Figure 3 (mécanisme élémentaire de transport atomique de type *lacunaire*). Ce schéma permet de constater que la diffusion au sein d'une structure de type fluorine se produit selon la ligne reliant directement deux sites anioniques adjacents. Le chemin de diffusion étudié correspond au déplacement d'un atome d'oxygène situé en $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ selon [100]. Cinq autres chemins de diffusion sont également possibles mais ils ne seront pas étudiés dans la mesure où ils sont équivalents – par symétrie – à ce premier chemin de diffusion.

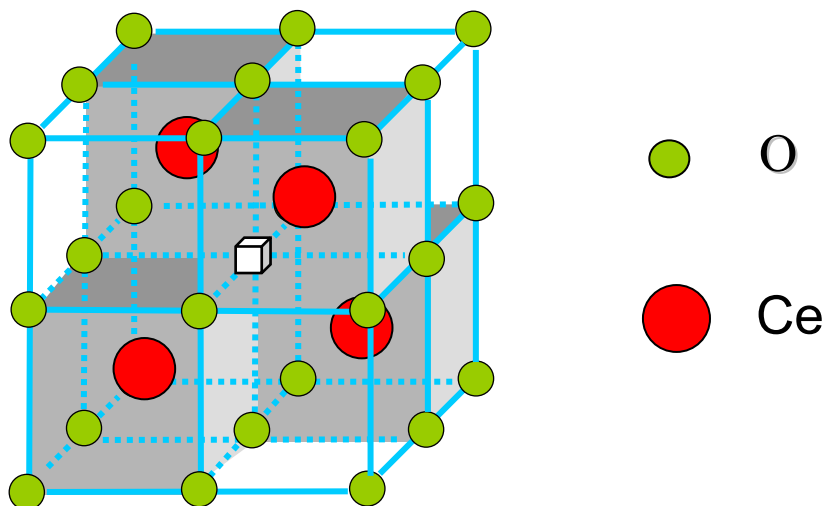


Figure 2 : Représentation de la maille de la structure fluorine non stœchiométrique ; motif correspondant à la cellule de simulation pour le calcul mené sur $\text{CeO}_{1.75}$ (une lacune d'oxygène, $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, placée au centre de la maille).

Dans ce réseau cristallin, l'état de point selle correspondant à l'état de contrainte maximale le long de ce chemin de diffusion est clairement identifié d'un point de vue géométrique : il se situe à mi-parcours entre les deux extrémités du chemin, position dans laquelle il est placé dans le plan comportant deux atomes de cérium (Figure 3). Ces deux atomes de cérium constituent, dans cet état de point selle, les premiers voisins de l'atome d'oxygène. Au cours de la diffusion, cet atome d'oxygène passe ainsi d'une coordinence [IV] à une coordinence [II]. Ce déplacement est accompagné par des changements structuraux en termes de groupe d'espace. En particulier, on peut noter qu'il existe, dans la configuration de point selle, deux catégories d'atomes de cérium :

- (i) deux atomes de cérium formant la configuration en haltère (« dumbbell ») avec l'atome d'oxygène situé à l'EPS (atomes notés Ce_1) (Figure 3);
- (ii) les deux autres étant plus éloignés de cette position de point selle (atomes notés Ce_2) (Figure 3).

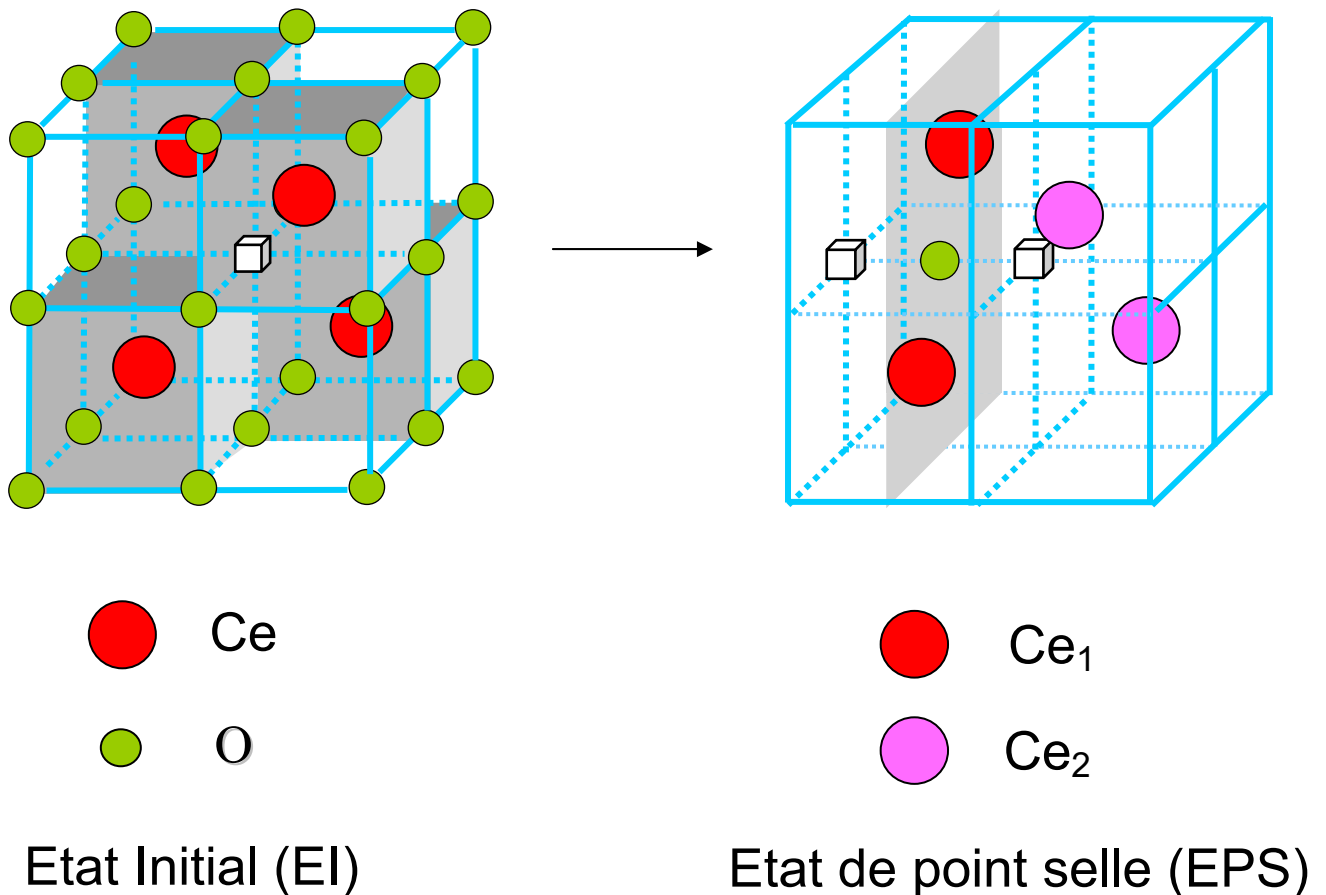


Figure 3 : Passage de l'état initial à l'état de point selle pour $CeO_{1.75}$ par saut d'un atome d'oxygène dans un site anionique lacunaire adjacent.

Les calculs concernant le composé $\text{CeO}_{1.75}$ ont débuté par la comparaison des résultats obtenus avec et sans relaxation ionique dans le but d'évaluer l'influence de cet effet. Conformément aux attentes, la relaxation ionique a pour conséquence d'abaisser à la fois l'énergie de l'état initial et celle de l'état de point selle. La diminution d'énergie totale du système par effet de relaxation est de l'ordre de 0.3 eV dans les deux cas (Tableau 1).

Bien que, dans ce cas précis, la valeur de l'énergie de relaxation soit du même ordre de grandeur pour les deux états caractéristiques du phénomène de diffusion (EI et EPS) et conduise de ce fait à une différence d'énergie identique entre ces deux états que l'on effectue ou non cette étape, il peut arriver cependant que cette énergie de relaxation soit différente pour les états EI et EPS, ayant ainsi une incidence sur la valeur de l'énergie d'activation. Dans tous les cas, la relaxation ionique est un paramètre dont il faut obligatoirement tenir compte lorsque des défauts ponctuels sont introduits dans la mesure où elle conduit à une forte réorganisation structurale qu'il convient de prendre en considération pour évaluer les effets stériques, de polarisabilité, ..., susceptibles d'influencer le phénomène de diffusion.

a (Å)	E_a (eV)	Δu_{Ce} (Å)		$d_{\text{Ce-O}}$ (Å)	ΔE_{relax} (eV)	
		EI	EPS		EI	EPS
5.411	1.08 ^a	0.07 ^a	0.14 ^a	2.057 ^a	-0.26 ^a	-0.34 ^a
	1.12 ^b					
5.458	0.92 ^a	0.08 ^a	0.14 ^a	2.071 ^a	-0.33 ^a	-0.29 ^a
	0.96 ^b					

^a Calculé en utilisant le code VASP

^b Calculé en utilisant le code Wien2k

Tableau 1 : $\text{CeO}_{1.75}$: Energies d'activation (E_a), déplacements maximaux des atomes de cérium résultant de l'introduction de la lacune d'oxygène (Δu_{Ce}), distances Ce-O à l'état de point selle ($d_{\text{Ce-O}}$) et gain énergétique dû à la relaxation ionique (ΔE_{relax}), pour les paramètres de maille à 298 K et 1073 K (EI : état initial, EPS : état de point selle).

Par relaxation ionique, en présence d'une lacune au centre de la cellule unitaire, les atomes de cérium ont tendance à se déplacer en direction des sommets de la maille cubique ([111]) de façon à minimiser leurs interactions électrostatiques répulsives avec la lacune anionique chargée positivement (répulsion effective $V_{\text{O}^-} - M^{\text{n+}}$). Les valeurs de déplacement atomique associées à cet effet de relaxation ionique sont présentées dans le Tableau 1. Dans le cas de l'état de point selle, pour lequel les contraintes exercées sont beaucoup plus fortes, la relaxation ionique (selon la direction [110]) est beaucoup plus importante. Les différentes analyses menées ci-dessus soulignent la nécessité de réaliser des calculs de relaxation ionique de manière à tenir compte de la présence de défauts ponctuels pour la description des structures.

Les valeurs des énergies d'activation fournies pour deux températures ($T = 298$ K et $T = 1073$ K) en réalisant une expansion du réseau indiquent une diminution de la barrière énergétique pour une température croissante traduisant le relâchement des contraintes du réseau (Tableau 1). Cette tendance peut être reliée à la facilité croissante de réaliser une relaxation ionique, diminuant de ce fait la contrainte stérique locale agissant sur l'atome d'oxygène en position de point selle.

La comparaison des résultats obtenus à partir des codes VASP et Wien2k indique un bon accord sur le plan des énergies d'activation. En outre, les énergies d'activation peuvent être considérées comme étant du bon ordre de grandeur comparativement aux valeurs déterminées expérimentalement.

Les densités d'états pour l'état initial permettent de constater le fort caractère ionique de la cériine réduite dans la mesure où la bande de valence est dominée par le caractère oxygène tandis que la bande de conduction est à l'inverse essentiellement attribuée au cérium (Figure 4a). Dans ce composé, le niveau de Fermi apparaît dans le bas de la bande de conduction traduisant un état de valence mixte des atomes de cérium. Par ailleurs, on peut noter que la bande de conduction correspond quasiment aux bandes 4f du cérium (Figure 4b). Des caractéristiques similaires au niveau des densités d'états apparaissent pour l'état de point selle. En revanche, la Figure 4c montre que, dans la bande de conduction, les densités d'état projetées des ions Ce_1 sont désormais déplacées vers des énergies plus élevées comparativement à celles des ions Ce_2 . Cet effet est la conséquence de distances Ce_1-O plus courtes comparativement aux distances Ce_2-O . En considérant de manière plus approfondie la zone située en bas de la bande de conduction, on remarque que les densités d'états en dessous de E_F associées aux deux catégories de cérium (Ce_1 et Ce_2) semblent être caractérisées par une surface différente. Cette observation peut être indicatrice de phénomènes de transferts de charge Ce-Ce. L'intégration de ces deux surfaces a en effet permis d'établir que les Ce_1 situés à proximité de la position de point selle tendent à perdre la même quantité de charge que celle gagnée par les Ce_2 , plus éloignés de cette configuration de contrainte élevée. Des transferts de charge d'environ 0.13 e- du Ce_1 au Ce_2 ont ainsi été mis en évidence.

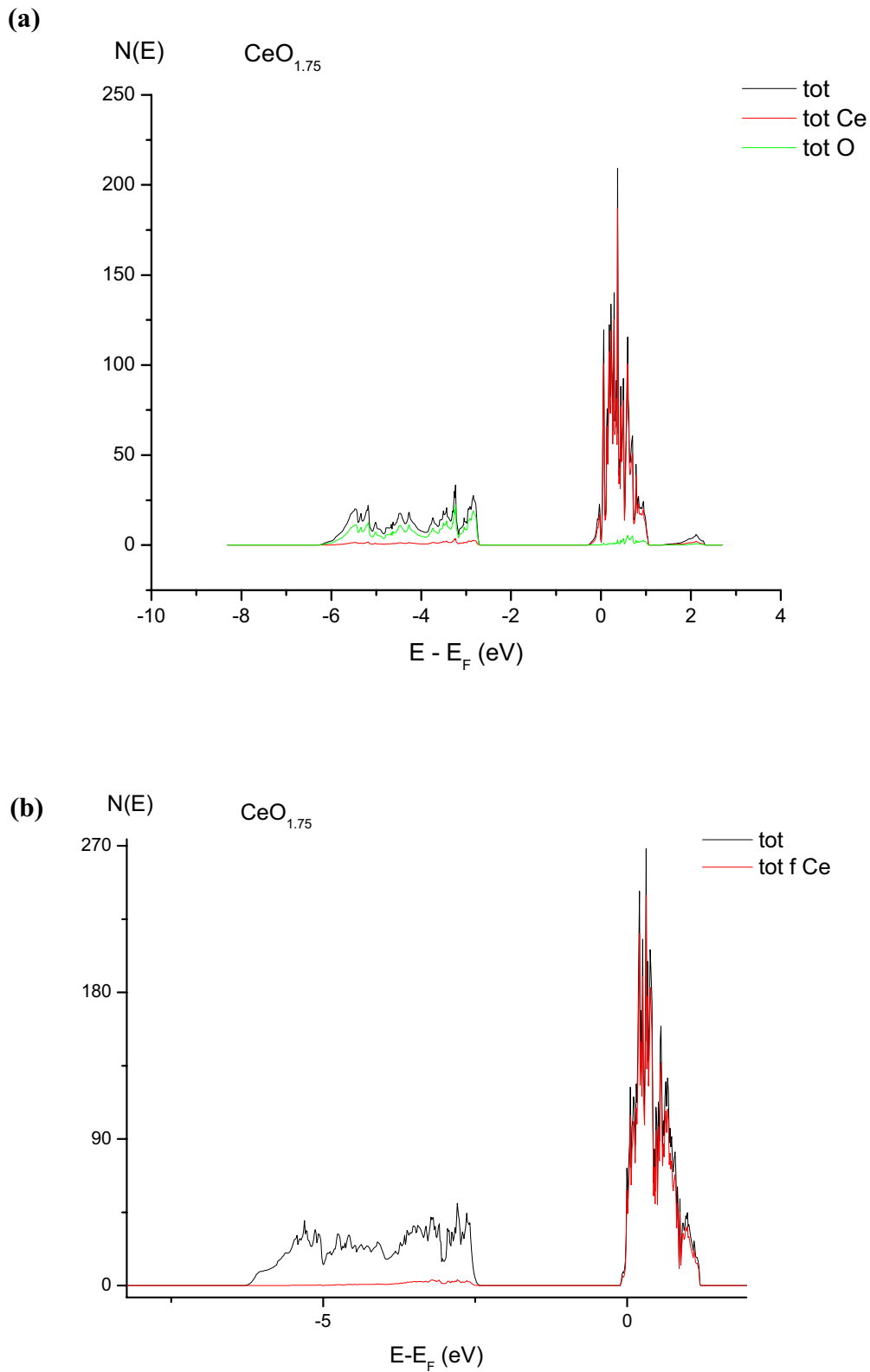


Figure 4 : Courbes de densités d'état de l'oxyde $\text{CeO}_{1.75}$ (obtenues en utilisant le code Wien2k).

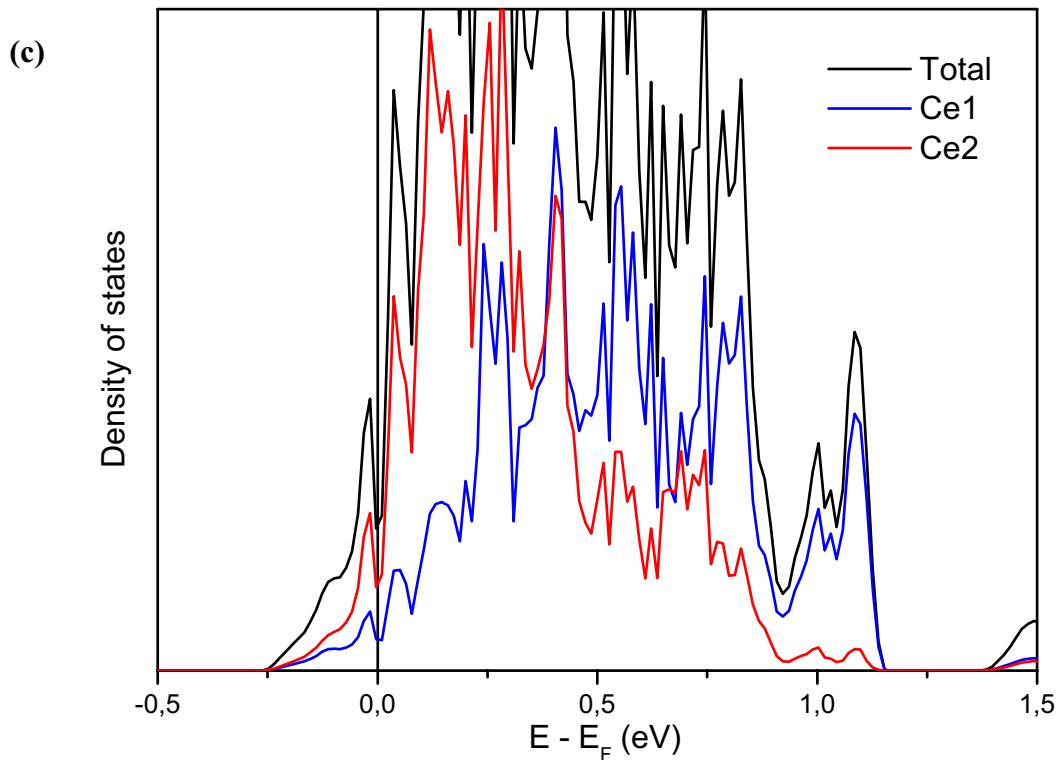


Figure 4 (suite) : Courbes de densités d'état de l'oxyde CeO_{1.75} (obtenues en utilisant le code Wien2k).

Cette première approche concernant la cériine non-stœchiométrique CeO_{1.75} a tout d'abord permis de valider la méthodologie utilisée (ordre de grandeur de l'énergie d'activation satisfaisant). Par ailleurs, elle a conduit à émettre l'hypothèse que des transferts de charge facilitant le phénomène de diffusion sont susceptibles de se produire. Cependant, la cellule élémentaire étudiée ne présente pas un volume suffisant pour permettre une relaxation ionique satisfaisante autour des défauts ponctuels. La prochaine étape du calcul mené pour la cériine non-stœchiométrique concerne par conséquent l'étude d'une maille de taille double comparativement à la cellule utilisée précédemment pour traiter le cas de CeO_{1.75}. Cette démarche doit permettre de produire une relaxation plus réaliste autour des défauts ponctuels.

II.1.2 – CeO_{1.875}

Dans cette deuxième étude de la cériine non-stœchiométrique [7], la taille de la cellule de simulation a été doublée selon l'axe *c*, correspondant à un groupement formulaire $Z = 8$ ($Ce_8O_{15} \Leftrightarrow CeO_{1.875}$) (Figure 5). La lacune est à nouveau placée au centre de cette cellule dans laquelle les atomes Ce₁ sont les atomes de cérium premiers voisins de l'atome d'oxygène en position de point selle (dans l'EPS) tandis que les atomes Ce₂ se situent à des cotes identiques à celles des Ce₁ selon *c* mais correspondent en revanche à des positions de second voisin vis-à-vis de l'oxygène à l'EPS. La cériine non-stœchiométrique CeO_{1.875} a été considérée à 298 K et 1073 K par expansion du volume de la maille ($a = 5.411\text{Å}$ et 5.458Å , respectivement). Le Tableau 2 rassemble les énergies d'activation de diffusion et le gain énergétique résultant du processus de relaxation ionique, pour ces deux paramètres de maille. Il présente également les déplacements maximaux des atomes de cérium initiés par l'introduction de la lacune d'oxygène, ainsi que les distances Ce-O dans la configuration « en haltère » à l'état de point selle.

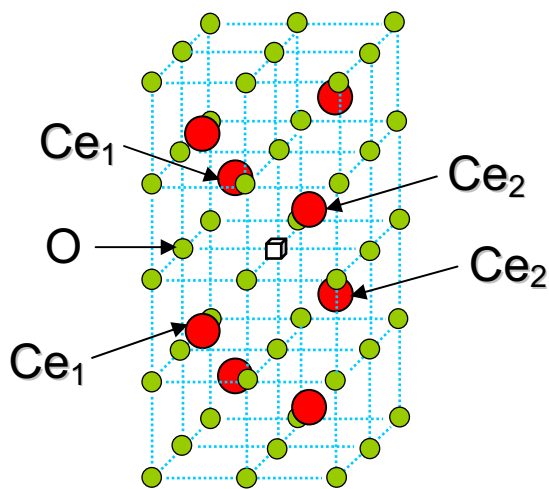


Figure 5 : Cellule unitaire tétragonale ($a \times a \times 2a$) utilisée pour l'étude de CeO_{1.875}.

a (Å)	E _a (eV)	Δu _{Ce} (Å)		d _{Ce-O} (Å)	ΔE _{relax} (eV)	
		EI	EPS		EI	EPS
5.411	0.78 ^a	0.11 ^a	0.20 ^a	2.113 ^a	-0.69	-0.73
	0.82 ^b					
5.458	0.74 ^a	0.12 ^a	0.19 ^a	2.119 ^a	-0.83	-0.70
	0.70 ^b					

^a Calculé en utilisant le code VASP

^b Calculé en utilisant le code Wien2k

Tableau 2 : CeO_{1.875} : Energies d'activation (E_a), déplacements maximaux des atomes de cérium résultant de l'introduction de la lacune d'oxygène (Δu_{Ce}), distances Ce-O à l'état de point selle (d_{Ce-O}) et gain énergétique dû à la relaxation ionique (ΔE_{relax}), pour les paramètres de maille à 298 K et 1073 K (EI : état initial, EPS : état de point selle).

L'examen de ces différentes données permet de constater en premier lieu que les valeurs des énergies d'activation sont abaissées comparativement à celles obtenues pour la cérine CeO_{1.75} en conséquence de la plus grande facilité de relaxation ionique induite par l'accroissement de la taille de la maille. Les énergies d'activation obtenues sont en meilleur accord avec les ordres de grandeur expérimentaux*.

L'analyse topologique effectuée pour CeO_{1.875} a permis de mettre en évidence un résultat relativement important concernant l'aptitude de l'atome d'oxygène à subir une forte déformation de son nuage électronique en passant de l'état initial à l'état de point selle (Figure 6). On peut effectivement remarquer à partir de la visualisation des enveloppes atomiques (Figure 6) que l'atome d'oxygène à l'état de point selle possède une forme parallélépipédique traduisant la tendance de cet atome à se développer le long de la direction perpendiculaire à l'axe cérium-cérium et, à l'inverse, à être comprimé suivant cet axe. Cette observation peut être reliée de façon qualitative à la polarisabilité du nuage électronique de l'atome d'oxygène au cours de la diffusion. A cet égard, on doit souligner le fait que l'ion oxygène est situé transitoirement à l'état de point selle dans une coordinence peu élevée qui facilite les effets de polarisabilité. Cette représentation fournit également l'état de contrainte locale du système à l'EPS : l'importante déformation correspond à des distances Ce-O assez courtes dans la configuration d'EPS (Tableau 2). On peut ainsi espérer utiliser cette « image » de l'état de contrainte locale pour évaluer la différence d'effets stériques entre divers systèmes. Par ailleurs, l'évaluation des volumes atomiques a permis de montrer qu'une augmentation de 10,3 % du volume de l'oxygène se produit entre l'état initial et l'état de point selle. Cette observation fournit une seconde caractérisation de l'aptitude à la déformation de l'atome d'oxygène au cours de la diffusion. D'autre part, les évolutions de volume des autres atomes situés dans le voisinage de l'oxygène effectuant le saut tendent également à faciliter le phénomène de diffusion : les atomes de cérium situés à proximité de l'oxygène en position d'EPS (Ce₁) sont caractérisés par une diminution de leur volume entre l'EI et l'EPS (ΔV/V_{EI} = -6.7 %) tandis que les atomes de cérium plus éloignés de cet état de forte contrainte (Ce₂) subissent à l'inverse une augmentation de volume (ΔV/V_{EI} = +6.4 %).

(*) C.f l'étude RMN de l'¹⁷O menée par Fuda *et al.* : K. Fuda, K. Kishio, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1253 (1984) ; *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1141 (1985).

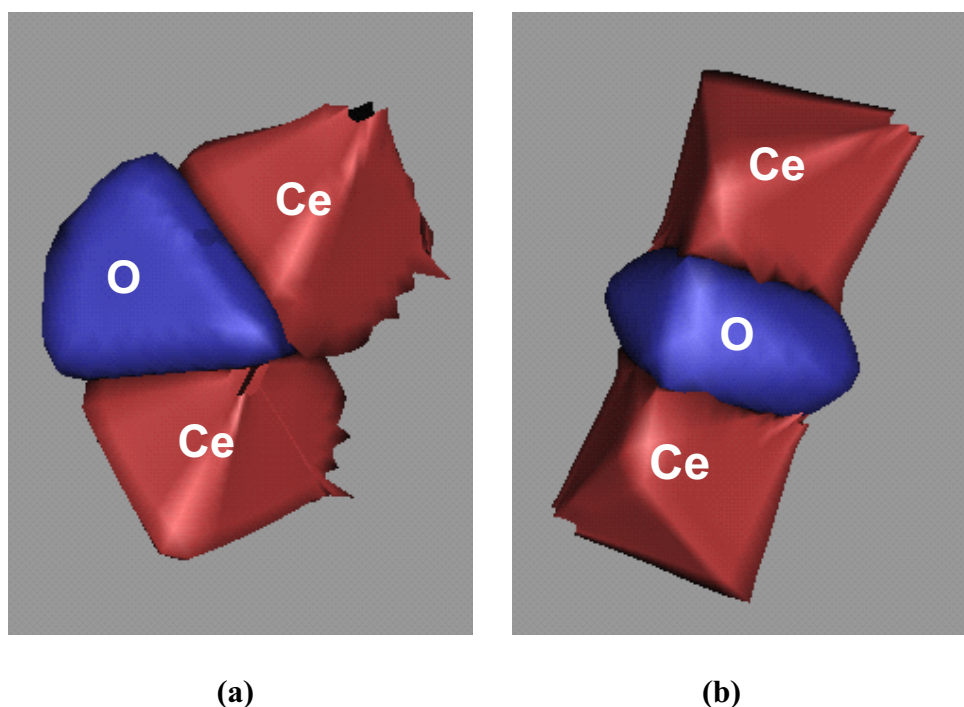


Figure 6 : $\text{CeO}_{1.875}$: Enveloppes atomiques obtenues à partir de l'approche « Atoms in Molecules » (calculs menés en utilisant le code Wien2k); atomes d'oxygène et de cérium premiers voisins : (a) à l'état initial (b) à l'état de point selle.

L'analyse topologique fournit également accès aux populations électroniques totales, dont l'évolution entre l'état initial et l'état de point selle est décrite dans le Tableau 4. Ces valeurs semblent indiquer que la quantité de charge perdue par l'association (O à l'EPS + $2 \times \text{Ce}_1$) est approximativement équivalente à la quantité gagnée par ($2 \times \text{Ce}_2$). Néanmoins, les quantités impliquées sont relativement faibles.

Atome	$V_{\text{EI}} (\text{Å}^3)$	$V_{\text{EPS}} (\text{Å}^3)$	Evolution ^a (%)
O	14.10	15.55	+10.3
Ce_1	19.17	17.89	-6.7
Ce_2	19.17	20.40	+6.4

^a Evolution = $(V_{\text{EPS}} - V_{\text{EI}}) / V_{\text{EI}}$

Tableau 3 : $\text{CeO}_{1.875}$: Volumes atomiques fournis par l'analyse topologique en considérant le paramètre de maille à $T = 1073 \text{ K}$ (calculés en utilisant le code Wien2k).

Atome	$N_{\text{Bader}} (e^-)$		$\Delta N_{\text{Bader}} (e^-)$	$n_{\text{BC}} (e^-)$		$\Delta n_{\text{BC}} (e^-)$
	EI	EPS		EI	EPS	
Ce ₁	55.792	55.759	-0.033	0.22	0.13	-0.09
Ce ₂	55.792	55.856	+0.064	0.22	0.28	+0.09
O	9.236	9.178	-0.058			

Tableau 4 : CeO_{1.875} : Populations électroniques totales (N_{Bader}) obtenues par intégration de la densité de charge électronique dans les volumes atomiques et populations de la bande de conduction (n_{BC}) obtenues par intégration des densités d'états projetées sur les atomes Ce₁ et Ce₂ (paramètre de maille à T = 1073 K) (Calculs menés à partir du code Wien2k).

La comparaison des valeurs de transferts de charge obtenues par intégration des densités d'états dans la bande de conduction avec celles issues de l'intégration de la densité électronique dans les volumes atomiques, impliquant tous les électrons, tend à démontrer que des transferts de charge inverses, engageant des états plus profonds de la bande de valence, doivent partiellement compenser le transfert de charge Ce₁ → Ce₂ qui se produit dans la bande de conduction. En conclusion, les transferts de charge durant la diffusion ne constituent pas un phénomène simple. Les transferts de charge relatifs aux *électrons externes* ne sont pas très conséquents.

II.1.3 – CeO_{1.875} « cellule chargée »

Dans les deux cas traités précédemment, les atomes de cérium sont à l'état de valence mixte. De manière à tester l'hypothèse de transferts de charge se produisant grâce à l'existence de valences mixtes Ce^{+III}/Ce^{+IV} au sein de cette structure, un nouveau calcul, utilisant une cellule « artificiellement chargée » a été entrepris pour la cérine non-stœchiométrique CeO_{1.875} [7]. Le retrait de 2 électrons au système associé à l'application d'une "background" charge a été mené de manière à obtenir une charge formelle $+4|e|$ sur tous les atomes de cérium. L'évolution des charges déterminées au cours de ce calcul à partir de l'analyse topologique de la densité électronique est fournie dans le Tableau 5. Ces résultats indiquent que les atomes de cérium premiers voisins de l'atome d'oxygène en position de point selle ne peuvent plus perdre d'électrons supplémentaires en raison de leur charge $+4|e|$. L'évolution de la charge des atomes Ce₁ – dont l'amplitude est divisée par 4 comparativement au cas du réseau non chargé – implique en effet que les phénomènes de transferts de charge observés dans la cellule non chargée proviennent bien du caractère de valence mixte des ions cérium. D'autre part, la quantité de charge perdue par l'atome effectuant le saut est maintenant complètement contrebalancée par la charge gagnée par les Ce₂ réductibles.

Atome	$N_{\text{Bader}} (e^-)$		Evolution (e^-)
	EI	EPS	
O	9.169	9.111	-0.058
Ce ₁	55.651	55.642	-0.009
Ce ₂	55.651	55.691	+0.040

Tableau 5 : Populations électroniques totales (N_{Bader}) obtenues par intégration de la densité de charge électronique dans les volumes atomiques pour le réseau $\text{CeO}_{1.875}$ chargé ($\text{Ce}_8\text{O}_{15}^{2+}$) en considérant le paramètre de maille à $T = 1073$ K (calculées en utilisant le code Wien2k).

A ce stade de l'étude, il ressort que des **effets stériques**, de **polarisabilité** et de **transferts de charge** peuvent jouer un rôle dans le phénomène de diffusion de l'ion oxygène dans la cérine non-stœchiométrique. Cependant, sur la base des résultats présentés précédemment, il semble que les effets stériques et de polarisabilité soient nettement prédominants par rapport aux phénomènes de transferts de charge.

II.2 – Etude de la cérine dopée $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$

Les premiers calculs concernant l'étude de la cérine dopée correspondent aux investigations menées pour les solutions solides $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ [7]. Les dopants lanthane et lutétium ont été sélectionnés dans le but d'évaluer l'influence des effets stériques. Ils correspondent en effet à des ions possédant des rayons ioniques relativement différents : $r_{\text{La}^{3+} [\text{VIII}]} = 1.160 \text{ \AA}$, $r_{\text{Lu}^{3+} [\text{VIII}]} = 0.977 \text{ \AA}$ [9]. Pour cette première investigation, les calculs entrepris ont été réalisés avec un paramètre de maille $a = 5.458 \text{ \AA}$ identique pour les deux réseaux. Ce paramètre de maille correspond à un ordre de grandeur réaliste pour le réseau $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ à température ambiante. En revanche, pour le réseau $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, le paramètre de maille est plus faible à la même température étant donné que l'ion lutétium introduit une contraction du réseau de la cérine. Cependant, il était nécessaire, pour tester l'aptitude de la méthodologie à rendre compte des effets stériques, de conserver dans un premier temps une taille identique de la cellule de simulation pour les deux oxydes. En effet, si le vrai paramètre de maille avait été choisi pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, il aurait été nécessaire de « déconvoluer » l'effet résultant à la fois des différences de gêne stérique et du paramètre de maille générées par les deux dopants.

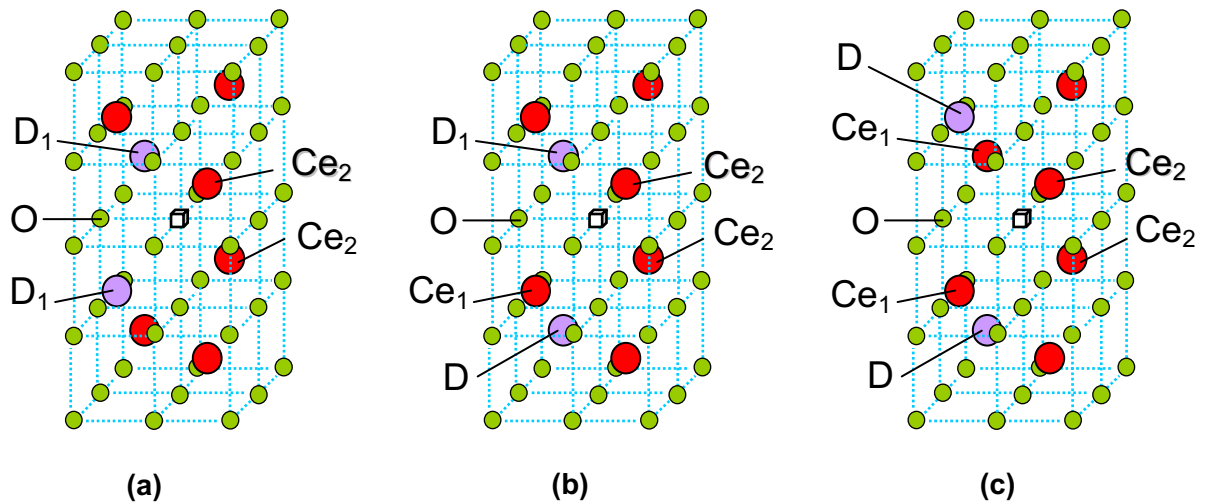


Figure 7 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Configurations "2D" (a), "1D" (b), et "0D" (c).

Pour chaque composé, trois configurations des dopants au sein du réseau sont considérées. La première configuration correspond à la localisation des deux dopants dans des sites premiers voisins de l'atome d'oxygène à l'EPS (cas « 2D » Figure 7a). Dans la deuxième configuration, un dopant est situé en premier voisin de la position de point selle tandis que le deuxième est placé en position de second voisin (cas « 1D » Figure 7b). Enfin, la troisième configuration correspond au cas où les deux dopants sont situés en position de second voisin vis-à-vis de l'atome d'oxygène à l'EPS (cas « 0D » Figure 7c). Les cas « 2D » et « 1D » correspondent respectivement à des associations de défauts $\{2\text{D}_M' - \text{V}_O''\}^x$ et $\{\text{D}_M' - \text{V}_O''\}$.

Dans cette partie de l'étude, seul le chemin de diffusion selon la direction [100] est étudié. Cette sélection a été effectuée en vue d'évaluer de manière approfondie l'influence des effets stériques. Cependant, il faut noter que les cinq autres possibilités de chemin de diffusion ne sont plus, contrairement au cas de la cériine non-stœchiométrique, équivalentes à la diffusion selon la direction [100]. L'étude de ces différents chemins de diffusion sera présentée ultérieurement. Etant donné que le chemin de diffusion préférentiel peut ne pas correspondre à celui considéré dans cette partie de l'étude, il convient d'utiliser le terme « barrière énergétique » et non celui d'énergie d'activation.

A partir de la Figure 8, on peut constater qu'il existe, pour le chemin de diffusion selon la direction [100], une forte différence d'évolution des barrières énergétiques entre les deux cas de dopage. Une valeur très élevée de barrière d'énergie est obtenue lorsque deux ions lanthane sont placés en sites premiers voisins de l'atome d'oxygène à l'EPS. Cette valeur diminue progressivement lorsque le nombre d'atomes de lanthane situés dans cette position passe à un (cas « 1D ») puis à zéro (cas « 0D »). Pour la cériine dopée au lutétium, les barrières d'énergie sont à l'inverse à peu près identiques dans les trois configurations et sont en outre légèrement inférieures à l'énergie d'activation relevée pour $\text{CeO}_{1.875}$ (~0.6 eV pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ contre

~0.7 eV pour $\text{CeO}_{1.875}$). Ces observations semblent indiquer une forte influence des effets stériques locaux dans la cériane dopée $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Une première justification de cette hypothèse est apportée par la forte similitude des distances obtenues à l'EPS dans les deux cas de dopage et par l'écart important entre les volumes moyens des dopants (en accord avec les tendances des rayons ioniques) (Tableau 6, Figure 9). Ces conditions conduisent nécessairement à des états de contrainte nettement supérieurs dans le cas de la cériane dopée au lanthane comparativement à celle dopée au lutétium, en particulier pour la configuration « 2D ».

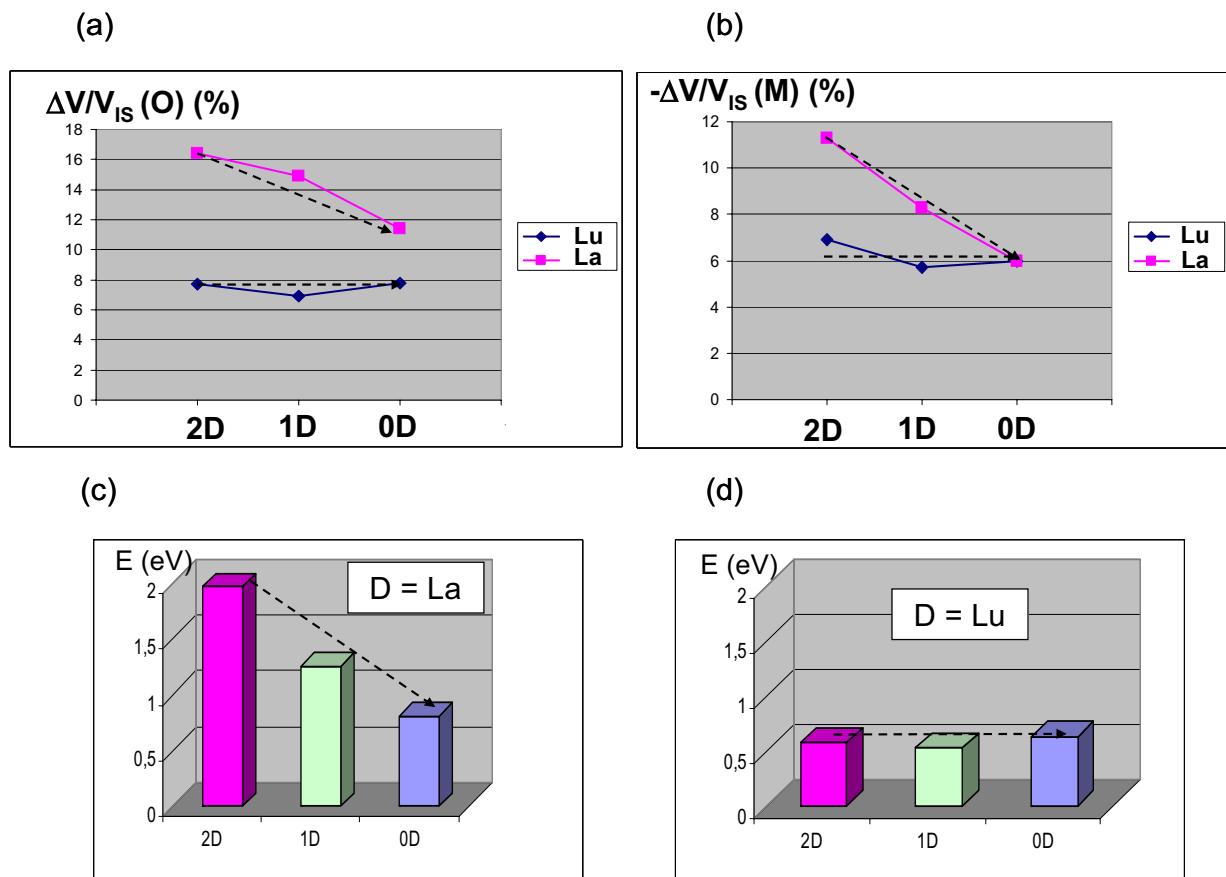


Figure 8 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: (a) Evolution du volume atomique de l'atome d'oxygène effectuant le saut atomique entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{\text{EI O}}$) pour les configurations 2D, 1D et 0D; (b) évolution, entre l'EI et l'EPS, du volume atomique de la terre rare située en position de premier voisin de l'oxygène effectuant le saut atomique ($-\Delta V/V_{\text{EI M}}$) pour les configurations 2D, 1D et 0D; (c) et (d) : représentation schématique des barrières énergétiques pour les configurations 2D, 1D et 0D dans les oxydes $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, respectivement (Calculs menés en utilisant le code Wien2k, hormis les énergies d'activation déterminées à partir du code VASP).

Cette différence d'états de contrainte a en effet été mise en évidence par la représentation des enveloppes atomiques (Figure 10) à partir desquelles on identifie très distinctement une forme beaucoup plus aplatie du parallélépipède caractérisant l'oxygène à l'état de point selle dans la cériane dopée au lanthane par rapport au cas de la cériane dopée au lutétium. Par ailleurs, l'évaluation des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS a permis de montrer que l'évolution entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{\text{EI}}$) concernant à la fois l'atome d'oxygène effectuant le transport atomique ($\Delta V/V_{\text{IS O}}$) et le métal premier voisin ($-\Delta V/V_{\text{EI M}}$) suit parfaitement la tendance observée au

niveau de l'évolution des barrières énergétiques (Figure 8). Cette observation traduit la forte corrélation existant entre les valeurs des barrières énergétiques et les effets de contrainte stérique locale à l'EPS.

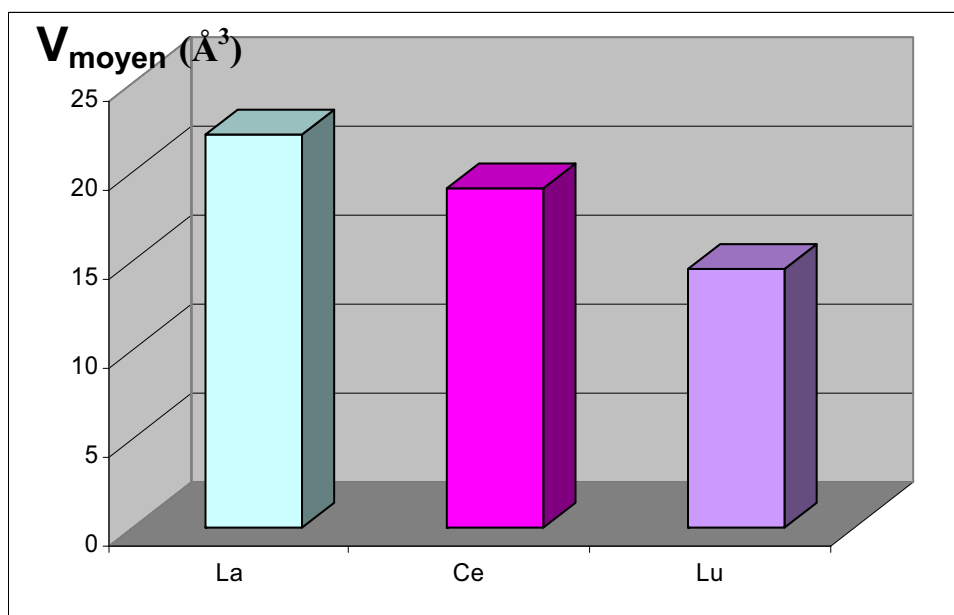


Figure 9 : Volumes moyens déterminés par analyse topologique pour les atomes de lanthane, cérium et lutétium dans $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (Calculés en utilisant le code Wien2k).

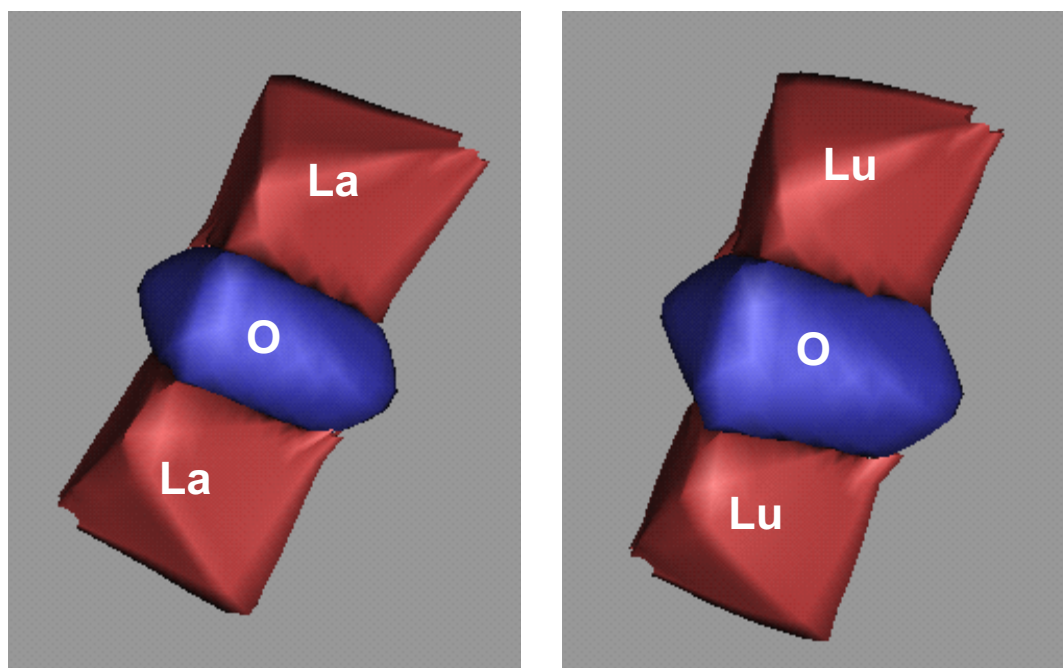


Figure 10 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Enveloppes atomiques obtenues à partir de l'approche « Atoms in Molecules » dans la configuration 2D (Calculs menés à partir du code Wien2k); atomes d'oxygène et de terre rare premiers voisins à l'EPS :

(a) pour $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (b) pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$.

Configuration	ΔE (eV)	Atome	d_{M-O} (Å)	V_{EI} (Å ³)	V_{EPS} (Å ³)	$\Delta V/V_{EI}$ (%)	
2Lu	0.58	O	2.068	16.07	17.31	+7.7	
		Lu		14.66	13.65	-6.9	
2La	1.97	O	2.130	14.34	16.69	+16.4	
		La		21.81	19.35	-11.3	
1Lu	0.53	O		15.35	16.41	+6.9	
		Ce ₁		2.121	19.24	18.08	-6.0
		Lu		2.071	14.43	13.65	-5.4
1La	1.26	O		13.79	15.85	+14.9	
		Ce ₁		2.036	18.61	17.59	-5.5
		La		2.195	22.00	19.55	-11.1
0Lu	0.63	O		14.75	15.90	+7.8	
		Ce ₁		2.133	19.18	18.03	-6.0
0La	0.81	O		13.62	15.17	+11.4	
		Ce ₁		2.103	18.97	17.84	-6.0

Tableau 6 : Ce_{0.75}D_{0.25}O_{1.875} : Barrières énergétiques (ΔE), distances oxygène-terre rare à l'EPS (d_{M-O}), volumes atomiques (V) à l'état initial et à l'état de point selle, et évolution des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{EI}$) pour les atomes constituant la configuration en « haltère » à l'EPS (paramètre de maille $a = 5.458$ Å) (Calculés en utilisant le code Wien2k, hormis les barrières énergétiques déterminées à partir du code VASP)
(N.B. : les données concernant deux atomes de nature identique dans la configuration « dumbbell » ont été moyennées).

Les cartes de densité d'énergie potentielle, obtenues par multiplication des cartes de potentiel et des cartes de densité électronique, sont représentées sur la Figure 11 [8]. Ces cartes sont en accord avec les valeurs des barrières énergétiques, puisque la valeur positive la plus élevée est systématiquement plus importante dans le cas de la cérine dopée au lanthane pour une configuration donnée. Ces valeurs supérieures de l'énergie électrostatique à proximité de l'oxygène effectuant un saut atomique dans le cas du dopage au lanthane peuvent être reliées à l'expansion plus importante du nuage électronique de l'oxygène le long de la direction perpendiculaire à l'axe cérium-cérium, où il subit l'influence défavorable du potentiel électrostatique dominée par la contribution des autres atomes d'oxygène. Dans la cérine dopée au lutétium, l'expansion plus faible de l'oxygène mobile le long de cet axe induit des répulsions électrostatiques moins importantes entre l'atome d'oxygène effectuant le saut et les atomes d'oxygène premiers voisins.

En passant progressivement du cas "2D" au cas "0D", les deux catégories de cérine dopées (Ce_{0.75}La_{0.25}O_{1.875} et Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}) sont caractérisées par une diminution de la valeur positive de la densité d'énergie électrostatique en raison du remplacement progressif de cations trivalents par des cations tétravalents. Ces cations plus fortement chargés diminuent le potentiel électrostatique dans les régions où il est positif et conduisent, par conséquent, à un abaissement des densités d'énergie. Ce phénomène pourrait signifier qu'un dopage par des ions trivalents sera préférable à un dopage réalisé à partir de cations divalents du point de vue de l'abaissement de la densité d'énergie électrostatique positive générée à l'état de point selle.

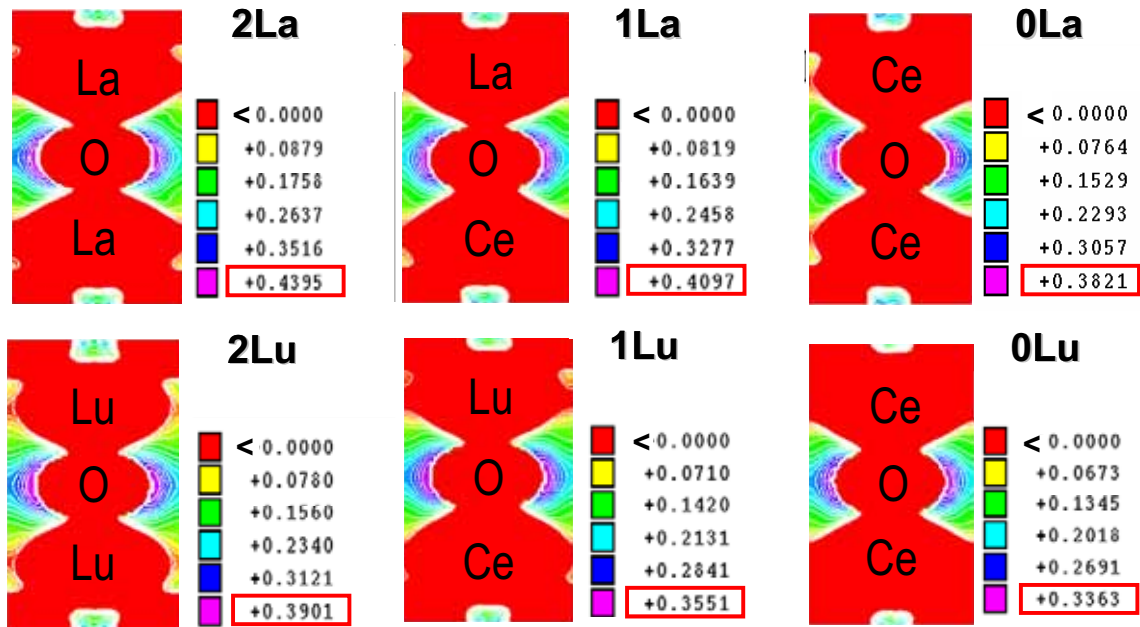


Figure 11 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Cartes de densité d'énergie potentielle à l'EPS, haut : $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D, 1D et 0D, respectivement, de gauche à droite ; bas : $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D, 1D et 0D, respectivement, de gauche à droite (obtenues à partir du code Wien2k).

Cette première approche relative à l'étude de la cériine dopée à partir de cations trivalents de tailles très nettement différentes a permis de souligner les potentialités de la méthodologie utilisée, notamment sur le plan de l'interprétation des effets stériques locaux et électrostatiques intervenant au cours de la diffusion de l'ion oxygène dans ces oxydes. Les volumes atomiques déterminés par analyse topologique suivent la tendance des rayons ioniques. L'examen conjoint des distances interatomiques, des enveloppes atomiques et de l'évolution des volumes atomiques entre l'état initial et l'état de point selle fournit une sonde locale relativement pertinente, permettant d'évaluer l'incidence des effets de contrainte stérique sur les barrières énergétiques.

La validité de cette méthode étant établie au plan de l'analyse des volumes atomiques, il est désormais envisageable de l'appliquer à la comparaison de divers systèmes dopés ($\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{D} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{La}$) considérés dans leurs paramètres de maille réels, de manière à déterminer si la contrainte la plus influente sur la diffusion correspond à une contrainte macroscopique globale, reliée au paramètre de maille, ou à une contrainte microscopique locale (effets stériques à l'état de point selle), reliée à la taille de l'ion dopant et/ou des ions du réseau hôte. Ces deux catégories de contraintes sont nécessairement en compétition dans les oxydes de structure fluorine dopés. En effet, un dopant de petite taille (*e.g.* Lu^{3+} ; $r_{\text{VIII}} = 0.977 \text{ \AA}$ [9]) est localement favorable d'un point de vue stérique, dans la mesure où il réduit la contrainte à l'état de point selle, mais il induit, en revanche, une contrainte macroscopique globale en diminuant le paramètre de maille. A l'inverse, un cation de grande taille (*e.g.* La^{3+} ; $r_{\text{VIII}} = 1.160 \text{ \AA}$ [9]) génère une forte contrainte locale mais restreint la contrainte macroscopique en augmentant la taille du réseau. Les cations de taille moyenne (*e.g.* Y^{3+} ; $r_{\text{VIII}} = 1.019 \text{ \AA}$ [9]) engendrent logiquement des contraintes locales et globales moyennes comparativement aux effets liés à l'introduction d'un cation de petite ou de grande taille.

Les systèmes considérés sont répertoriés dans le Tableau 7.

Système	Paramètre de maille (Å)	Configurations étudiées
Ce _{0.75} La _{0.25} O _{1.875}	5.458	2D, 1D, 0D
Ce _{0.75} Y _{0.25} O _{1.875}	5.400	2D, 1D, 0D
Ce _{0.75} Lu _{0.25} O _{1.875}	5.360	2D, 1D, 0D

Tableau 7 : Ce_{0.75}D_{0.25}O_{1.875} : Systèmes considérés, paramètres de maille et configurations étudiées.

Système		Energie EI (eV)	$\Delta E_{ 2D-1D }$ (eV)	$\Delta E_{ 1D-0D }$ (eV)
Ce _{0.75} La _{0.25} O _{1.875}	2D	-199.942	0.06	0.28
	1D	-199.880		
	0D	-199.599		
Ce _{0.75} Y _{0.25} O _{1.875}	2D	-203.146	0.14	0.29
	1D	-203.005		
	0D	-202.711		
Ce _{0.75} Lu _{0.25} O _{1.875}	2D	-199.671	0.23	0.40
	1D	-199.439		
	0D	-199.041		

Tableau 8 : Ce_{0.75}D_{0.25}O_{1.875} : Energie de l'état initial relaxé dans les configurations 2D, 1D et 0D ; Différence énergétique entre les configurations 2D et 1D, $\Delta E_{|2D-1D|}$, et entre les configurations 1D et 0D, $\Delta E_{|1D-0D|}$ (obtenues en utilisant le code VASP).

Le Tableau 8 rassemble les énergies des états initiaux (relaxés) pour les différents systèmes considérés dans les trois configurations : 2D, 1D, et 0D, en conservant la maille quadratique ($a \times a \times 2a$) décrite précédemment. Ces résultats permettent de constater que, dans la cellule considérée, la configuration la plus stable (*i.e.* de plus basse énergie) correspond, pour l'ensemble des systèmes envisagés, à la configuration 2D. D'autre part, la configuration 1D est elle-même plus stable que la configuration 0D. Cette observation permet d'indiquer que les configurations prédominantes correspondent, pour les systèmes $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, aux configurations **2D** (entités trimères $\{2\mathbf{D}_{\text{M}'} - \mathbf{V}_{\text{O}^{\cdot\cdot}}\}^x$) et **1D** (paires de type $\{\mathbf{D}_{\text{M}'} - \mathbf{V}_{\text{O}^{\cdot\cdot}}\}$). Ce résultat est conforme aux attentes concernant les effets d'ordre électrostatique qui exercent une forte influence pour des systèmes aussi fortement dopés. Cependant, on peut noter que la différence d'énergie entre les configurations 2D et 1D (ou 1D et 0D) est plus élevée à mesure que la taille du dopant décroît. Ce phénomène semble suggérer qu'il existe, pour les dopants de taille importante, une compétition entre les effets électrostatiques et la préférence de ces cations pour des sites larges de coordinence supérieure à [VII]. Pour les dopants de petite taille, les associations de défauts de type $\{2\mathbf{D}_{\text{M}'} - \mathbf{V}_{\text{O}^{\cdot\cdot}}\}^x$ sont plus favorables dans la mesure où elles permettent de stabiliser deux cations dans des sites de coordinence [VII].

De manière à mener une étude rigoureuse, la barrière énergétique doit être évaluée dans chacun de ces systèmes pour l'ensemble des chemins de diffusion possibles. Cette procédure permet d'identifier, pour chaque configuration, le chemin de diffusion préférentiel ainsi que la moyenne des barrières énergétiques susceptibles d'intervenir. Six chemins de diffusion sont possibles pour le saut d'un atome d'oxygène dans une lacune adjacente (Figure 12). Dans le cas des configurations 2D et 0D, seuls quatre chemins de diffusion (1, 2, 3, et 5) sont à considérer en raison de l'équivalence de certains chemins. D'autre part, il est important de rappeler que lorsque le système est décrit par des conditions périodiques, la distribution périodique des défauts chargés va contribuer à l'énergie de Madelung du système, et donc à l'énergie au point de selle. Il faut alors s'assurer, lors de la comparaison des énergies de point selle pour plusieurs chemins, que les distributions périodiques des défauts sont bien équivalentes. Ainsi, pour des chemins de diffusion de l'oxygène dans des structures de type fluorine décrites par les mailles doubles $a \times a \times 2a$ (soit un doublement selon l'axe **c**) considérées dans le cadre de cette étude, les distributions de défauts (oxygène en configuration de point selle) ne sont pas équivalentes pour des chemins selon **c** et **a** (ou **b**). L'anisotropie de la distribution des défauts, introduite par le caractère quadratique du réseau, conduit à des contributions de type Madelung très différentes pour les chemins selon **c** et **a** (ou **b**). Pour un réseau fluorine idéal, lacunaire, d'ions chargés -2 et +4, la différence d'énergie de Madelung au point selle est de 58.6 eV (valeur calculée à partir de la méthode d'Ewald pour la maille doublée selon **c**, *i.e.* A_8B_{15}). Cette différence artificielle, puisque générée uniquement par la distribution périodique des défauts, interdit de comparer les chemins de diffusion selon **c** et **a** (ou **b**) sur la base des énergies obtenues aux points de selle. Pour cette raison, seuls les chemins 1, 2, 5 et 6, qui concernent la diffusion selon **a** ou **b**, ont été considérés.

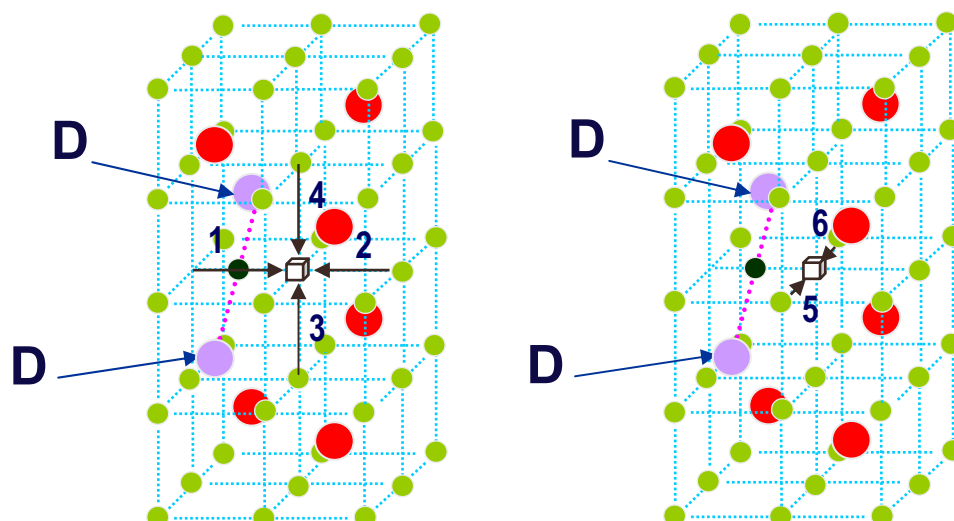


Figure 12 : Représentation des six chemins de diffusion possibles pour le saut atomique dans le réseau de la cériine dopée $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (cas 2D); l'exemple de la configuration 2D est transposable aux deux autres configurations (1D et 0D).

Systeme	Chem. préf.	E_a chem. préf. (eV)	$\langle \Delta E \rangle$ (eV)	
$\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	2	0.27	1.31
	1D	2	0.53	0.94
	0D	1	0.81	0.86
$\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	5	0.81	0.87
	1D	2	0.69	0.75
	0D	1≡5	0.75	0.75
$\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	1	0.70	0.85
	1D	6	0.28	0.68
	0D	5	0.79	0.80

Tableau 9 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Chemin de diffusion préférentiel, énergie d'activation (*i.e.* barrière d'énergie du chemin de diffusion préférentiel), et moyenne des différentes barrières énergétiques (incluant l'énergie d'activation du chemin de diffusion préférentiel) pour les configurations 2D, 1D et 0D (obtenues en utilisant le code VASP).

Les énergies d'activation du chemin de diffusion préférentiel ainsi que les moyennes des barrières énergétiques déterminées pour les différents systèmes $Ce_{0.75}D_{0.25}O_{1.875}$ dans les configurations 2D, 1D et 0D sont fournies dans le Tableau 9. Au vu de ces données, il apparaît très clairement que les chemins de diffusion préférentiels de même que la moyenne des barrières énergétiques sont fortement dépendants de la nature des ions dopants introduits. Pour l'oxyde $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$, les énergies d'activation sont moyennement élevées (0.69-0.81 eV). Elles sont assez proches entre les diverses configurations et présentent un écart peu important par rapport aux valeurs de moyenne des différentes barrières énergétiques (0-0.06 eV). Le dopage de la cérine par le lanthane conduit à des caractéristiques énergétiques radicalement opposées. Pour l'oxyde $Ce_{0.75}La_{0.25}O_{1.875}$, le chemin de diffusion préférentiel présente une barrière énergétique très nettement inférieure à la valeur moyenne des différents chemins de diffusion. Ce décalage est relativement important dans les configurations 2D et 1D. Il s'atténue progressivement en passant de la configuration 2D à la configuration 0D. Dans la mesure où les configurations les plus stables correspondent aux configurations 2D et 1D pour l'ensemble des oxydes considérés, on peut remarquer que la diffusion semble facilitée dans $Ce_{0.75}La_{0.25}O_{1.875}$ sur le plan de l'énergie d'activation du chemin préférentiel comparativement aux oxydes $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$ et $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$. Cependant, la moyenne des barrières énergétiques doit également être considérée dans la mesure où l'ion oxygène sera nécessairement contraint de franchir des barrières plus élevées avant de retrouver la situation favorable du chemin de diffusion préférentiel. Ce phénomène revêt en effet un caractère important dans le cas des électrolytes solides pour lesquels la direction de diffusion macroscopique est imposée par l'application d'un champ électrique. Dans les configurations 2D et 1D, la moyenne des barrières énergétiques est – à l'inverse de la tendance observée pour les énergies d'activation – bien plus élevée pour la cérine dopée au lanthane qu'elle ne l'est pour les oxydes $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$ et $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$. Par ailleurs, dans l'oxyde $Ce_{0.75}La_{0.25}O_{1.875}$, les énergies d'activation ainsi que les moyennes des diverses barrières énergétiques décroissent fortement par évolution de la configuration 2D vers la configuration 0D. Ce dernier point suggère que les effets d'association de défauts exercent une influence considérable sur les barrières énergétiques régissant le processus de diffusion dans la cérine dopée au lanthane. La cérine dopée au lutétium est caractérisée par des énergies d'activation inférieures à celles de la cérine yttrée pour les configurations 2D et 1D. Dans $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$, les moyennes des barrières énergétiques sont nettement supérieures (de 0.15 à 0.40 eV pour les configurations 2D et 1D) aux valeurs de l'énergie d'activation du chemin de diffusion préférentiel. A l'inverse de cette tendance qui caractérise à la fois $Ce_{0.75}La_{0.25}O_{1.875}$ et $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$, la cérine dopée à l'yttrium présente, dans les trois configurations, un écart très faible entre la valeur de la moyenne des barrières énergétiques et l'énergie d'activation du chemin de diffusion préférentiel. La cérine yttrée correspond par conséquent à l'oxyde pour lequel la plus forte homogénéité des barrières énergétiques a été constatée. Cette caractéristique est en adéquation avec le fait que l'ion yttrium n'induit pas dans la cérine une grande modification de contrainte locale ou macroscopique en raison de son rayon ionique assez proche de celui du réseau hôte. En moyenne, l'énergie d'activation déterminée dans la cérine yttrée est en effet du même ordre de grandeur (0.75 eV) que celle obtenue pour la cérine non stœchiométrique correspondant au même taux de lacunes, *i.e.* $CeO_{1.875}$ (~ 0.8 eV). Cette propriété pourrait par ailleurs expliquer les caractéristiques avantageuses déterminées expérimentalement pour des solutions solides de cérine réalisées à partir d'un cation dopant de taille similaire à celle du cation du réseau hôte (*e.g.*, Y, Gd, Sm). En effet, l'homogénéité des barrières énergétiques doit faciliter la diffusion à l'échelle macroscopique, en particulier lorsque la direction globale de transport est imposée par un champ électrique.

Pour les taux de dopage considérés ($x = 0.25$) et dans les configurations les plus stables (2D et 1D), la cérine dopée au lutétium semble néanmoins constituer globalement – *i.e.* à la fois sur le plan des énergies d'activation et sur celui de la moyenne des barrières énergétiques – un système plus favorable que la cérine yttrée. Du point de vue énergétique, le cas de la cérine dopée au lanthane semble plus complexe à analyser. Il est probable que l'importance statistique des chemins de barrière énergétique très élevée ramène en moyenne les propriétés de cet oxyde – potentiellement meilleur conducteur du point de vue des énergies d'activation – à celles d'un oxyde de type $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$, ou tout au moins à une énergie d'activation macroscopique tenant compte des chemins de barrière énergétique élevée. Par rapport à cette analyse, il est important de noter que les énergies d'activation déterminées expérimentalement semblent être en adéquation avec ces différentes considérations. En effet, les valeurs d'énergie d'activation déterminées par Balazs *et al.* [10] pour un taux de dopage proche ($x = 0.20$) de celui considéré dans cette étude ($x = 0.25$) conduisent à une tendance similaire à celle déterminée théoriquement du point de vue du classement des solutions solides de cérine : $E_a Ce_{0.8}La_{0.20}O_{1.9} = 0.84$ eV ; $E_a Ce_{0.8}Lu_{0.20}O_{1.9} = 1.04$ eV ; $E_a Ce_{0.8}Y_{0.20}O_{1.9} = 1.16$ eV.

La considération de ces divers résultats fournit des informations primordiales sur le plan de la compréhension du phénomène de dopage au sein de la cérine et de son incidence sur le processus de transport atomique. De manière à expliciter les origines physico-chimiques des tendances décrites précédemment, une étude par analyse topologique a été entreprise pour ces différents oxydes dans les configurations 2D, 1D et 0D. Les résultats issus de l'approche topologique ont été complétés par l'examen des cartes de densité d'énergie électrostatique.

Le Tableau 10 rassemble les populations électroniques de l'ion oxygène effectuant le saut atomique et des atomes de terres rares (Ce, La, Lu) ou de métaux de transition (Y) en position de premiers voisins (notés « NN ») et seconds voisins (notés « NNN ») de cet ion à l'état initial et à l'état de point de selle. Sur la base des résultats rassemblés dans ce tableau et conformément à la discussion menée précédemment, les charges atomiques ne semblent pas jouer un rôle prépondérant sur le processus de transport ionique dans la mesure où leur évolution entre l'état initial et l'état de point de selle est relativement faible. On peut toutefois noter que l'oxygène perd généralement un peu de sa densité de charge électronique à l'état de point selle de manière à faciliter son passage par diminution des répulsions électroniques de courte portée. Une exception notable à cette tendance concerne l'oxyde $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$ dans la configuration 2D. En effet, ce cas de figure correspond à la seule augmentation de densité de charge électronique de l'atome d'oxygène au cours de la diffusion. Cette caractéristique surprenante est vraisemblablement due à l'état de faible contrainte engendré par le volume peu élevé des atomes de lutétium (c.f. Tableau 11) situés en position de premiers voisins de l'oxygène dans la configuration de point selle. De même, la plus faible diminution de charge de l'atome d'oxygène mobile correspond à la configuration 1D de l'oxyde $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$, pour laquelle un atome de lutétium est présent à l'état de point selle. Cet atome de lutétium est favorable sur le plan de la contrainte stérique locale et est en outre caractérisé par une importante diminution de volume entre l'EI et l'EPS (c.f. Tableau 11). D'autre part, la diminution de charge de l'oxygène mobile dans l'oxyde $Ce_{0.75}Lu_{0.25}O_{1.875}$ s'accroît fortement en passant de la configuration 1D ($\Delta N/N_{EI\ O} = -0.27\%$) – pour laquelle un atome de lutétium est présent à l'EPS – à la configuration 0D ($\Delta N/N_{EI\ O} = -0.49\%$), caractérisée par l'absence d'atome de lutétium à l'EPS. Ces observations tendent à indiquer que les transferts de charge – bien que de très faible amplitude – peuvent être corrélés aux volumes atomiques constituant la configuration de point selle ainsi qu'à leur évolution au cours de la diffusion.

Configuration	E_a (eV)	Atome	$N_{\text{Bader EI}}$	$N_{\text{Bader EPS}}$	$\Delta N/N_{\text{EI}}$ (%)
2La	0.27	O	9.24991	9.20100	- 0.53
		Ce NN	55.73943	55.73943	0
		Ce NN	55.73942	55.73942	0
		La NNN	54.93304	54.94856	+0.03
		La NNN	54.93315	54.94883	+0.03
2Y	0.81	O	9.29159	9.23595	- 0.60
		Y NN	36.83314	36.83483	+0.005
		Ce NN	55.73097	55.72691	- 0.008
		Y NNN	36.83290	36.86155	+0.08
		Ce NNN	55.73127	55.76419	+0.06
2Lu	0.70	O	9.28971	9.32273	+0.36
		Lu NN	68.87837	68.88478	+0.009
		Lu NN	68.87832	68.88436	+0.009
		Ce NNN	55.73578	55.76649	+0.06
		Ce NNN	55.73568	55.76617	+0.05
1La	0.53	O	9.23051	9.18021	-0.54
		Ce NN	55.74601	55.72772	-0.03
		Ce NN	55.73810	55.71624	-0.04
		La NNN	54.91968	54.89638	-0.04
		La NNN	54.92251	54.94326	+0.04
1Y	0.69	O	9.25010	9.18682	-0.68
		Ce NN	55.73625	55.73252	-0.007
		Ce NN	55.73963	55.71560	-0.04
		Y NNN	36.79335	36.87642	+0.23
		Y NNN	36.83788	36.87104	+0.09
1Lu	0.28	O	9.24362	9.21821	-0.27
		Lu NN	68.88266	68.87866	-0.006
		Ce NN	55.73380	55.73406	+0.0005
		Ce NNN	55.72741	55.77175	+0.08
		Ce NNN	55.74528	55.77935	+0.06
0La	0.81	O	9.20491	9.15281	-0.57
		Ce NN	55.72542	55.72737	+0.003
		Ce NN	55.72540	55.72802	+0.005
		Ce NNN	55.73863	55.77745	+0.07
		Ce NNN	55.73845	55.77778	+0.07
0Y	0.75	O	9.20935	9.15913	-0.55
		Ce NN	55.73355	55.72287	-0.02
		Ce NN	55.73360	55.72287	-0.02
		Ce NNN	55.74571	55.77656	+0.05
		Ce NNN	55.74535	55.77690	+0.06
0Lu	0.79	O	9.20984	9.16440	-0.49
		Ce NN	55.74412	55.72885	-0.02
		Ce NN	55.73671	55.72277	-0.02
		Ce NNN	55.73672	55.77400	+0.07
		Ce NNN	55.74403	55.78534	+0.07

Tableau 10 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Energies d'activation du chemin de diffusion préférentiel (E_a) et populations électroniques totales (N_{Bader}) à l'EI et à l'EPS de l'ion oxygène effectuant le saut atomique et des atomes de terres rares (Ce, La, Lu) ou métaux de transition (Y) situés en position de premiers voisins (notés « NN ») et seconds voisins (notés « NNN ») de cet oxygène (obtenues en utilisant le code Wien2k, hormis les énergies d'activation déterminées à partir du code VASP).

Par ailleurs, on peut noter que la charge de l'ion dopant suit l'ordre décroissant suivant : Y ($\sim +2.17-2.21$) > Lu ($\sim +2.12$) > La ($\sim +2.07-2.08$). Ces caractéristiques peuvent avoir une incidence sur la contribution des effets d'attraction électrostatique aux barrières énergétiques. En effet, compte tenu de ces charges atomiques, l'ion yttrium semble préférable du point de vue de l'abaissement de la densité d'énergie électrostatique positive générée à l'état de point selle. D'autre part, ces différents cations dopants sont moins favorables sur ce plan que les ions cérium de charge plus élevée ($\sim +2.27-2.28$). Ces deux aspects sont susceptibles d'influencer la sélection du chemin de diffusion préférentiel.

Le Tableau 11 rassemble les principaux résultats permettant d'analyser l'influence de la contrainte locale au niveau des divers chemins de diffusion préférentiels pour les composés considérés. L'examen de ce tableau conduit à une première observation concernant les effets stériques, reliée à la nature des chemins de diffusion préférentiels : la taille des dopants exerce une forte influence au niveau de la contrainte locale générée à l'état de point selle. Dans la configuration 2D, on peut noter que le chemin de diffusion préférentiel de $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ n'implique aucun atome de lanthane, en raison de la forte contrainte locale que ces atomes engendreraient ($V_{\text{moy La EPS}} = 21.62 \text{ \AA}^3$). En effet, le chemin de diffusion pour lequel l'état de point de selle inclut les deux atomes de lanthane (chemin 1) est caractérisé par une barrière énergétique très élevée ($\Delta E = 1.97 \text{ eV}$) comparativement à celle du chemin de diffusion préférentiel n'impliquant aucun atome de lanthane ($E_a = 0.27 \text{ eV}$). Le chemin 1 dans l'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ conduit à des répulsions de courte portée très importantes ainsi qu'à une très grande déformation de l'oxygène mobile qui le force à subir – dans la partie correspondant à son expansion le long de la direction perpendiculaire à l'axe M-M – l'influence électrostatique défavorable des autres oxygènes. Le chemin préférentiel (chemin 2) est largement plus favorable du point de vue de la taille moyenne des atomes premiers voisins de l'oxygène à l'EPS ($V_{\text{moy Ce EPS}} = 17.27 \text{ \AA}^3$). En outre, compte tenu de l'analyse des charges atomiques, ce chemin est également favorisé d'un point de vue électrostatique par rapport au chemin 1. Pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ considéré dans la configuration 2D, un atome d'yttrium moins gros qu'un atome de lanthane intervient dans l'EPS. Enfin, dans cette même configuration, le chemin de diffusion préférentiel de $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ fait intervenir deux atomes de lutétium qui sont nettement plus favorables d'un point de vue stérique ($V_{\text{moy Lu EPS}} = 13.11 \text{ \AA}^3$) que les atomes de cérium. De même, pour la configuration 1D, dans laquelle seul un ion dopant peut éventuellement intervenir à l'EPS, le chemin de diffusion préférentiel de $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ correspond à nouveau au chemin de diffusion impliquant l'ion lutétium. Il en résulte un abaissement significatif de la barrière d'énergie d'activation comparativement aux autres chemins possibles ($E_a = 0.67 \text{ eV}$, 0.89 eV et 0.86 eV pour les chemins 1, 2 et 5, respectivement). Ainsi, pour les cations de taille modeste à faible, les effets stériques sont prédominants du point de vue de la sélection des chemins de diffusion préférentiels. Ils exercent sur ce plan une influence supérieure aux effets électrostatiques qui privilégieraient, à l'inverse, des chemins de diffusion ne faisant pas intervenir de cation dopant dans la configuration de point selle dans la mesure où ceux-ci défavorisent le passage à l'état de point selle comparativement aux cations du réseau hôte (c.f. discussion précédente).

Configuration	E_a (eV)	Atome	d_{M-O} (Å)	V_{EI} (Å ³)	V_{EPS} (Å ³)	$\Delta V/V_{EI}$ (%)
2La	0.27	O		14.34	16.00	+11.6
		Ce _a	2.168	17.61	17.27	-1.9
		Ce _b	2.168	17.61	17.27	-1.9
2Y	0.81	O		13.50	15.10	+11.9
		Y	2.138	14.68	13.05	-11.1
		Ce	2.040	17.90	17.81	-0.5
2Lu	0.70	O		14.94	16.09	+7.7
		Lu _a	2.059	14.02	13.12	-6.4
		Lu _b	2.059	14.02	13.11	-6.5
1La	0.53	O		14.36	15.16	+5.6
		Ce _a	2.125	17.89	17.30	-3.3
		Ce _b	2.183	17.61	17.49	-0.7
1Y	0.69	O		14.66	16.76	+14.3
		Ce _a	2.096	18.09	17.40	-3.8
		Ce _b	2.096	18.04	17.09	-5.3
1Lu	0.28	O		12.92	14.48	+12.1
		Lu	2.064	13.84	12.65	-8.6
		Ce	2.108	17.90	17.84	-0.4
0La	0.81	O		13.62	15.18	+11.5
		Ce _a	2.104	18.98	17.83	-6.1
		Ce _b	2.104	18.98	17.85	-6.0
0Y	0.75	O		13.84	15.17	+9.6
		Ce _a	2.117	18.91	17.56	-7.1
		Ce _b	2.117	18.91	17.56	-7.1
0Lu	0.79	O		12.78	14.21	+11.2
		Ce _a	2.122	17.98	17.81	-0.9
		Ce _b	2.109	18.55	16.49	-11.1

Tableau 11 : Ce_{0.75}D_{0.25}O_{1.875} : Energies d'activation du chemin de diffusion préférentiel (E_a), distances oxygène-terre rare, *i.e.* Ce, Lu ou La (ou distance oxygène-métal de transition, *i.e.* Y) dans la configuration « dumbbell » de l'EPS (d_{M-O}), et évolution des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{EI}$) (Calculées en utilisant le code Wien2k, hormis les énergies d'activation déterminées à partir du code VASP). (N.B.: Les indices a et b sont utilisés pour différencier deux atomes de même nature situés en site premier voisin de l'O à l'EPS).

Au-delà de leur incidence sur la sélection des chemins de diffusion préférentiels, les effets d'ordre stérique permettent également de rendre compte de certaines tendances caractérisant les énergies d'activation des chemins de diffusion préférentiels. Pour l'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, considéré dans la configuration 2D, la taille moyenne des atomes premiers voisins de l'oxygène à l'EPS est très faible ($V_{\text{moy Lu EPS}} = 13.11 \text{ \AA}^3$). Le passage de l'atome d'oxygène au point col est ainsi fortement facilité par abaissement de l'état de contrainte. Pour les chemins de diffusion faisant intervenir des atomes de cérium, une barrière énergétique plus élevée est en effet systématiquement relevée ($\langle \Delta E \rangle_{\text{barr } \neq \text{chem. préf.}} = 0.92 \text{ eV}$). Dans le cas du composé $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ considéré dans la même configuration, l'énergie d'activation du chemin de diffusion est légèrement plus élevée ($E_a \text{ Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875} = 0.70 \text{ eV}$; $E_a \text{ Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875} = 0.81 \text{ eV}$). Cette caractéristique peut être reliée à la taille moyenne des ions situés en position de premiers voisins de l'ion oxygène effectuant le saut atomique. Celle-ci est en effet plus forte dans la cériine yttrée ($V_{\text{moy Y,Ce EPS}} = 15.43 \text{ \AA}^3$) par rapport à celle caractérisant $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ ($V_{\text{moy Lu EPS}} = 13.11 \text{ \AA}^3$). Cet effet génère ainsi un état de contrainte locale plus élevé dans le cas du système $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (Figure 13), qui induit – malgré la compensation totale de l'augmentation de la taille de l'ion oxygène par la diminution de volume de l'ion yttrium – une barrière d'activation plus importante. Dans la configuration 1D, la cériine dopée au lutétium est à nouveau caractérisée par une énergie d'activation nettement plus basse comparativement à celle de la cériine yttrée ($E_a \text{ Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875} = 0.28 \text{ eV}$; $E_a \text{ Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875} = 0.69 \text{ eV}$). Cet écart résulte à la fois de la différence de compensation de l'accroissement de volume de l'ion oxygène à l'EPS et de la différence de taille moyenne des atomes premiers voisins de l'oxygène durant le processus de diffusion. Pour ces deux composantes, les tendances sont en effet plus avantageuses dans le cas de la cériine dopée au lutétium par rapport à celles caractérisant la cériine yttrée. En outre, dans l'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, le volume atomique de l'oxygène mobile à l'EPS est nettement inférieur ($V_{\text{O EPS}} = 14.48 \text{ \AA}^3$) à celui relevé pour la cériine yttrée ($V_{\text{O EPS}} = 16.76 \text{ \AA}^3$). Ces différents facteurs génèrent effectivement un état de contrainte plus élevé dans $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ comparativement à $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans la mesure où la distance $d_{\text{M-O}}$ à l'EPS est similaire pour les deux catégories de cériine dopée. Par ailleurs, dans la configuration 0D, on peut noter que des énergies du même ordre de grandeur sont relevées dans les trois cas de dopage, correspondant à des volumes moyens à l'EPS et à des phénomènes de compensation de l'évolution du volume de l'oxygène similaires. Toutefois, l'énergie d'activation la plus basse ne correspond pas à la situation pour laquelle la moyenne des volumes des atomes constituant la configuration de point selle est la plus faible (cas 0Lu) mais en revanche au cas où la diminution du volume des atomes premiers voisins de l'oxygène à l'EPS dépasse très distinctement son accroissement de volume (cas 0Y). Au-delà des volumes atomiques en eux-mêmes, leur évolution entre l'état initial et l'état de point selle semble ainsi constituer l'un des paramètres clés sur le plan des effets stériques à l'échelle locale. Du point de vue de la contrainte stérique locale, il existe donc deux paramètres principaux qu'il convient de considérer conjointement :

- (i) l'évolution entre l'EI et l'EPS du volume de l'atome effectuant le saut et des deux autres atomes constituant l'état de point de selle ;
- (ii) la valeur moyenne du volume des atomes constituant la configuration de point selle.

D'autre part, la distance interatomique $d_{\text{M-O}}$ à l'EPS doit également être considérée. En particulier, pour la cériine dopée au lanthane, l'accroissement progressif de l'énergie d'activation du chemin de diffusion préférentiel en passant de la configuration 2D à la configuration 0D semble être relié à la diminution de la distance $d_{\text{M-O}}$ à l'EPS étant donné que le volume moyen des atomes en configuration de point selle ne varie pas sensiblement entre ces configurations.

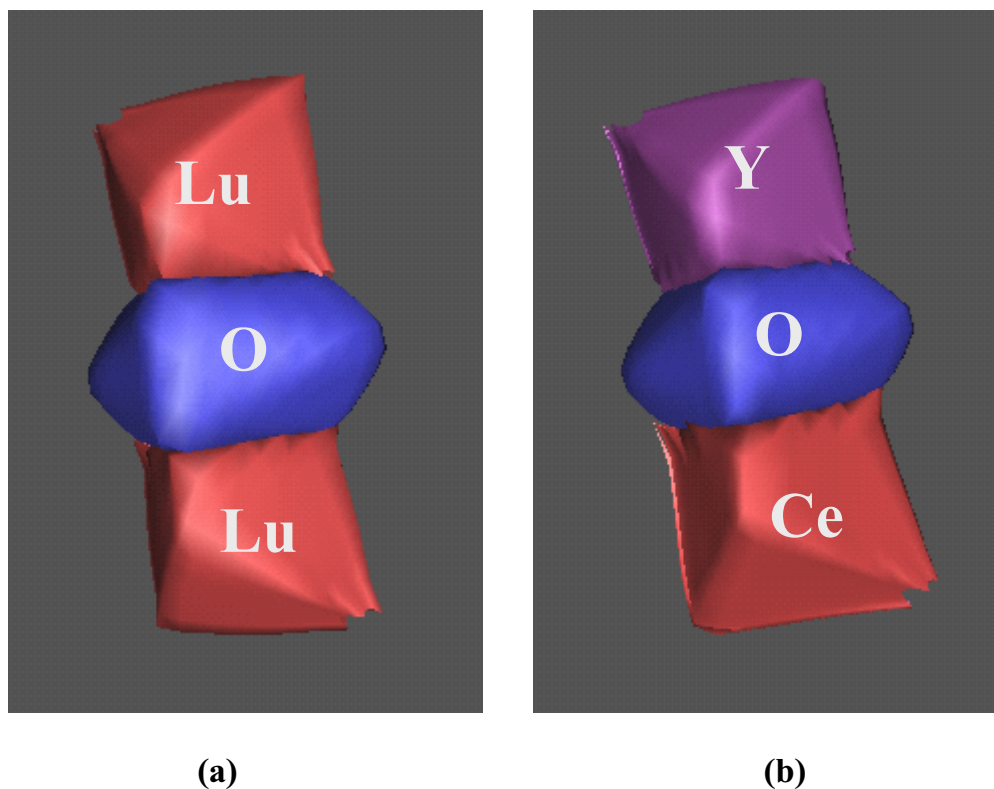


Figure 13 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Enveloppes atomiques obtenues à partir de l'approche « Atoms in Molecules » dans la configuration 2D pour le chemin de diffusion préférentiel (calculs menés en utilisant le code Wien2k); atomes d'oxygène et de terre rare premiers voisins à l'EPS :

(a) pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (b) pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$.

Si certaines tendances des effets stériques peuvent être corrélées directement aux énergies d'activation des chemins de diffusion préférentiels, d'autres en revanche ne semblent pas présenter de lien direct avec la valeur de l'énergie d'activation du chemin de diffusion préférentiel. En particulier, la confrontation des cas 2D pour $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ est très difficilement explicable sur la base des caractéristiques d'ordre stérique. L'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ est en effet caractérisé par un volume atomique moyen des atomes environnant l'oxygène à l'EPS relativement plus élevé que celui relevé pour la cériine dopée au lutétium. En outre, ces atomes présentent une inaptitude à diminuer leur taille au cours du saut atomique alors que la diminution de volume des atomes premiers voisins est supérieure à l'augmentation de volume de l'ion oxygène dans le cas de la cériine dopée au lutétium. Ces caractéristiques doivent donner lieu à un état de contrainte plus fort dans $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ comparativement à $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Le décalage important entre les composés $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ du point de vue de l'état de contrainte caractérisant l'atome d'oxygène mobile pour la configuration 2D a effectivement été mis en évidence par la visualisation des enveloppes atomiques (Figure 14). L'ensemble de ces considérations souligne l'impossibilité d'explicitier l'écart énergétique important entre ces deux oxydes sur la base de l'analyse des effets stériques pour la configuration 2D. Une explication à ce phénomène peut en revanche être avancée à partir de l'examen des cartes de densité d'énergie électrostatique (Figure 15). Si l'on considère l'échelle de la densité d'énergie électrostatique, on peut noter que les valeurs au voisinage de l'oxygène mobile sont globalement plus élevées dans le cas de l'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$

comparativement à celles caractérisant l'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Ce résultat est en accord avec le raisonnement conduit précédemment concernant les effets de charge atomique. Les ions cérium sont favorables à un abaissement de la densité d'énergie électrostatique positive à proximité de l'oxygène mobile dans la mesure où ils sont plus fortement chargés que les ions lutétium. L'écart de densité d'énergie électrostatique est par ailleurs beaucoup plus marqué dans le plan parallèle à $[010]$ représenté sur la Figure 16.

D'autres éléments d'information peuvent également être relevés à partir de l'examen de ces différentes cartes de densité d'énergie électrostatique. On peut noter en particulier que les valeurs positives plus faibles obtenues systématiquement dans le cas de la cériine yttrée comparativement à celles caractérisant les autres oxydes sont conformes à la charge plus élevée relevée pour l'ion yttrium. Par ailleurs, la diminution de la densité d'énergie électrostatique relevée pour l'ensemble des composés (et en particulier pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$) en passant de la configuration 2D à la configuration 0D traduit l'influence négative des dopants – comparativement aux cations du réseau hôte – sur le plan de l'abaissement de la densité d'énergie électrostatique dans l'état de forte contrainte du point col.

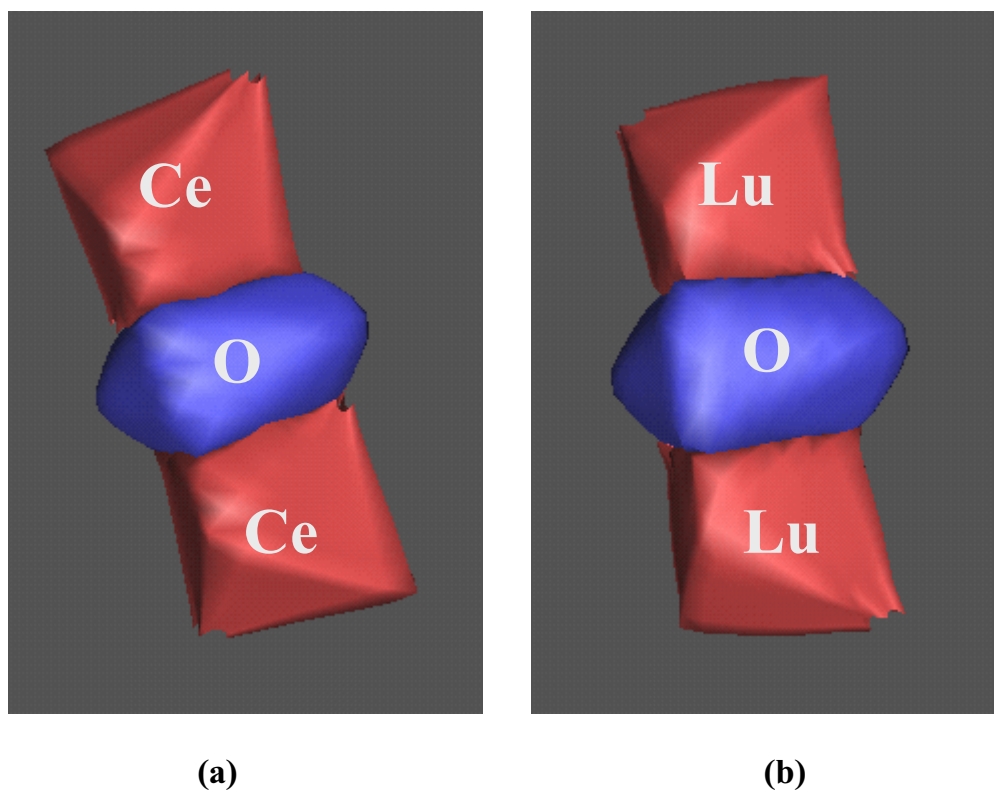


Figure 14 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Enveloppes atomiques obtenues à partir de l'approche « Atoms in Molecules » dans la configuration 2D pour le chemin de diffusion préférentiel (calculs menés en utilisant le code Wien2k); atomes d'oxygène et de terre rare premiers voisins à l'EPS :
(a) pour $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (b) pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$.

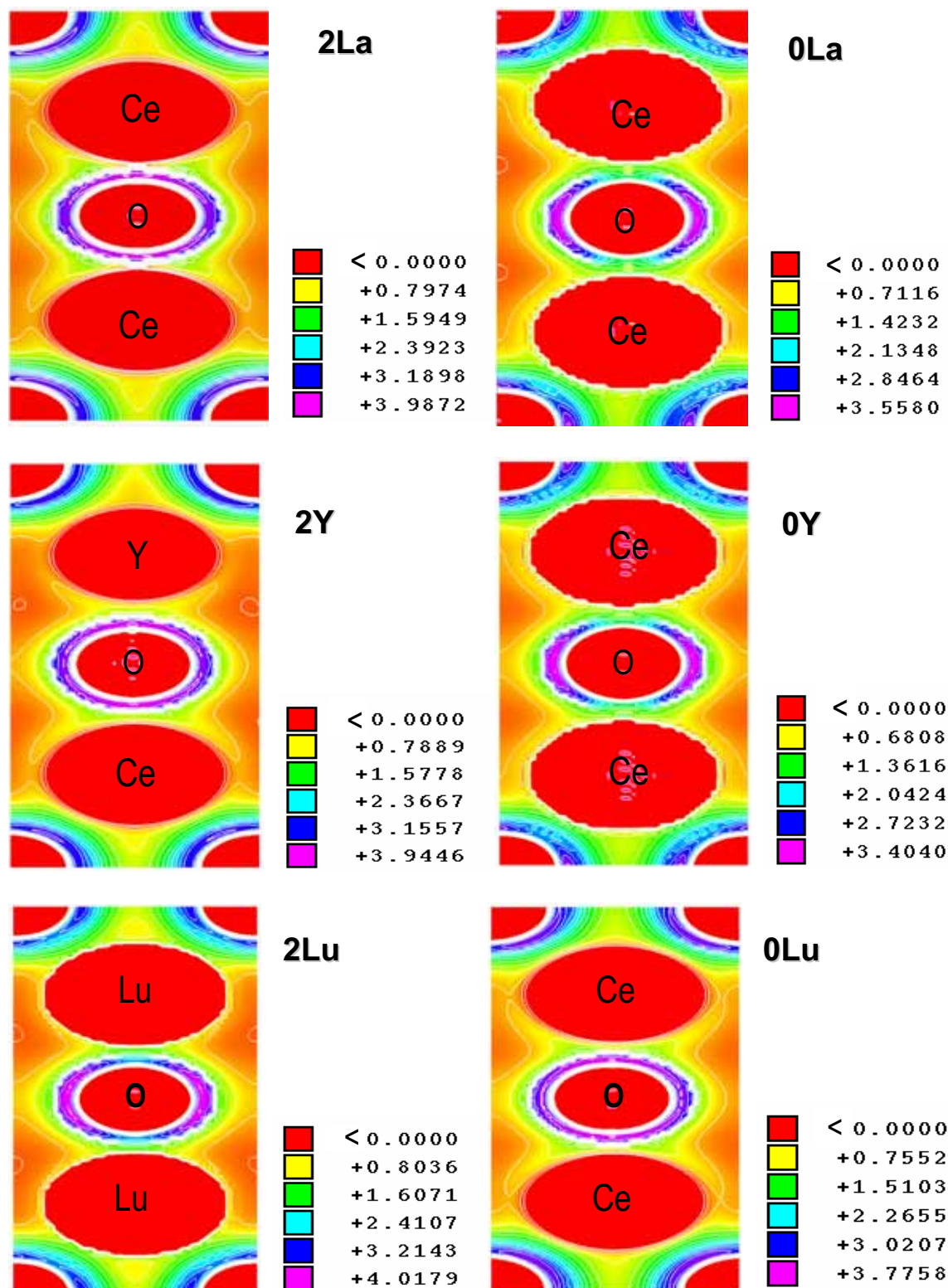


Figure 15 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Cartes de densité d'énergie électrostatique à l'EPS pour le chemin de diffusion préférentiel ; haut : $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D et 0D, respectivement, de gauche à droite ; milieu : $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D et 0D, respectivement, de gauche à droite ; bas : $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D et 0D, respectivement, de gauche à droite (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

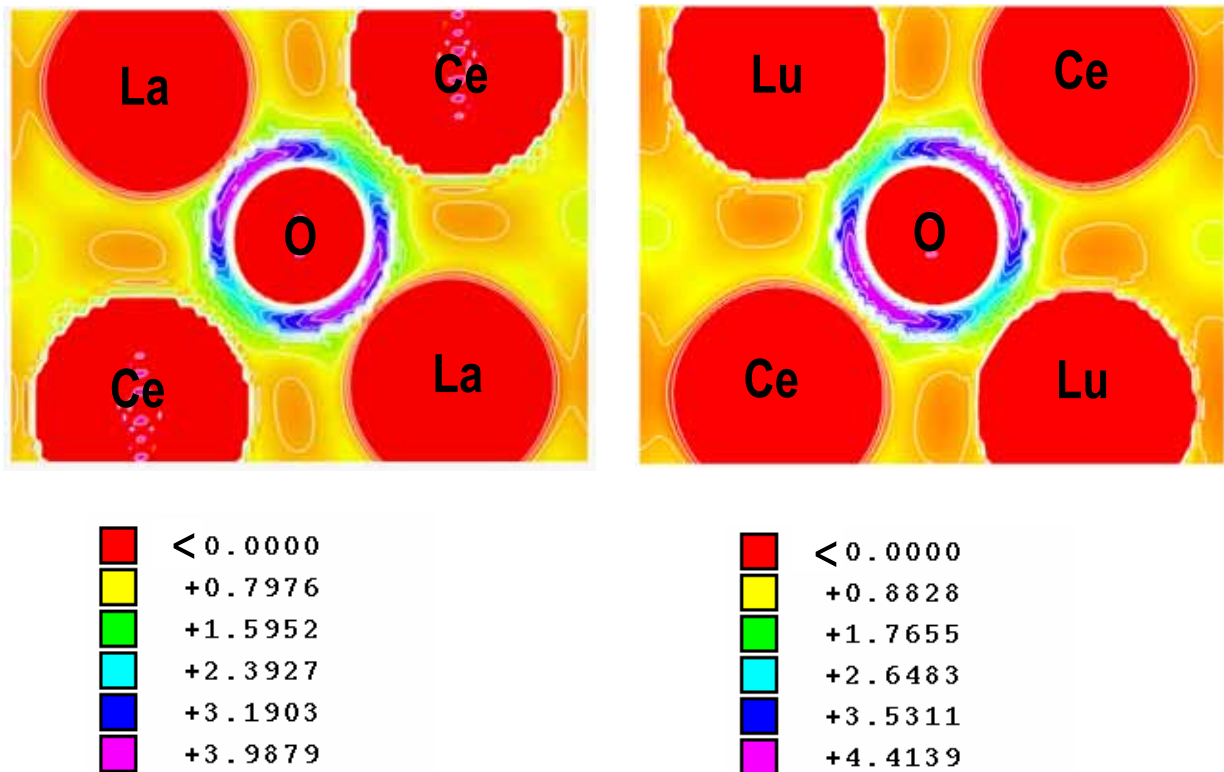


Figure 16 : $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Cartes de densité d'énergie électrostatique à l'EPS dans la configuration 2D et pour le chemin de diffusion préférentiel, gauche : $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$; droite : $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

Cette étude de trois systèmes de solutions solides de cérine ($\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$) a tout d'abord permis de montrer que la configuration la plus stable correspond à la configuration 2D (entités trimères $\{2\text{D}_M' - \text{V}_O^{\cdot\cdot}\}^x$). D'autre part, la différence d'énergie entre les configurations 2D et 1D (ou 1D et 0D) est plus élevée à mesure que la taille du dopant décroît. Ce phénomène souligne les effets de compétition entre l'influence électrostatique et la préférence des cations de taille importante pour des sites larges de coordinence supérieure à [VII]. Pour les dopants de petite taille, les associations de défauts de type $\{2\text{D}_M' - \text{V}_O^{\cdot\cdot}\}^x$ sont à l'inverse favorables d'un point de vue stérique dans la mesure où elles permettent de stabiliser deux cations dans des sites de coordinence [VII]. Ce travail a également mis en évidence la nécessité de considérer l'ensemble des chemins de diffusion possibles de manière à identifier la nature du chemin préférentiel et la valeur de l'énergie d'activation correspondante. La cérine dopée au lanthane semble constituer le système le plus favorable sur le plan de l'énergie d'activation pour le chemin optimal mais conduit, à l'inverse, à des barrières très élevées pour les autres chemins de diffusion. L'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ est caractérisé par une énergie d'activation plus élevée mais ne présente pas une anisotropie aussi élevée du point de vue énergétique entre les divers chemins de diffusion. Les effets stériques influencent fortement la sélection du chemin de diffusion préférentiel et permettent de rendre compte des énergies d'activation associées à ces chemins pour les systèmes $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Cependant, d'autres effets, notamment d'ordre électrostatique, peuvent également intervenir. Ils explicitent en particulier la différence d'énergie d'activation entre les systèmes $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ considérés dans la configuration la plus stable. Par ailleurs, l'examen des cartes de densité d'énergie électrostatique démontre clairement que les cations du réseau hôte, plus fortement chargés que les cations dopants, sont plus favorables que

ces derniers du point de vue de l'abaissement de la densité d'énergie électrostatique positive générée à l'état de point selle. Cette observation pourrait signifier qu'un dopage par des ions trivalents est préférable à un dopage réalisé à partir de cations divalents (pour des dopants de tailles similaires).

II.3 – Comparaison cériine non stœchiométrique – thorine non stœchiométrique

La confrontation des propriétés de diffusion de la cériine et de la thorine non-stœchiométriques ($\text{ThO}_{1.875}$ et $\text{CeO}_{1.875}$) revêt un caractère relativement important dans la mesure où elle doit permettre de donner accès à l'origine physico-chimique intrinsèque de l'écart de conductivité ionique entre ces deux catégories de matériaux. La comparaison de la cériine et de la thorine yttriées autorisera ensuite une évaluation de l'écart d'influence d'un même dopant sur les propriétés de transport et sur l'association de défauts au sein de ces deux structures.

	a (Å)	E_a (eV)	$d_{\text{M-O}} \text{ EPS}$ (Å)
$\text{ThO}_{1.875}$	5.592	1.44	2.132
$\text{CeO}_{1.875}$	5.411	0.82	2.113

Tableau 12 : $\text{ThO}_{1.875}$ et $\text{CeO}_{1.875}$: Paramètres de maille, énergies d'activation et distances oxygène-terre rare dans la configuration « dumbbell » de l'EPS ($d_{\text{M-O}}$) (calculés en utilisant le code VASP).

Les données rassemblées dans le Tableau 12 permettent de constater que la diffusion dans la thorine non-stœchiométrique est nettement défavorisée vis-à-vis de la cériine non-stœchiométrique. Ce résultat permet d'avancer que les différences de conductivité ionique entre la cériine et la thorine yttriées notamment, ne proviennent pas exclusivement d'une plus forte inadéquation de taille entre le cation du réseau hôte et le cation dopant. Il existe manifestement des différences de propriétés intrinsèques entre la cériine et la thorine qui sont défavorables pour cette dernière au plan de la diffusion. Ces effets auront nécessairement une incidence sur la diffusion dans les solutions solides de thorine, en particulier pour les taux de dopants peu élevés.

L'analyse topologique et la considération des cartes de densité d'énergie électrostatique concernant la thorine non-stœchiométrique doivent permettre de rendre compte des effets stériques, de charge ou de liaison chimique qui sont à l'origine de cette forte différence d'énergie d'activation relevée entre la cériine et la thorine non-stœchiométriques. Sur le plan stérique, il semble que le problème de la thorine soit « équivalent » à celui du dopage au lanthane dans la cériine pour les chemins ne correspondant pas au chemin de diffusion préférentiel : l'ion Th^{4+} de taille importante permet d'obtenir un réseau fluorine caractérisé par un paramètre de maille élevé mais, dans la mesure où les effets de contrainte locale prédominent en général sur le plan de la diffusion, la thorine se trouve nettement défavorisée

comparativement à la cérine. Les résultats de l'analyse topologique, présentés ci-dessous (Tableau 13), semblent en effet suggérer que le volume atomique de l'ion thorium dans la thorine non-stœchiométrique est nettement supérieur à celui de l'ion cérium dans la cérine réduite, conformément aux tendances des rayons ioniques.

Composé	E_a (eV)	Atome	d_{M-O} (Å)	V_{EI} (Å ³)	V_{EPS} (Å ³)	$\Delta V/V_{EI}$ (%)
ThO _{1.875}	1.44	O		13.15	14.79	+12.5
		Th _a	2.132	23.69	20.70	-12.6
		Th _b	2.132	23.70	20.70	-12.7
CeO _{1.875}	0.82	O		14.10	15.55	+10.3
		Ce _a	2.113	19.17	17.89	-6.7
		Ce _b	2.113	19.17	17.89	-6.7

Tableau 13 : ThO_{1.875} et CeO_{1.875}: Energies d'activation (E_a), distances oxygène-terre rare à l'EPS (d_{M-O}), volumes atomiques (V) à l'état initial et à l'état de point selle, et évolution des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{EI}$) pour les atomes constituant la configuration en « haltère » à l'EPS (calculs menés en utilisant le code Wien2k, hormis les énergies d'activation déterminées à partir du code VASP).

L'analyse topologique de la densité électronique basée sur l'approche AIM effectuée pour ThO_{1.875} démontre tout d'abord que les atomes de thorium sont caractérisés par un volume atomique nettement supérieur ($V_{moy\ Th\ EPS} \sim 20.7 \text{ \AA}^3$) à celui des atomes de cérium ($V_{moy\ Ce\ EPS} \sim 17.9 \text{ \AA}^3$) (Tableau 13). Ce résultat est effectivement en accord avec l'évolution des rayons ioniques [9] et il confirme la validité de cette approche pour rendre compte des effets stériques locaux. Le volume atomique très important des ions thorium induit un état de forte contrainte dans la configuration de point selle (Figure 17). Cet effet conduit à une importante expansion de l'oxygène le long de la direction perpendiculaire à l'axe thorium-thorium. L'expansion rencontrée dans le cas de ThO_{1.875} est environ 18% plus élevée que celle caractérisant CeO_{1.875}. Cet accroissement volumique est largement compensé par une très forte diminution du volume associé aux atomes de thorium constituant la configuration de point selle. La valeur correspondant à cette évolution atteint, en effet, par sommation sur les deux atomes premiers voisins, le double de la valeur caractérisant l'évolution du volume atomique de l'oxygène. Toutefois, cette tendance ne parvient pas à favoriser la diffusion dans la mesure où l'état de contrainte demeure relativement fort. En effet, malgré cette contraction volumique au cours de la diffusion, le volume des atomes de thorium à l'état de point selle est supérieur de ~16% à celui des atomes de cérium alors que la distance interatomique à l'état de point selle n'est supérieure à celle de la cérine réduite que de ~1%. Les cartes de densité d'énergie électrostatique (Figure 18) confirment cet état de forte contrainte à l'état de point selle dans la mesure où la densité d'énergie électrostatique positive environnant l'oxygène mobile dans le cas de ThO_{1.875} est très nettement supérieure (de ~60%) à celle de CeO_{1.875}. Cette très forte répulsion interélectronique à l'état de point selle possède également une incidence sur les transferts de charge. On peut noter en effet qu'il existe une très nette différence entre les transferts de charge relevés pour CeO_{1.875} (Tableau 4) et pour ThO_{1.875} (Tableau 14). La perte d'électrons de l'atome d'oxygène au point de selle est inférieure à celle caractérisant CeO_{1.875}. En revanche, les ions thorium sont caractérisés par des transferts de charge (Th NN → Th

NNN) visant à atténuer la très forte répulsion interélectronique caractérisant le passage de l'oxygène à l'EPS (Figure 18).

Composé	E_a (eV)	Atome	$N_{\text{Bader EI}}$	$N_{\text{Bader EPS}}$	ΔN	$\Delta N/N_{\text{EI}}$ (%)
ThO _{1.875}	1.44	O	9.37467	9.35451	- 0.02016	- 0.22
		Th NN	87.58734	87.41063	- 0.17671	- 0.202
		Th NN	87.58754	87.41060	- 0.17694	- 0.202
		Th NNN	87.59377	87.75832	+ 0.16455	+ 0.188
		Th NNN	87.59333	87.75887	+ 0.16554	+ 0.189

Tableau 14 : ThO_{1.875}: Energie d'activation (E_a) et populations électroniques totales (N_{Bader}) à l'EI et à l'EPS de l'ion oxygène effectuant le saut atomique et des atomes de thorium premiers voisins (notés « NN ») et seconds voisins (notés « NNN ») de cet oxygène (calculs menés en utilisant le code Wien2k, hormis l'énergie d'activation déterminée à partir du code VASP).

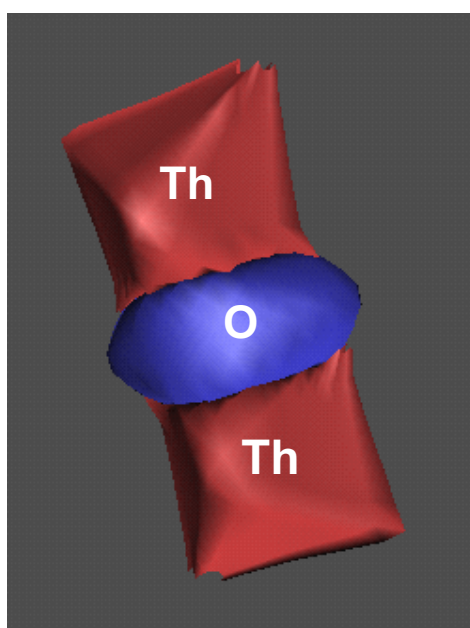


Figure 17 : ThO_{1.875} : Enveloppes atomiques obtenues à partir de l'approche « Atoms in Molecules » ; atomes d'oxygène et de terre rare premiers voisins à l'EPS (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

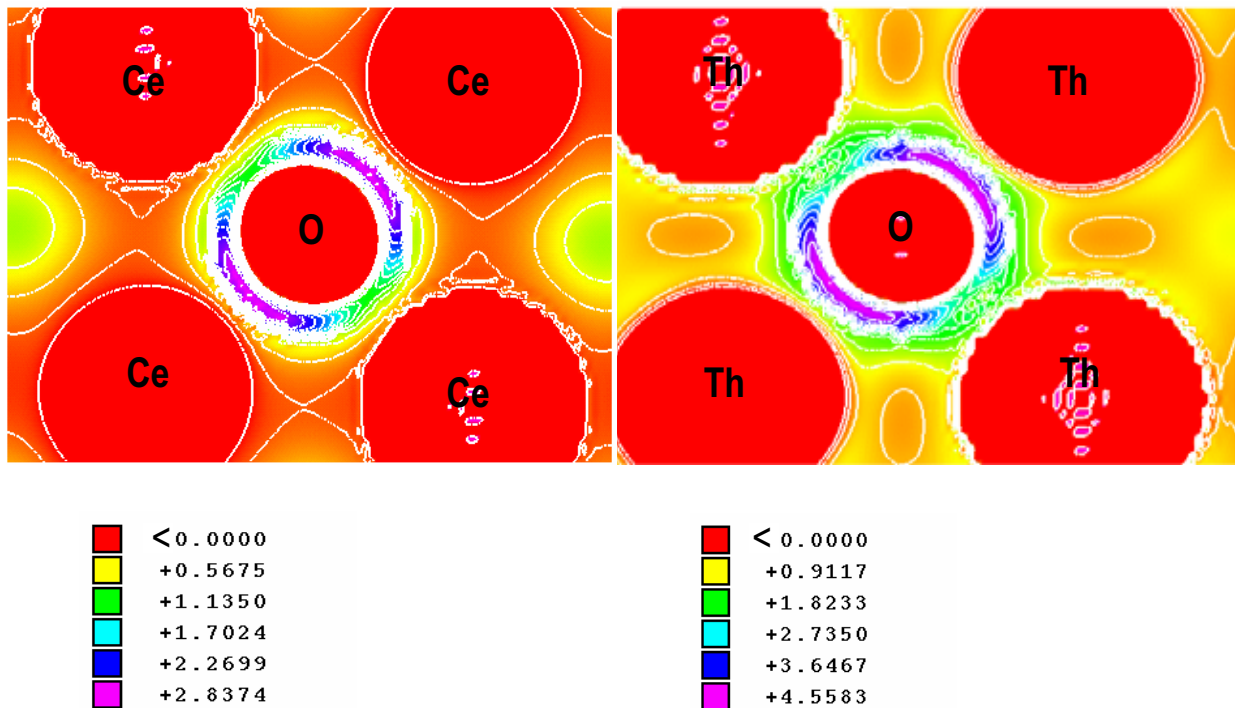


Figure 18 : $\text{ThO}_{1.875}$ et $\text{CeO}_{1.875}$: Cartes de densité d'énergie électrostatique à l'EPS, gauche : $\text{CeO}_{1.875}$; droite : $\text{ThO}_{1.875}$ (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

II.4 – Comparaison cérine yttrée, $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ – thorine yttrée, $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$

Les données relatives aux énergies de l'état initial de $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ ($a = 5.548 \text{ \AA}$) dans les configurations 2D, 1D et 0D sont présentées dans le Tableau 15 dans lequel sont également reportées les données correspondantes pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. De même que pour la cérine dopée à partir de La, Lu ou Y, la thorine yttrée au taux de dopage $x = 0.25$ suit la tendance de stabilité : $2D > 1D > 0D$. Comparativement à la cérine dopée à l'yttrium, la thorine basée sur le même dopage, est caractérisée cependant par une stabilité deux fois plus importante de la configuration 2D vis-à-vis de la configuration 1D. Ce même rapport est également observé pour la stabilité relative des configurations 1D et 0D. Cet effet peut être corrélé à la taille relative du cation hôte et du cation dopant qui est différente dans le cas de la thorine comparativement à celle caractérisant la cérine ($r_{[\text{VIII}] \text{Th}^{4+}} = 1.05 \text{ \AA}$; $r_{[\text{VIII}] \text{Ce}^{4+}} = 0.97 \text{ \AA}$ [9]). Dans la cérine, les cations Y^{3+} possèdent une taille assez proche de celle du cation hôte et ne privilégient pas autant le positionnement en premier voisin de la lacune. Dans la thorine, la taille moyenne des cations dopants devient « faible » comparativement à celle des cations hôtes et les sites de ces derniers en coordination [VIII] constituent un environnement spatial moins favorable que celui, plus petit, apporté par la coordination [VII]. Ainsi, les associations de défauts de type $\{2\text{Y}_M' - \text{V}_O''\}^x$ sont encore plus favorisées dans la thorine yttrée qu'elles ne le sont dans la cérine yttrée.

Les énergies d'activation du chemin préférentiel ainsi que la moyenne des divers chemins de diffusion possibles relevées pour $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D, 1D et 0D ont été rassemblées dans le Tableau 16. La confrontation de ces données aux résultats correspondants pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ indique que l'énergie d'activation de la thorine dopée à l'yttrium est plus favorable dans la configuration 2D mais est en revanche plus pénalisante dans les configurations 1D et 0D par rapport à la cériine yttriée. Une tendance similaire est obtenue pour la moyenne des énergies d'activation. L'écart des barrières énergétiques est cependant peu important entre les deux systèmes. Ces résultats semblent ainsi indiquer que le dopage de la thorine par l'ion yttrium conduit – pour le taux de dopant envisagé au cours de cette étude – à un rapprochement des performances de la thorine et de la cériine. Il est probable que l'ion yttrium de taille moyenne favorise la diffusion sur le plan des effets stériques dans la thorine yttriée comparativement au cas de la thorine non stœchiométrique. L'analyse topologique et l'examen des cartes de densité d'énergie électrostatique entrepris pour l'oxyde $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ doivent permettre d'identifier explicitement la nature des effets contribuant à abaisser l'énergie d'activation dans ce système comparativement au système non dopé.

Système		Energie EI (eV)	$\Delta E_{ 2D-1D }$ (eV)	$\Delta E_{ 1D-0D }$ (eV)
$\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	-219.602	0.29	0.50
	1D	-219.308		
	0D	-218.812		
$\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	-203.146	0.14	0.29
	1D	-203.005		
	0D	-202.711		

Tableau 15 : $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Energie de l'état initial relaxé dans les configurations 2D, 1D et 0D ; Différence énergétique entre les configurations 2D et 1D, $\Delta E_{|2D-1D|}$, et entre les configurations 1D et 0D, $\Delta E_{|1D-0D|}$ (obtenues à partir du code VASP).

Système	Chem. préf.	E_a chem. préf. (eV)	$\langle \Delta E \rangle$ (eV)
$\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	5	0.76
	1D	1 \equiv 6	0.81
	0D	1 \equiv 5	0.88
$\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$	2D	5	0.81
	1D	2	0.69
	0D	1 \equiv 5	0.75

Tableau 16 : $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Chemin de diffusion préférentiel, énergie d'activation (*i.e.* barrière d'énergie du chemin de diffusion préférentiel), et moyenne des différentes barrières énergétiques (incluant l'énergie d'activation du chemin de diffusion préférentiel) pour les configurations 2D, 1D et 0D (obtenues à partir du code VASP).

Les évolutions des volumes atomiques relevées pour $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D, 1D et 0D ont été rassemblées dans le Tableau 17.

L'examen de ces données permet de constater que les effets stériques sont nettement plus favorables dans le cas de la thorine yttrée comparativement au cas de la thorine non stœchiométrique : les évolutions entre l'EI et l'EPS des divers volumes atomiques sont nettement moins marquées. Pour les configurations 2D et 1D, cette tendance résulte notamment de l'implication d'un atome d'yttrium nettement moins volumineux dans la configuration de point selle. Les différences d'énergie d'activation entre les trois catégories de configuration (2D, 1D et 0D) sont très distinctement corrélées aux caractéristiques stériques locales. En effet, l'ordre croissant des énergies d'activation obtenu pour les configurations 2D (0.76 eV), 1D (0.81 eV) et 0D (0.88 eV) peut être relié à un accroissement de la contrainte stérique locale à l'EPS, résultant de l'augmentation de volume moyen (**2D** : $V_{\text{moy Th,Y EPS}} = 16.76 \text{ \AA}^3$; **1D** : $V_{\text{moy Th,Y EPS}} = 17.20 \text{ \AA}^3$; **0D** : $V_{\text{moy Th EPS}} = 20.33 \text{ \AA}^3$) et de la diminution de compensation de l'expansion volumique de l'oxygène à l'EPS par la diminution de volume des atomes d'yttrium et/ou de thorium qui l'entourent dans cette position transitoire (**2D** : $\Delta V/V_{\text{EI O}} = +9.6\%$ / $\Delta V/V_{\text{EI M+M'}} = -14.7\%$; **1D** : $\Delta V/V_{\text{EI O}} = +7.4\%$ / $\Delta V/V_{\text{EI M+M'}} = -12.4\%$; **0D** : $\Delta V/V_{\text{EI O}} = +10.1\%$ / $\Delta V/V_{\text{EI M+M'}} = -12.9\%$).

Configuration	E_a (eV)	Atome	d_{M-O} (Å)	V_{EI} (Å ³)	V_{EPS} (Å ³)	$\Delta V/V_{EI}$ (%)
Th 2Y	0.76	O		14.30	15.67	+9.6
		Y	2.138	15.12	13.57	-10.3
		Th	2.140	20.87	19.96	-4.4
Th 1Y	0.81	O		15.64	16.80	+7.4
		Y	2.152	15.05	14.08	-6.4
		Th	2.161	21.62	20.32	-6.0
Th 0Y	0.88	O		14.61	16.09	+10.1
		Th _a	2.200	21.73	20.33	-6.4
		Th _b	2.200	21.74	20.33	-6.5
Ce 2Y	0.81	O		13.50	15.10	+11.9
		Y	2.138	14.68	13.05	-11.1
		Ce	2.040	17.90	17.81	-0.5
Ce 1Y	0.69	O		14.66	16.76	+14.3
		Ce _a	2.096	18.09	17.40	-3.8
		Ce _b	2.096	18.04	17.09	-5.3
Ce 0Y	0.75	O		13.84	15.17	+9.6
		Ce _a	2.117	18.91	17.56	-7.1
		Ce _b	2.117	18.91	17.56	-7.1

Tableau 17 : $Th_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$ et $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$: Energies d'activation (E_a), distances oxygène-terre rare à l'EPS (d_{M-O}), volumes atomiques (V) à l'état initial et à l'état de point selle, et évolution des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{EI}$) pour les atomes constituant la configuration en « haltère » à l'EPS (Th \equiv $Th_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$ et Ce \equiv $Ce_{0.75}Y_{0.25}O_{1.875}$) (calculs menés en utilisant le code Wien2k, hormis les énergies d'activation déterminées à partir du code VASP).

Le Tableau 18 rassemble les populations électroniques de l'ion oxygène effectuant le saut atomique et des atomes de terres rares (Th, Ce) ou de métaux de transition (Y) premiers voisins (notés « NN ») et seconds voisins (notés « NNN ») de cet ion à l'état initial et à l'état de point de selle. Les transferts de charge associés à la diffusion de l'ion oxygène dans la thorie yttrée semblent être beaucoup moins importants que ceux observés pour la thorie non stœchiométrique. On peut noter également que la charge de l'atome d'oxygène est plus élevée dans la thorie que dans la cérie. Cet effet tend à favoriser la déformation du nuage électronique de l'oxygène mobile dans la thorie comparativement à la cérie lorsque les atomes d'oxygène possèdent des volumes atomiques équivalents dans les deux composés, la polarisabilité étant d'autant plus importante que l'ion possède une charge élevée et un rayon ionique importants. La polarisabilité des atomes de thorium plus volumineux et plus fortement chargés que les atomes de cérium est également supérieure à celle de ces derniers.

Configuration	E_a (eV)	Atome	$N_{\text{Bader EI}}$	$N_{\text{Bader EPS}}$	$\Delta N/N_{\text{EI}}$ (%)
Th 2Y	0.76	O	9.39981	9.35972	- 0.426
		Y NN	36.82428	36.81981	- 0.012
		Th NN	87.35470	87.35428	- 0.0005
		Y NNN	36.82428	36.82943	+ 0.014
		Th NNN	87.35479	87.37511	+0.023
Th 1Y	0.81	O	9.38729	9.35944	-0.297
		Y NN	36.83376	36.82832	-0.015
		Th NN	87.34424	87.34994	+0.007
		Th NNN	87.35196	87.40147	+0.006
		Th NNN	87.40510	87.40510	0
Th 0Y	0.88	O	9.37623	9.34595	-0.323
		Th NN	87.36265	87.34357	-0.022
		Th NN	87.36276	87.34371	-0.022
		Th NNN	87.37010	87.40738	+0.043
		Th NNN	87.34424	87.40744	+0.072
Ce 2Y	0.81	O	9.29159	9.23595	- 0.60
		Y NN	36.83314	36.83483	+ 0.005
		Ce NN	55.73097	55.72691	- 0.008
		Y NNN	36.83290	36.86155	+0.08
		Ce NNN	55.73127	55.76419	+0.06
Ce 1Y	0.69	O	9.25010	9.18682	-0.68
		Ce NN	55.73625	55.73252	-0.007
		Ce NN	55.73963	55.71560	-0.04
		Y NNN	36.79335	36.87642	+0.23
		Y NNN	36.83788	36.87104	+0.09
Ce 0Y	0.75	O	9.20935	9.15913	-0.55
		Ce NN	55.73355	55.72287	-0.02
		Ce NN	55.73360	55.72287	-0.02
		Ce NNN	55.74571	55.77656	+0.05
		Ce NNN	55.74535	55.77690	+0.06

Tableau 18 : $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Energies d'activation du chemin de diffusion préférentiel (E_a), populations électroniques totales (N_{Bader}) à l'EI et à l'EPS de l'ion oxygène effectuant le saut atomique et des atomes de terres rares (Th, Ce) ou métaux de transition (Y) premiers voisins (notés « NN ») et seconds voisins (notés « NNN ») de cet oxygène (calculs menés en utilisant le code Wien2k, hormis les énergies d'activation déterminées à partir du code VASP).

Les cartes de densité d'énergie électrostatique (Figure 19) indiquent que :

- (i) La valeur de la densité d'énergie électrostatique positive environnant l'oxygène au cours de la diffusion est systématiquement supérieure dans la thorine yttrée comparativement à la cériine yttrée. Une tendance inverse aurait pu être attendue au vu des charges des métaux situés en position de premier voisin de l'atome d'oxygène mobile dans $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (**2D** : $\text{Th}^{+2.65}, \text{Y}^{+2.18}$; **1D** : $\text{Th}^{+2.65}, \text{Y}^{+2.17}$; **0D** : $\text{Th}^{+2.66}, \text{Th}^{+2.66}$) comparativement à celles caractérisant l'oxyde $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (**2D** : $\text{Ce}^{+2.27}, \text{Y}^{+2.17}$; **1D** : $\text{Ce}^{+2.27}, \text{Ce}^{+2.29}$; **0D** : $\text{Ce}^{+2.28}, \text{Ce}^{+2.28}$). Toutefois, les effets stériques semblent exercer une influence plus forte. En effet, les volumes atomiques des métaux à l'EPS dans $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ sont supérieurs, pour chaque configuration, à

ceux observés pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Cette caractéristique est défavorable au cas de la thorine ytriée dans la mesure où elle induit une répulsion interélectronique de courte portée plus marquée, à l'origine de la valeur de densité d'énergie électrostatique plus prononcée dans l'oxyde $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ ($\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: **2D** : $V_{\text{moy Th,Y EPS}} = 16.76 \text{ \AA}^3$; **1D** : $V_{\text{moy Th,Y EPS}} = 17.20 \text{ \AA}^3$; **0D** : $V_{\text{moy Th EPS}} = 20.33 \text{ \AA}^3$; $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: **2D** : $V_{\text{moy Ce,Y EPS}} = 15.43 \text{ \AA}^3$; **1D** : $V_{\text{moy Ce EPS}} = 17.24 \text{ \AA}^3$; **0D** : $V_{\text{moy Ce EPS}} = 17.56 \text{ \AA}^3$). Par ailleurs, la charge plus élevée de l'atome d'oxygène dans $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ tend à accroître la répulsion électrostatique entre l'oxygène mobile et les atomes d'oxygène voisins.

- (ii) De même que pour $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, la valeur positive de la densité d'énergie électrostatique décroît en passant du cas 2D au cas 0D dans $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Cette diminution peut être reliée à l'accroissement de la charge positive des métaux voisins de l'oxygène à l'EPS (**2D** : $\text{Th}^{+2.65}, \text{Y}^{+2.18}$; **0D** : $\text{Th}^{+2.66}, \text{Th}^{+2.66}$), qui tend à abaisser la densité d'énergie électrostatique positive.

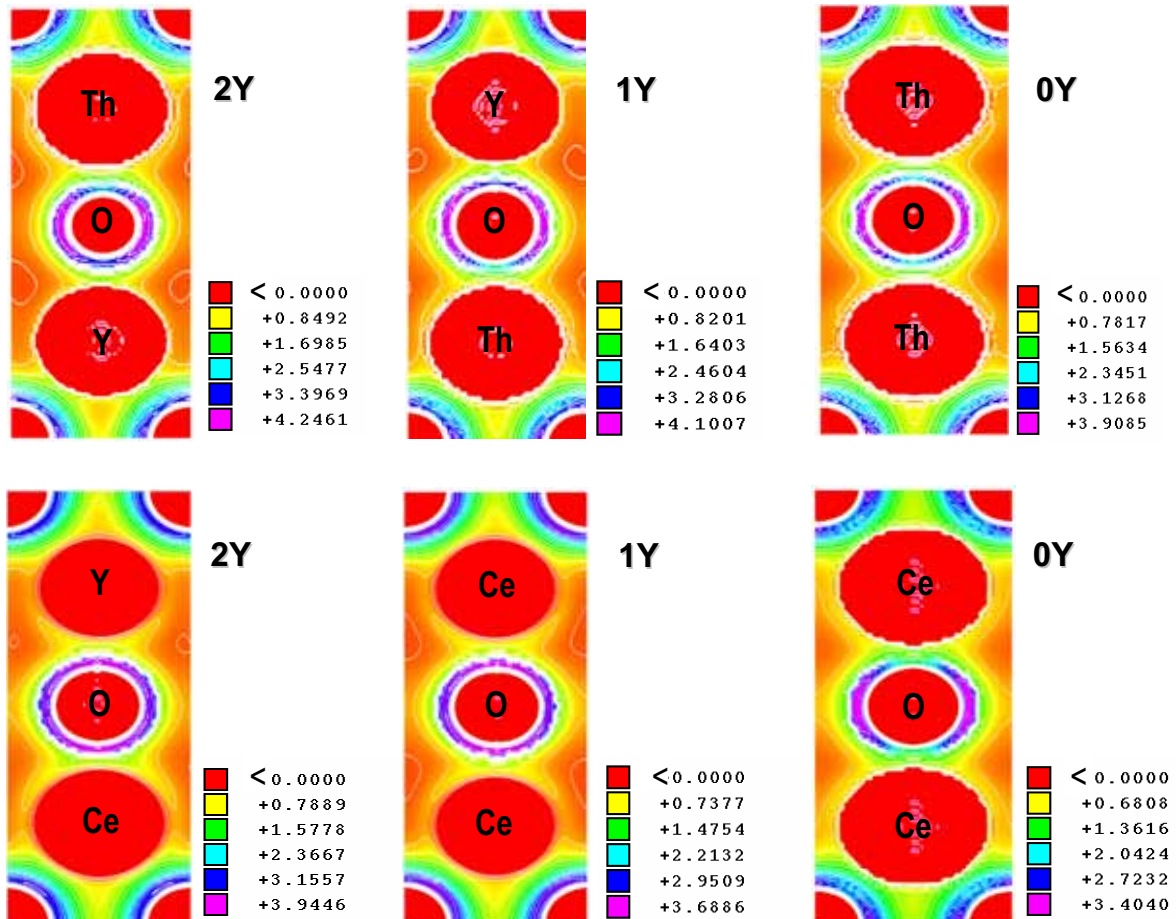


Figure 19 : $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$: Cartes de densité d'énergie électrostatique à l'EPS pour le chemin de diffusion préférentiel et dans les configurations 2D, 1D et 0D, respectivement, de gauche à droite, haut : $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$; bas : $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

Cette comparaison de $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et de $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ a permis de montrer tout d'abord que les propriétés de diffusion de la thorine et de la cériine yttriées pour un taux de dopage important sont beaucoup plus proches que ne le sont celles de la cériine et de la thorine non stœchiométriques. Dans les configurations 2D et 1D, cette caractéristique peut être reliée en particulier à l'intervention à l'EPS, d'un ion yttrium de taille moyenne favorisant significativement la diffusion sur le plan des effets stériques. Les énergies d'activation caractérisant $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ dans les configurations 2D, 1D et 0D sont fortement influencées par la contrainte stérique locale. La contrainte stérique supérieure dans la thorine yttriée est à l'origine des énergies d'activation plus élevées dans les configurations 1D et 0D par rapport à celles de la cériine yttriée. Ces effets stériques surpassent les effets potentiellement plus favorables pour la thorine yttriée comparativement à la cériine yttriée, qui correspondent à une polarisabilité plus élevée, à la fois de l'oxygène mobile et des métaux premiers voisins à l'EPS et à une charge plus forte de ces métaux pour la configuration de point selle dans l'oxyde $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Enfin, la charge plus élevée de l'atome d'oxygène dans $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ – correspondant à un caractère ionique plus marqué de $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ comparativement à $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ – tend à accroître la répulsion électrostatique entre l'oxygène mobile et les atomes d'oxygène voisins.

II.5 – Etude du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$

Du point de vue des calculs envisagés pour l'oxyde $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$, l'intérêt d'une approche faisant appel à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité réside tout d'abord dans son aptitude à fournir des données structurales, notamment de relaxation autour des défauts que sont les oxygènes interstitiels O_i . Ces données doivent permettre, en principe, de valider l'un ou l'autre des modèles structuraux établis à partir des expériences de diffraction neutronique réalisées notamment par Tranquada [11] et Paulus [12].

La cellule de simulation considérée au cours de ces calculs correspond à une maille de taille $2a \times 2a \times c$ ($7.738 \times 7.738 \times 12.687 \text{ \AA}^3$) par rapport au motif unitaire $I4/mmm$ dans laquelle est introduit un ion oxygène interstitiel. Cela correspond à un groupement formulaire égal à 8, soit : $\text{La}_{16}\text{Ni}_8\text{O}_{32} + \text{O}_i \Leftrightarrow \text{La}_{16}\text{Ni}_8\text{O}_{33} \Leftrightarrow \text{La}_2\text{NiO}_{4.125} \Leftrightarrow (\text{La}_4(\text{O}_i), \text{La}_{12}, \text{Ni}_4(\text{O}_i), \text{Ni}_4, \text{O}_{\text{ap}4}(\text{O}_i), \text{O}_{\text{ap}12}, \text{O}_{\text{eq}2}(\text{O}_i), \text{O}_{\text{eq}14}, \text{O}_i)$. Cette cellule de simulation est représentée sur la Figure 20 par ses diverses projections selon l'axe c aux cotes $z = 0$ (plan NiO_2), $z \approx 0.15$ (plan LaO), $z \approx \frac{1}{2} - 0.15$ (plan LaO), $z \approx \frac{1}{2}$ (plan NiO_2), $z \approx \frac{1}{2} + 0.15$ (plan LaO) et $z \approx 1 - 0.15$ (plan LaO). L'oxygène interstitiel placé initialement en position $(0.5, 0.25, 0.25)$ appartient donc au feuillet $\text{La}_2\text{O}_{2.25}$. Le second feuillet de type NaCl , centré en $z \approx \frac{3}{4}$, ne contient pas d'oxygène interstitiel et a pour formule La_2O_2 . Dans cet oxyde, le degré d'oxydation moyen du nickel est de +2.25.

Les informations obtenues pour l'oxyde $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ sont examinées en termes de :

- (i) **considérations structurales** (relaxation de la structure autour des défauts O_i) à l'état initial ;
- (ii) **création de défauts intrinsèques** ;
- (iii) l'étude du chemin de diffusion par **mécanisme interstitiel direct dans le plan (ab)** ;
- (iv) l'étude des **courbes de densités d'états concernant l'état initial**.

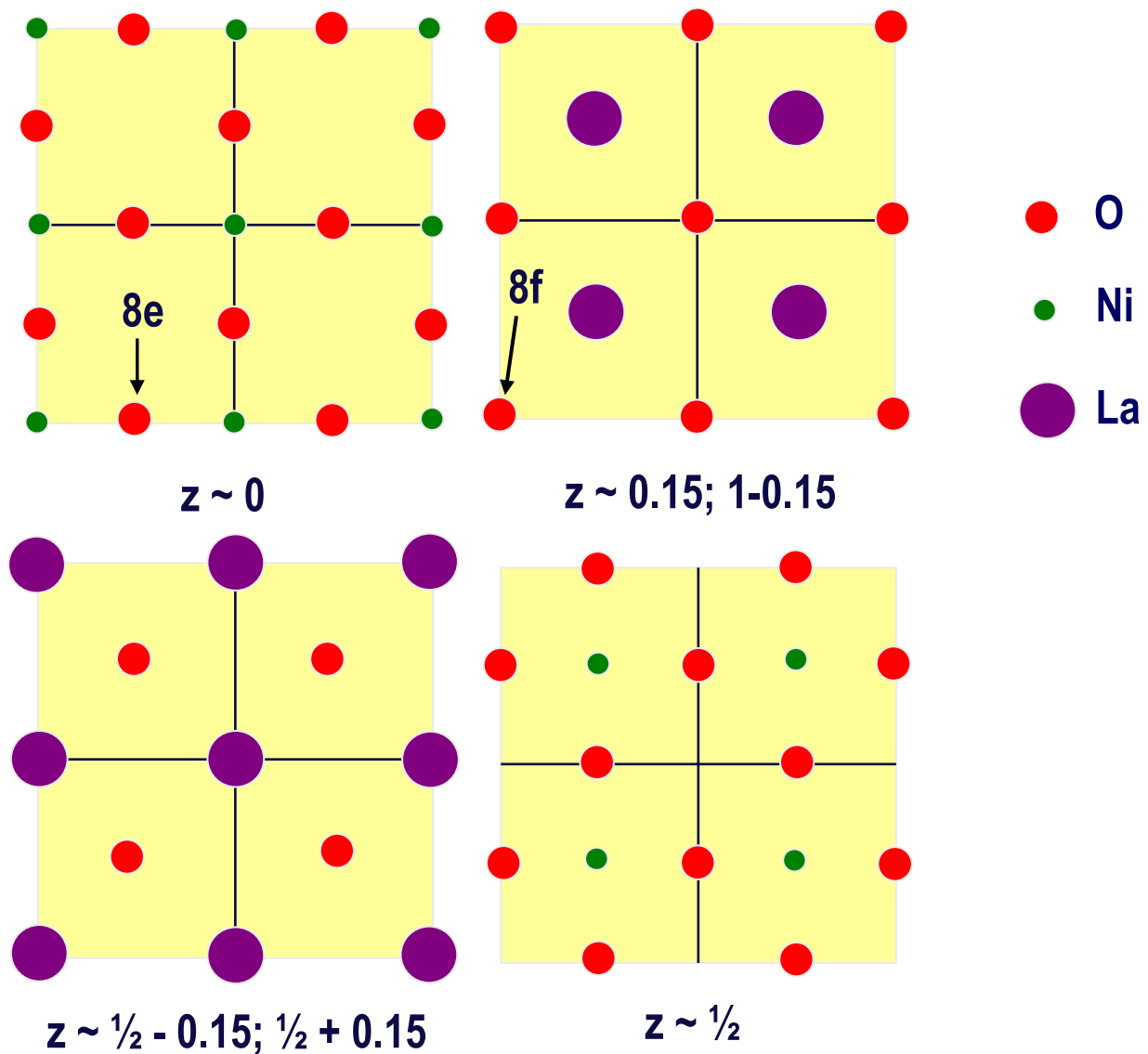


Figure 20 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Représentation de la maille $2a \times 2a \times c$ par rapport au motif unitaire $I4/mmm$ par ses diverses projections selon l'axe c aux cotes $z = 0$ (plan NiO_2), $z \approx 0.15$ (plan LaO), $z \approx \frac{1}{2} - 0.15$ (plan LaO), $z \approx \frac{1}{2}$ (plan NiO_2), $z \approx \frac{1}{2} + 0.15$ (plan LaO) et $z \approx 1 - 0.15$ (plan LaO) ; sites $8e \equiv$ sites O_{eq} , sites $8f \equiv$ sites O_{ap} .

Considérations structurales :

Concernant l'état initial, plusieurs observations d'ordre structural, reliées aux effets de relaxation du réseau autour du défaut O_i , peuvent être énoncées :

- (i) Les ions lanthane ne se déplacent pas de façon significative.
- (ii) L'ion interstitiel monte selon c d'environ 0.038 \AA et est ainsi situé après relaxation en position $(0.5, 0.25, \sim 0.25296)$.

(iii) Les atomes d'oxygène apicaux premiers voisins de O_i se déplacent à la fois selon les directions $[010]_{I4/mmm}$ – pour ceux situés en cote $z \sim 0.15$ – et $[100]_{I4/mmm}$ – pour ceux situés en cote $z \sim \frac{1}{2} - 0.15 - (d \pm 0.46 \text{ \AA})$ et selon $z (\pm [001]_{I4/mmm}) (d \pm 0.11 \text{ \AA})$. Ils s'éloignent ainsi de O_i de 0.47 \AA (Figures 21 et 22). La distance $O_i - O_{ap}$ ($2.16 \text{ \AA} + 0.47 \text{ \AA} = 2.63 \text{ \AA}$) devient alors une distance O-O normale. La distance $O_i - O_{ap}$ est en effet assez proche de la somme des deux rayons ioniques de l'ion oxygène O^{2-} en coordinence [VI] et [IV] ($1.40 + 1.38 = 2.78 \text{ \AA}$). Cette observation revêt un caractère relativement important dans la mesure où elle permet d'écarter l'hypothèse d'un oxygène interstitiel existant sous la forme d'une association avec des oxygènes apicaux de type peroxyde ou trioxyde. L'oxygène interstitiel correspond ainsi nécessairement à une entité de type O^- ou O^{2-} .

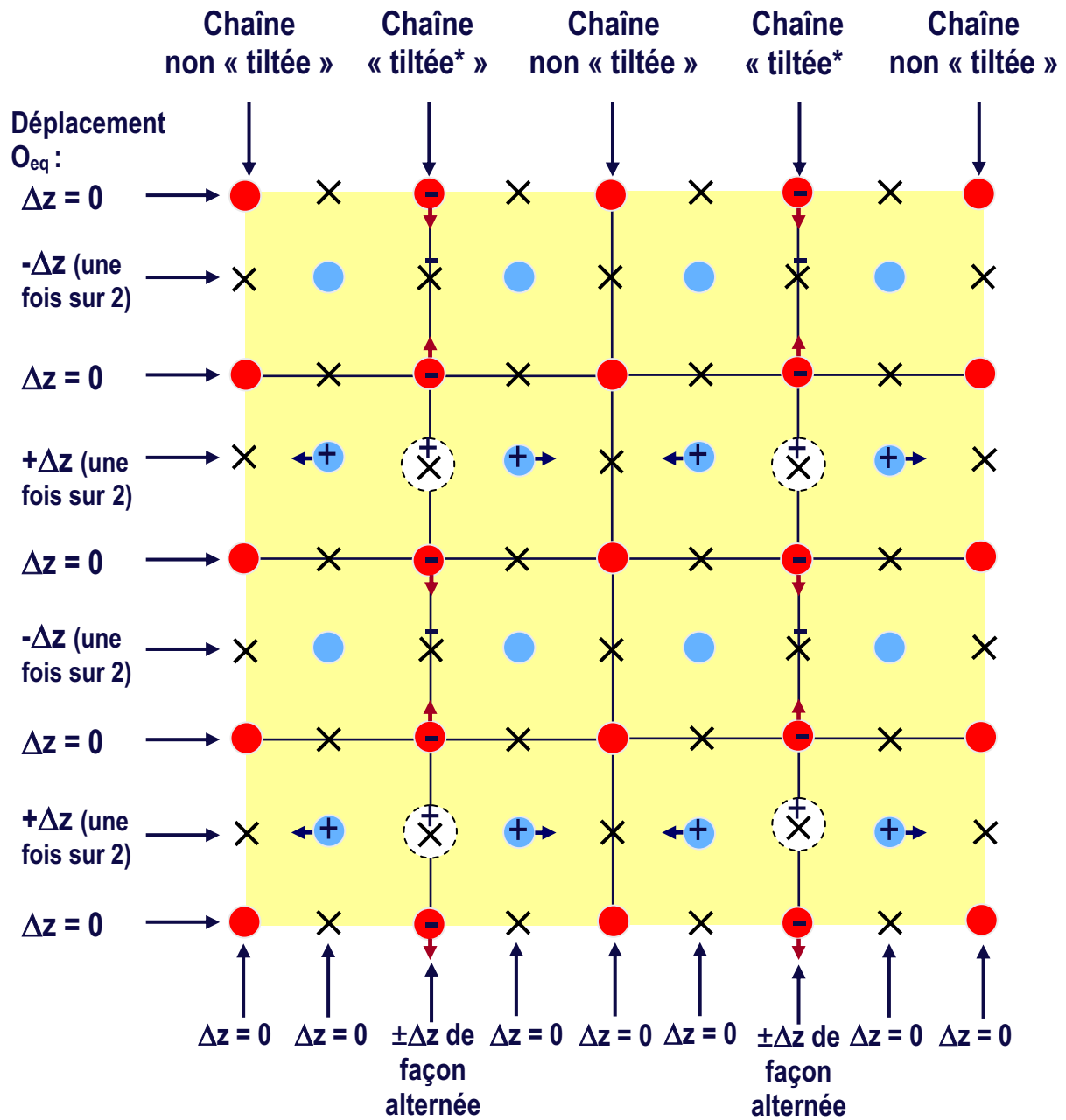
(iv) Les déplacements des oxygènes apicaux (de cote $z \sim 0.15$ et $z \sim -0.15$) et équatoriaux (de cote $z \sim 0$) présentés sur la Figure 22 indiquent qu'un basculement des octaèdres centrés en $z \sim 0$ se produit selon la direction $[010]_{I4/mmm}$ (*i.e.* rotation **autour de** $[100]_{I4/mmm}$) :

- les oxygènes équatoriaux des plans NiO_2 montent ($d = +0.12 \text{ \AA}$; un sur quatre) et descendent ($d = -0.30 \text{ \AA}$; un sur quatre) alternativement, une rangée sur deux (Figure 22).

- les oxygènes apicaux des octaèdres NiO_6 appartenant à la couche La_2O_2 opposée au plan contenant O_i ($La_2O_{2.25}$) se déplacent en sens inverse des oxygènes apicaux voisins de O_i . Les déplacements de ces oxygènes sont moins élevés ($\Delta y \pm 0.16 \text{ \AA}$ et $\Delta z = +0.04 \text{ \AA}$) que ceux caractérisant les oxygènes apicaux appartenant à la couche $La_2O_{2.25}$. L'effet de basculement est plus prononcé pour les oxygènes apicaux situés à proximité de O_i ($\beta = 12.11^\circ$; $\beta' = 4.14^\circ$) et induit une légère distorsion de l'octaèdre. L'angle de basculement β est 2.4 fois plus important que celui rencontré pour l'oxyde stœchiométrique $La_2NiO_{4.0}$ de structure $Bmab$ (angle de basculement de 5° selon $[100]_{Bmab}$). Cette observation indique que l'introduction d'oxygène interstitiel est un moyen plus efficace de minimiser la contrainte résultant de l'inadéquation de taille entre les plans NiO_2 et les feuillets La_2O_2 comparativement au basculement généré par la structure de type $Bmab$.

Pour le plan d'octaèdres centré en $z \sim \frac{1}{2}$, la direction de tilting correspond à $[100]_{I4/mmm}$ (*i.e.* rotation **autour de** $[010]_{I4/mmm}$).

Un basculement des octaèdres NiO_6 s'effectuant alternativement un plan NiO_2 sur deux autour des axes $[100]_{I4/mmm}$ et $[010]_{I4/mmm}$ a ainsi été mis en évidence à partir de la relaxation du réseau. Par conséquent, il existe bien un effet de « tilting » alterné d'octaèdres selon des files perpendiculaires dans les plans NiO_2 successifs induit par l'intercalation d'oxygène dans la structure hôte $La_2NiO_{4.0}$.

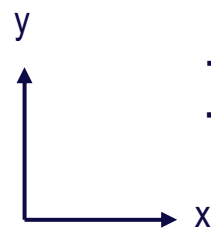


● $O_{ap} z \sim 0.15$

● $O_{ap} z \sim \frac{1}{2} - 0.15$

○ $O_i (z \sim 0.25)$

× $O_{eq} (z \sim 0) \equiv$ site O_i vacant ($z \sim 0.25$)



+ : déplacement de $+\Delta z$
- : déplacement de $-\Delta z$

* tiltée dans la direction [010]
(basculement autour de [100])

Figure 21 : $La_2NiO_{4.125}$ (Etat initial) : Déplacements induits par la relaxation des atomes d'oxygène apicaux ($z \sim 0.15$; $z \sim 1/2 - 0.15$) et équatoriaux ($z \sim 0$) (représentation de 4 mailles ($2a \times 2a \times c$)) (calculs menés en utilisant le code VASP).

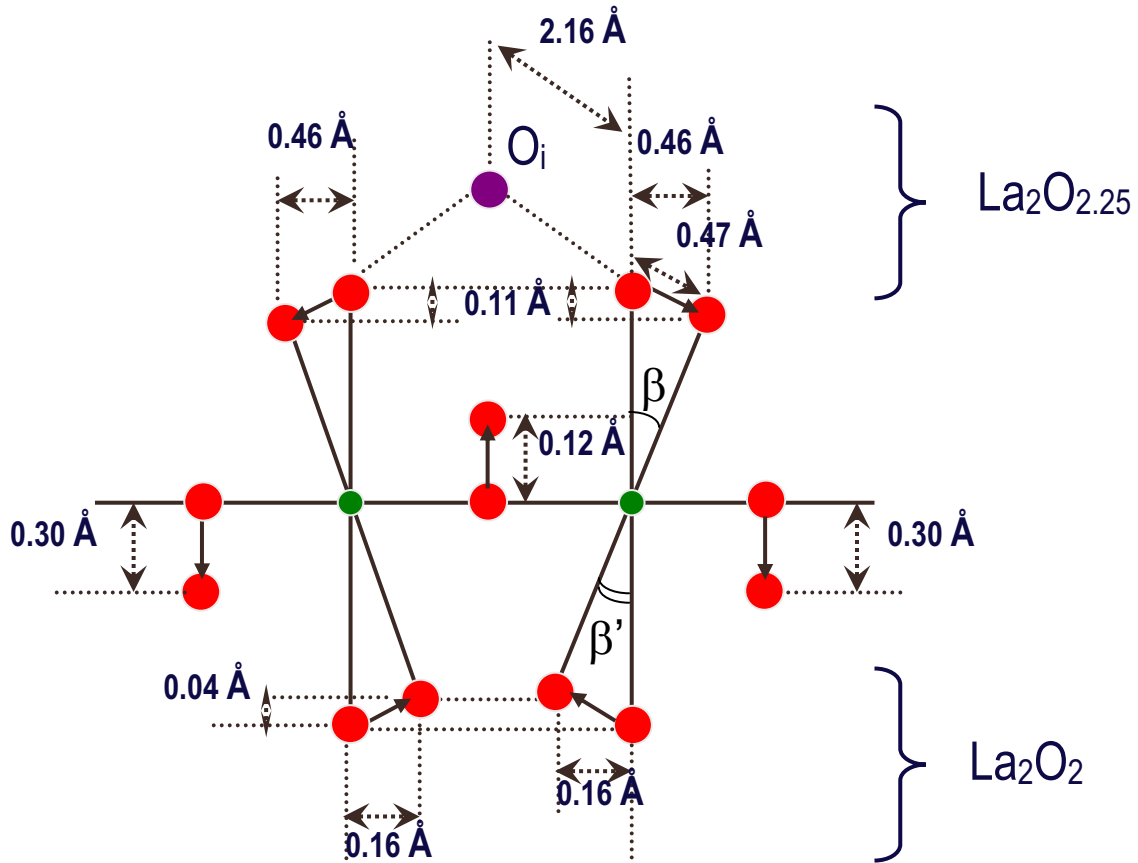


Figure 22 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ (Etat initial) : Représentation schématique des basculements (« tiltings ») des octaèdres NiO_6 dans la direction $[010]$; distances de déplacement associées à ce phénomène ; ($\beta = 12.11^\circ$; $\beta' = 4.14^\circ$) (calculs menés en utilisant le code VASP).

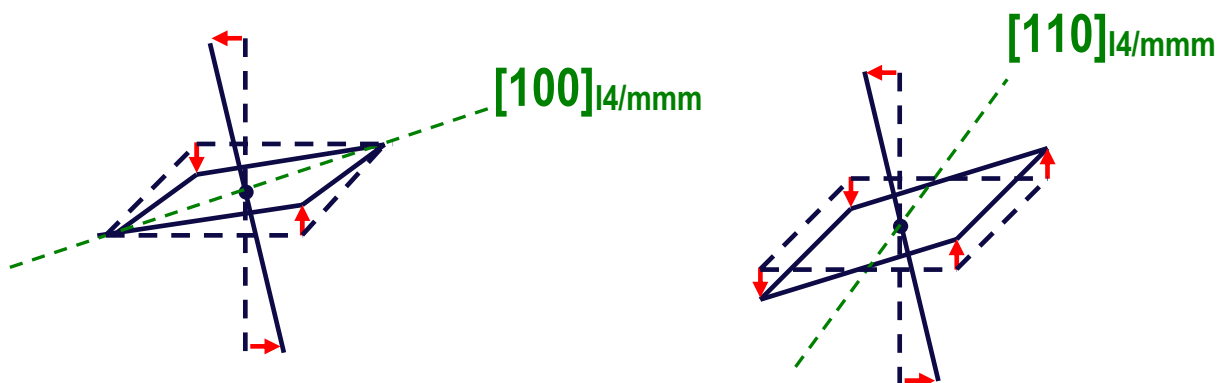


Figure 23 : Gauche : Tilting des octaèdres issu de la modélisation de $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$; Droite : Tilting des octaèdres dans le modèle de Tranquada [11] (structure Bmab + plans d'antiphase : le basculement s'effectue autour de l'axe $[110]_{\text{I4/mmm}}$).

Ces différents résultats indiquent que la structure relaxée obtenue au cours de cette étude est conforme aux observations de Paulus *et al.* [12]. Les déplacements atomiques des oxygènes apicaux induits par relaxation du réseau sont en effet de même direction ($[100]_{I4/mmm}$ et $[010]_{I4/mmm}$) et de même ordre de grandeur ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) que ceux relevés par ces auteurs. Ils prouvent en outre que l'incorporation d'oxygène interstitiel provoque un véritable basculement de ces octaèdres. Par ailleurs, l'information obtenue est plus fine que celle apportée par l'expérience dans la mesure où un déplacement de quatre oxygènes sur les six de l'octaèdre a été mis en évidence alors que Paulus n'observait que de simples déplacements apicaux sans en connaître précisément la nature. D'autre part, aucune information n'avait été obtenue dans le cadre de cette expérience sur le plan des déplacements des oxygènes équatoriaux.

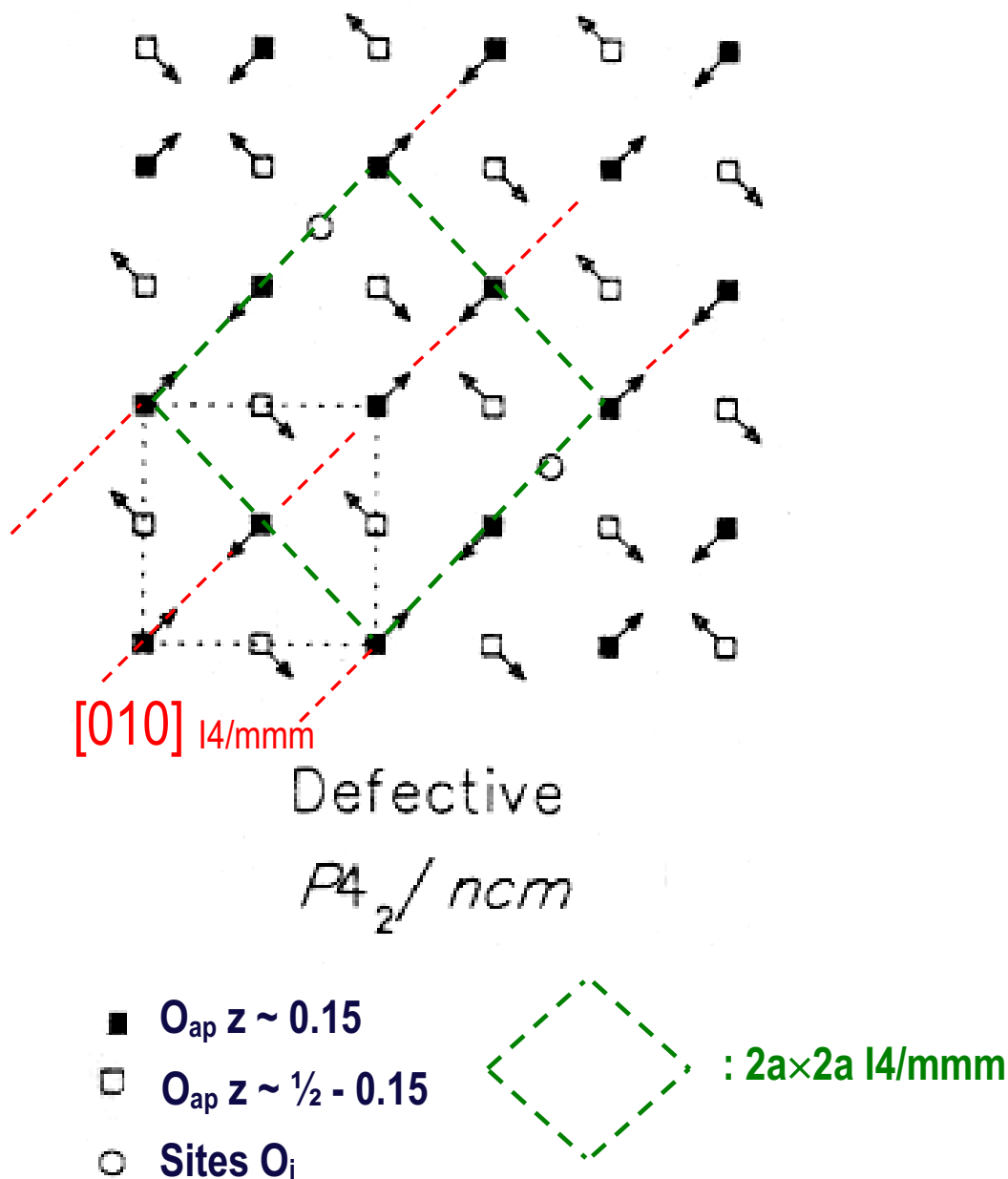


Figure 24 : $La_2NiO_{4+\delta}$: Modèle d'Axe [13] pour les déplacements des atomes d'oxygène apicaux.

En revanche, la structure déterminée à partir de la relaxation ionique ne correspond pas à la direction des basculements indiquée par Tranquada *et al.* [11] pour un modèle d'antiphase entre feuillets de type Bmab. En effet, le tilting décrit par Tranquada *et al.* [11] met en jeu un mouvement de basculement autour de l'axe $[110]_{I4/mmm}$ dans lequel les six atomes de l'octaèdre subissent un déplacement (Figure 23). Le modèle structural issu de la relaxation obtenu dans le cadre de cette étude correspondrait plutôt à celui décrit par Axe [13] dans la mesure où des files analogues à celle de la phase quadratique $P4_2/ncm$ sont mises en évidence (tilting s'effectuant selon les directions $[110]_{P4_2/ncm}$ et $[1\bar{1}0]_{P4_2/ncm}$, *i.e.* $[100]_{I4/mmm}$ et $[010]_{I4/mmm}$), mais ne faisant intervenir qu'un basculement alterné d'octaèdres une file sur deux seulement (et non sur toutes les files comme cela a été décrit par Axe) (Figure 24).

Création de défauts intrinsèques :

Les défauts intrinsèques envisagés correspondent à des défauts de Frenkel :

- (i) $(V_{O^{2-}}(8f) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8f)$ dans le feuillet $La_2O_{2.25}$;
- (ii) $(V_{O^{2-}}(8f) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8f)$ dans le feuillet La_2O_2 ;
- (iii) $(V_{O^{2-}}(8e) + O_i^{2-})$ dans le plan équatorial NiO_2 .

Le Tableau 19 rassemble les énergies de formation de ces divers défauts intrinsèques.

Défaut intrinsèque	E_f (eV)
$(V_{O^{2-}}(8f) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8f)$ dans le feuillet $La_2O_{2.25}$	2.34
$(V_{O^{2-}}(8f) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8f)$ dans le feuillet La_2O_2	1.79
$(V_{O^{2-}}(8e) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8e)$ dans le plan équatorial NiO_2	1.59

Tableau 19 : $La_2NiO_{4.125}$: Energies de formation des défauts de Frenkel de type $(V_{O^{2-}}(8f) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8f)$ dans le feuillet $La_2O_{2.25}$ ou dans le feuillet La_2O_2 et de type $(V_{O^{2-}}(8e) + O_i^{2-})$ avec $V_{O^{2-}}(8e)$ dans le plan équatorial NiO_2 (obtenues en utilisant le code VASP).

Les résultats mentionnés dans le Tableau 19 indiquent que les défauts de Frenkel prédominants au sein du composé $La_2NiO_{4.125}$ correspondent à des défauts de type $(V_{O^{2-}}(8e) + O_i^{2-})$ impliquant la formation de lacunes en site équatorial, *i.e.* les lacunes équatoriales sont énergétiquement plus favorables que les lacunes apicales. Cette tendance est en accord avec les calculs atomistiques menés par Minervini *et al.* [14]. L'élargissement des sites O_i et la

prédominance des lacunes équatoriales parmi les divers défauts intrinsèques pourraient en outre permettre de conforter le modèle de diffusion selon l'axe c , considéré au laboratoire (chapitre 2). D'autre part, on peut constater qu'il existe une différence d'énergie non négligeable entre la formation de lacunes apicales situées à proximité d'un atome d'oxygène interstitiel ou éloignées du feuillet $\text{La}_2\text{O}_{2.25}$. La formation de défauts de Frenkel de type $(\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{(8f)} + \text{O}_i^{2-})$ est en effet plus favorable dans le feuillet La_2O_2 .

Etude du chemin de diffusion par mécanisme interstitiel direct dans le plan (ab) :

Le chemin de diffusion considéré au cours de cette étude concerne un saut atomique direct d'un oxygène interstitiel dans un site interstitiel vacant au sein du plan (ab). Le point de selle correspondant à ce processus de transport est situé en position $(0.625, 0.375, \sim 0.25296)$ (Figure 25).

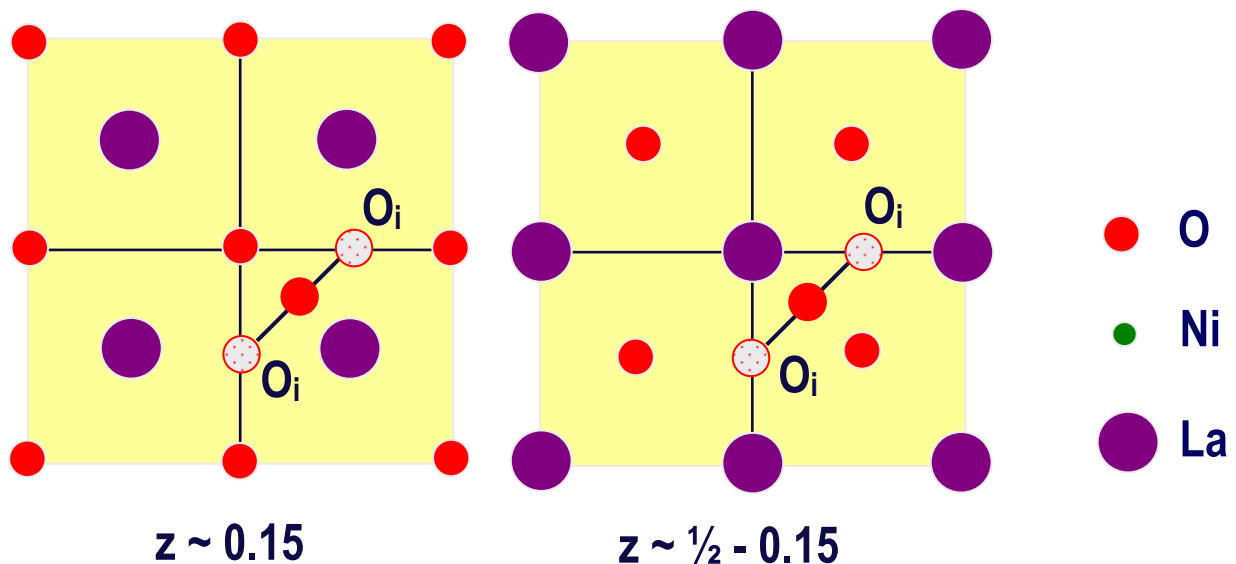


Figure 25 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Représentation schématique du déplacement de l'ion oxygène interstitiel dans le plan (ab) par mécanisme interstitiel direct. Les projections selon l'axe c aux cotes $z \approx 0.15$ (plan LaO), et $z \approx \frac{1}{2} - 0.15$ (plan LaO) permettent d'identifier les atomes environnant l'oxygène interstitiel dans la configuration de point selle.

Concernant cet état de point de selle, les effets de relaxation du réseau sont les suivants :

- (i) Conformément à la tendance attendue, les atomes d'oxygène relaxent selon des distances supérieures à celles caractérisant l'état initial. Ce déplacement se produit essentiellement selon les directions x et y et concerne la quasi-totalité des oxygènes de la maille ;
- (ii) Les ions lanthane du feuillet $\text{La}_2\text{O}_{2.25}$ (*i.e.* contenant l'oxygène interstitiel) se déplacent assez significativement (jusqu'à 0.3 \AA) ;

(iii) Les ions lanthane du feuillet La_2O_2 ne se déplacent pas notablement ($\Delta x_i < 0.08 \text{ \AA}$) ;

(iv) Le basculement alterné des octaèdres NiO_6 décrit précédemment est amorti et devient un double basculement :

- les atomes d'oxygène apicaux se déplacent maintenant dans des directions proches de $[110]$ ou $[\bar{1}\bar{1}0]$ (Figure 26). Il s'agit ainsi toujours d'un basculement dans la mesure où les oxygènes apicaux du feuillet La_2O_2 se déplacent en sens inverse de ceux du feuillet $\text{La}_2\text{O}_{2.25}$ avec une amplitude qui est cependant plus faible.

(v) La relaxation des atomes d'oxygène apicaux premiers voisins de l'oxygène interstitiel favorise le passage de cet atome à l'EPS : éloignement de $d = 0.81 \text{ \AA}$ et $d = 0.78 \text{ \AA}$.

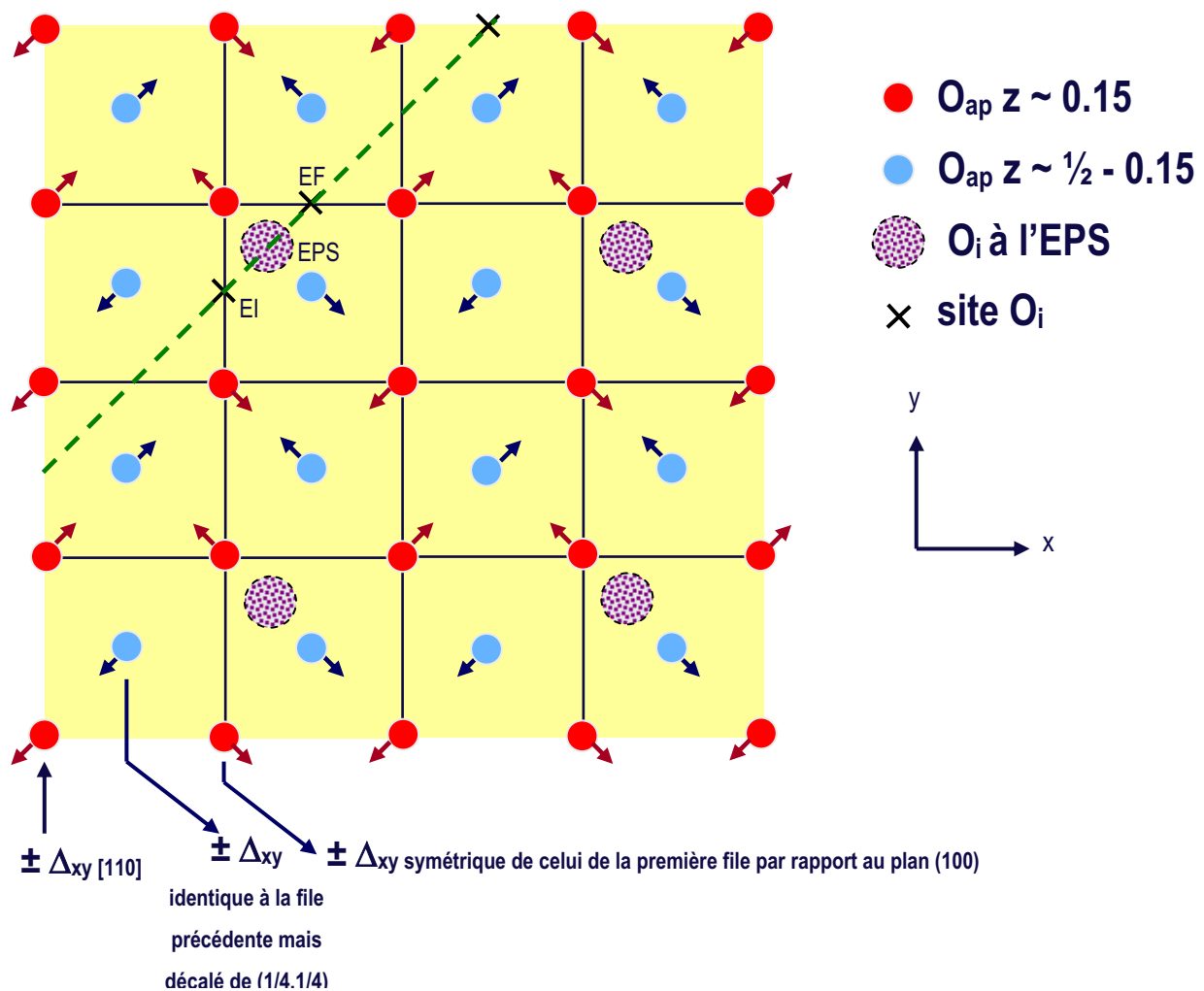


Figure 26 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Etat de point selle : Déplacements par relaxation des atomes d'oxygène apicaux ($z \sim 0.15$; $z \sim 1/2 - 0.15$) (représentation de 4 mailles ($2a \times 2a \times c$)) (calculs menés en utilisant le code VASP).

Conformément à l'élargissement des sites O_i , ce chemin de diffusion est caractérisé par une énergie d'activation modérée, de l'ordre de 1.22 eV. Un deuxième facteur permettant

d'expliquer cette valeur modérée au vu de la forte contrainte de passage caractérisant l'EPS concerne la polarisabilité élevée de l'ion oxygène à l'état de point selle (Figure 27).

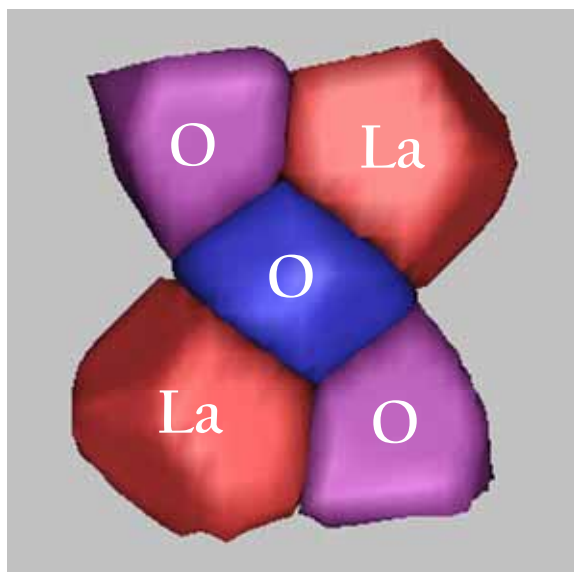


Figure 27 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Enveloppes atomiques obtenues à partir de l'approche « Atoms in Molecules » ; atome d'oxygène mobile (bleu), atomes d'oxygène (violet) et de lanthane (rouge) premiers voisins à l'EPS (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

L'approche topologique a permis de montrer également que des effets stériques locaux facilitent le transport atomique selon ce chemin de diffusion. L'examen des évolutions des volumes atomiques (Tableau 20) permet en effet de constater que l'augmentation du volume de l'oxygène au cours de la diffusion est intégralement compensée par la diminution de volume atomique des atomes l'environnant dans la position de l'état de point selle. Au-delà des effets stériques, l'évolution de la densité de charge électronique semble être supérieure à celle constatée dans les solutions solides de cérine (Tableau 21). Les ions oxygène constituant la configuration de point selle tendent à perdre une fraction de leur densité de charge électronique (0.19 électron globalement sur trois atomes) qui semble être partiellement reportée sur les ions lanthane appartenant à l'EPS (gain de 0.06 électron). Cependant, la majeure partie de la charge perdue par ces atomes d'oxygène est essentiellement reportée sur les atomes de nickel seconds voisins (gain de ~ 0.13 électron). Les ions nickel premiers voisins perdent à l'inverse une faible fraction de charge également reportée sur les ions nickel seconds voisins. Le fait que la charge perdue par les atomes d'oxygène dans la configuration d'EPS se reporte sur les ions nickel seconds voisins et non sur les ions nickel premiers voisins indique que le système tend à préserver l'interaction électrostatique favorable entre l'ion oxygène mobile et les atomes de nickel premiers voisins au cours de la diffusion.

L'analyse topologique fournit également un résultat important concernant la nature de l'espèce O_i . En effet, la nature de O_i est longtemps restée controversée, différentes espèces ayant été envisagées pour l'oxygène interstitiel telles que : O^{2-} , O^- , O_2^{2-} , O_2^- ou O_3^{5-} . L'examen des distances $\text{O}_i\text{-O}_{\text{ap}}$ a permis d'écarter l'hypothèse d'un oxygène interstitiel existant sous la forme d'une association avec des oxygènes apicaux de type peroxyde ou trioxyde. Toutefois, cette analyse ne permet pas d'affirmer avec certitude que l'ion oxygène interstitiel se présente sous la forme d'un ion O^{2-} . L'approche AIM menée au cours de cette étude permet en revanche d'indiquer clairement que l'oxygène interstitiel correspond bien à un oxygène O^{2-} dans la mesure

où la population électronique totale de cet atome est identique à celle des autres atomes d'oxygène du réseau. Par ailleurs, l'évolution de la charge de cet atome entre l'état initial et l'état de point selle montre que l'oxygène ne passe pas par la forme O^- au cours du transport atomique le long de ce chemin de diffusion.

Atome	$V_{EI} (\text{Å}^3)$	$V_{EPS} (\text{Å}^3)$	$\Delta V/V_{EI} (\%)$
O_i	11.51	12.94	+ 12.5
O_a	12.04	11.22	- 6.9
O_b	12.35	12.06	- 2.3
La_a	18.14	18.10	- 0.2
La_b	18.44	17.57	- 4.7

Tableau 20 : $La_2NiO_{4.125}$: Volumes atomiques à l'état initial et à l'état de point selle de l'atome d'oxygène interstitiel effectuant le saut atomique et des atomes l'environnant dans la configuration de point selle, évolution des volumes atomiques entre l'EI et l'EPS ($\Delta V/V_{EI}$) (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

Atome	$N_{Bader\ EI}$	$N_{Bader\ EPS}$	ΔN
O_i	9.317	9.223	- 0.09
O_a	9.305	9.259	- 0.05
O_b	9.308	9.259	- 0.05
La_a	54.910	54.941	+ 0.03
La_b	54.907	54.939	+ 0.03
Ni_{NNN}	26.685	26.717	+ 0.03
Ni_{NNN}	26.676	26.692	+ 0.02
Ni_{NNN}	26.685	26.717	+ 0.03
Ni_{NNN}	26.667	26.717	+ 0.05
Ni_{NNN}	26.695	26.717	+ 0.02
Ni_{NNN}	26.698	26.693	- 0.005
Ni_{NN}	26.676	26.672	- 0.004
Ni_{NN}	26.665	26.667	- 0.002

Tableau 21 : $La_2NiO_{4.125}$: Populations électroniques totales (N_{Bader}) à l'état initial et à l'état de point selle et différence de populations électroniques entre l'EI et l'EPS (ΔN) de l'ion oxygène interstitiel effectuant le saut atomique, des atomes l'environnant dans la configuration de point selle, et des ions nickel situés en position de premiers et deuxièmes voisins de l'oxygène mobile (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

Etude des courbes de densité d'états :

Les relations de dispersion $E(k)$ pour chaque vecteur d'onde k et chaque bande d'énergie (autant que d'orbitales atomiques de la maille élémentaire) conduisent aux courbes de densités d'états en fonction de l'énergie. Ces courbes DOS (« Density of States ») peuvent être projetées sur chacune des orbitales atomiques précédentes, ou globalement sur chacun des atomes de la maille en sommant leur participation respective à chaque état k .

L'examen des courbes de densités d'états (DOS) tracées sur les Figures 28, 29, 30, 31, 32 et 34 conduit aux conclusions énoncées ci-après.

(i) La Figure 28 illustre les densités d'états relatives à l'oxygène interstitiel O_i . Elle permet de constater tout d'abord que l'oxygène interstitiel ne contribue pas à la conduction électronique. En effet, la densité d'états au niveau de Fermi est nulle, le haut des bandes α (spin minoritaire down) et β (spin majoritaire up) étant respectivement situés à 0.7 et 1.1 eV de E_F . Malgré le fait qu'elles se situent toutes deux au sein de la bande de valence, les DOS^α et DOS^β présentent des pics différenciés. Cette propriété est associée au phénomène d'échange-corrélation du nickel dont les populations de spin α et β sont différentes (c.f. explications fournies ultérieurement).

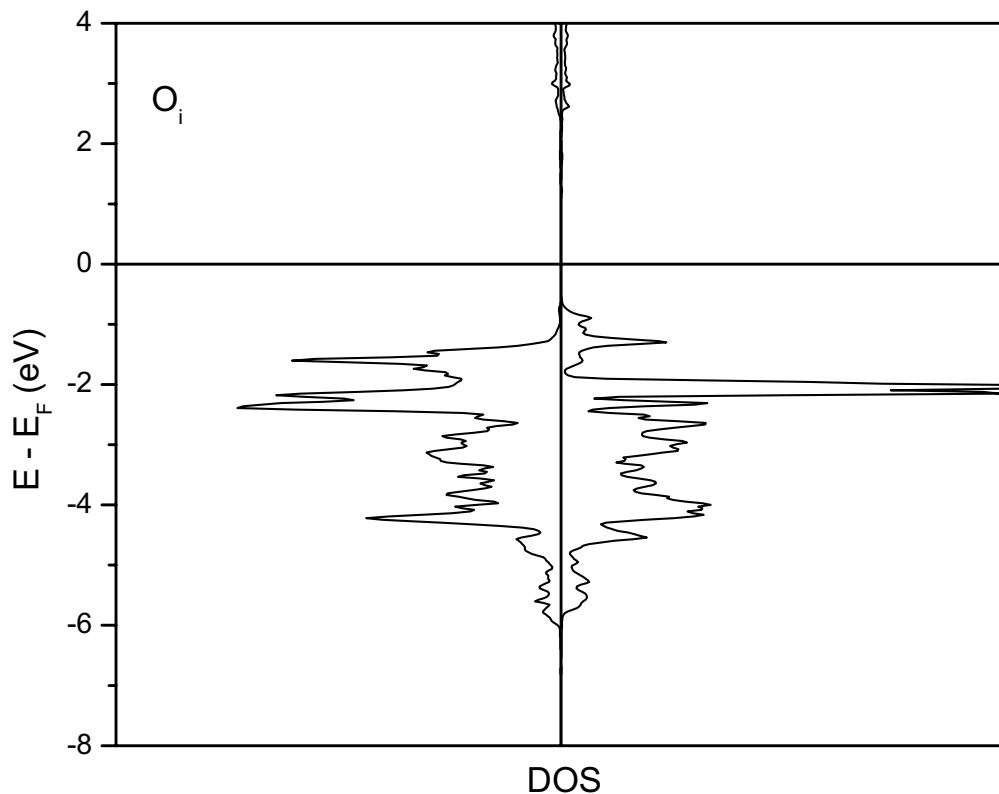


Figure 28 : $La_2NiO_{4.125}$: Courbes de densités d'états de l'oxygène interstitiel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

(ii) La Figure 29 représente les densités d'états relatives aux oxygènes apicaux voisins ou non voisins de l'oxygène interstitiel. Les contributions des oxygènes apicaux distants ou non de O_i pour les états inférieurs à -2 eV par rapport au niveau de Fermi, c'est-à-dire appartenant à la bande de valence de l'oxygène sont sensiblement les mêmes. En revanche, les participations de ces deux catégories d'oxygènes apicaux se distinguent pour les bandes majoritaires en nickel. La comparaison des Figures 28 et 29 indique que les densités d'états de l'oxygène interstitiel et des oxygènes apicaux proches de O_i présentent pour chaque spin, α et β , des comportements identiques. Cette observation tend à suggérer que leurs fonctions d'onde 2p se recouvrent au sein d' « orbitales moléculaires » de type $O_i(O_{ap})_4$.

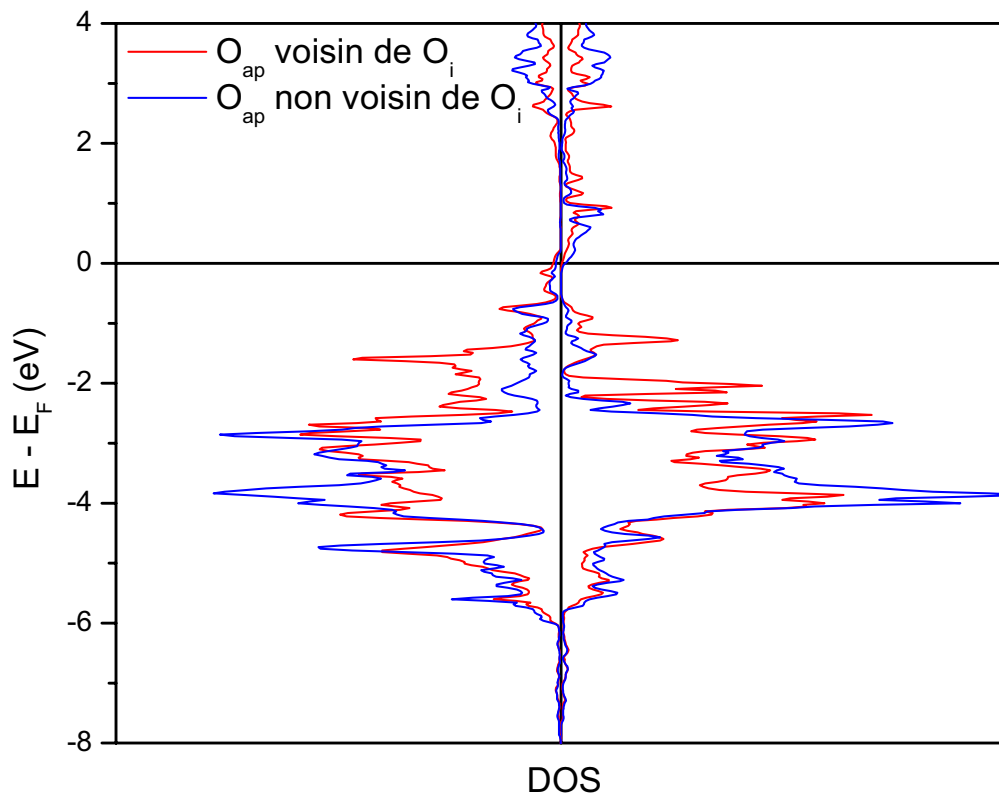


Figure 29 : $La_2NiO_{4.125}$: Courbes de densités d'états des atomes d'oxygène apicaux voisins de l'oxygène interstitiel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

(iii) La Figure 30 différencie les contributions des atomes de lanthane premiers voisins de l'oxygène interstitiel de celles des lanthanes éloignés. Au voisinage de -2 eV par rapport au niveau de Fermi, une distinction très nette apparaît, aussi bien pour les spins α que pour les spins β . Pour cette gamme d'énergie, la participation des orbitales du lanthane correspond exactement à celle de l'oxygène interstitiel et des oxygènes apicaux proches de O_i mentionnée précédemment. Il s'agit par conséquent d'un cluster impliquant un recouvrement O-O et La-O, de formulation : $O_i[O_{ap}(O_i)]_4[La(O_i)]_4$ dans laquelle $O_{ap}(O_i)$ et $La(O_i)$ correspondent respectivement à des oxygènes apicaux et à des lanthanes proches de O_i . On peut noter

également qu'au voisinage du niveau de Fermi, les orbitales de lanthane du spin majoritaire β associées à celles des oxygènes apicaux (y compris les $O_{ap}(O_i)$) mais non à celles de l'oxygène interstitiel présentent une participation faible mais notable à la bande de conduction. Les corrélations introduites par le nickel différencient à nouveau très distinctement les états de spin α et de spin β .

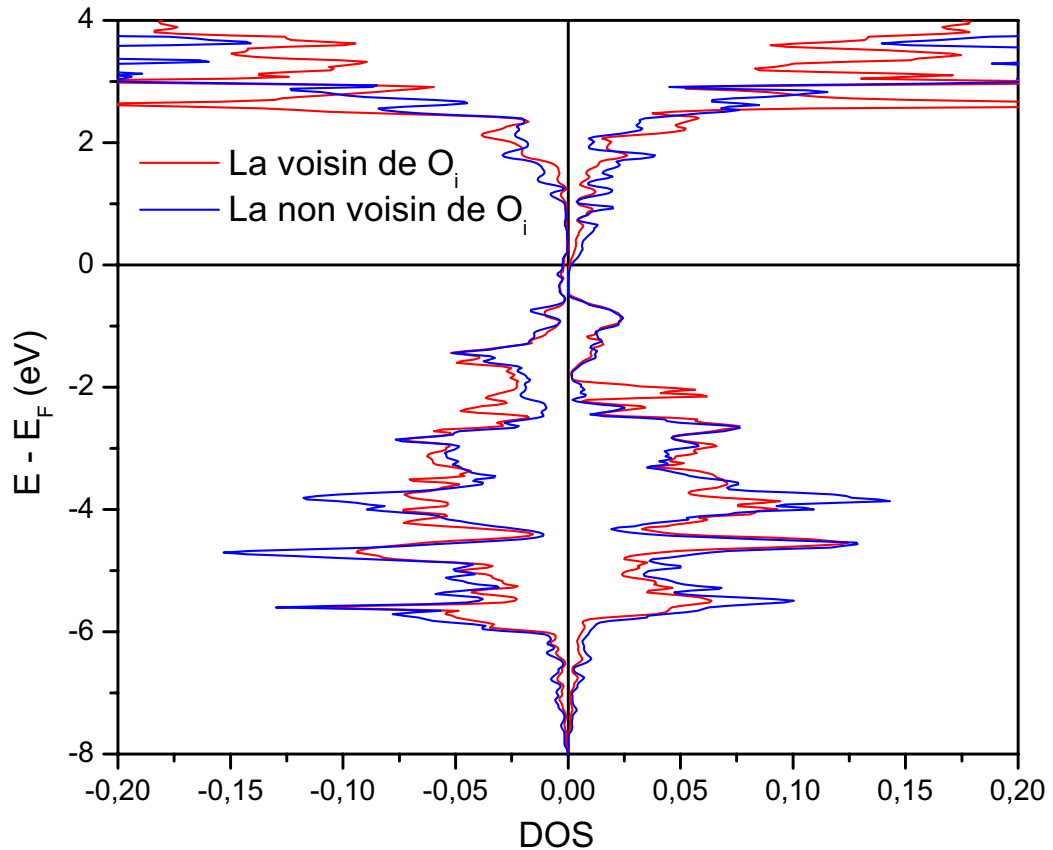


Figure 30 : $La_2NiO_{4.125}$: Courbes de densités d'états des atomes de lanthane voisins et non voisins de l'oxygène interstitiel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

(iv) La confrontation des Figures 31 et 32 relatives aux orbitales t_{2g} d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ des nickels premiers voisins et non voisins de O_i n'indique que de très légères différences, hormis pour les contributions de d_{z^2} . Concernant les spins majoritaires β , le haut de la bande d_{z^2} du nickel est caractérisé par une contribution aux densités d'états au voisinage du niveau de Fermi ($E < E_F$). Cette contribution est responsable de la **conductivité électronique de $La_2NiO_{4.125}$ selon l'axe c** de la structure. D'autre part, elle présente la même évolution que celle caractérisant les états du lanthane et de l'oxygène apical décrite précédemment. Cette observation indique que la conduction électronique dans la direction [001] met également en jeu les orbitales du lanthane et de l'oxygène apical. Cependant, conformément aux résultats expérimentaux, la confrontation des densités d'états d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ met en évidence le caractère

plus faible de la conductivité selon l'axe c comparativement à celle existant dans le plan (ab). La densité d'états au voisinage du niveau de Fermi est en effet beaucoup moins élevée pour l'orbitale d_{z^2} qu'elle ne l'est pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$.

Les bandes de valence à caractère oxygène prédominant, mélangées aux orbitales t_{2g} et e_g du nickel sont situées en dessous de ~ -3 eV par rapport au niveau de Fermi. Au-delà, les bandes à caractère métal prédominant se répartissent en énergie en fonction du **champ cristallin** et de la **différenciation échange-corrélation entre spin majoritaire β et minoritaire α** . Les bandes de type t_{2g}^α et t_{2g}^β situées largement en dessous de E_F sont entièrement remplies impliquant la distribution $t_{2g}^{3(\alpha)}$ et $t_{2g}^{3(\beta)}$. La situation caractérisant les bandes issues de e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) est plus complexe. La bande d_{z^2} est logiquement plus étroite étant donné que les distances Ni-O_{ap} sont les plus grandes (elle correspond à une largeur voisine de 2,2 eV). En revanche, la bande $d_{x^2-y^2}$, qui correspond à des distances Ni-O_{eq} beaucoup plus courtes, est nettement plus large (de l'ordre de 3.5 eV). Le bas de bande de ces deux catégories de densités d'états se situe sensiblement à la même énergie. Néanmoins, ces bandes se différencient nettement en énergie selon leur état de spin, majoritaire ou minoritaire. Les électrons de ces bandes sont donc nettement polarisés en spin. La bande $d_{z^2}^\beta$ de spin majoritaire affleure le niveau de Fermi par le bas et est de ce fait pleine. La bande $d_{z^2}^\alpha$ de spin minoritaire affleure le niveau de Fermi par le haut et est par conséquent vide. Cet ensemble de configurations $d_{z^2}^{1(\beta)}$, $d_{z^2}^{0(\alpha)}$ polarise les électrons de la bande $d_{x^2-y^2}$ en les différenciant par leur état de spin (α ou β). La bande $d_{x^2-y^2}^\beta$ coupe E_F à $\sim 2/3$ de sa base et comporte de ce fait une part importante d'états k^β vides. Réciproquement, la bande $d_{x^2-y^2}^\alpha$, pour laquelle seul le bas coupe également le niveau de Fermi, n'est que faiblement occupée par des électrons de spin minoritaire. La structure électronique du nickel dans l'oxyde La₂NiO_{4.125} peut ainsi être schématisée de la façon suivante : $t_{2g}^{3(\beta)}$, $t_{2g}^{3(\alpha)}$, $d_{z^2}^{1(\beta)}$, $d_{z^2}^{(1-a)(\beta)}$, $d_{x^2-y^2}^{b(\alpha)}$ dans la mesure où l'on doit avoir, pour un degré d'oxydation moyen de +2.25 du nickel, une configuration $3d^{7.75}$, c'est-à-dire : $1 - a + b = 0.75$ ($b = a - 0.25$). Par conséquent, **le nickel peut être décrit comme résultant d'un nickel +III à spin faible ($t_{2g}^6 d_{z^2}^{1(\beta)}$) auquel on ajouterait une bande partiellement remplie de type $d_{x^2-y^2}$** . L'échange-corrélation qui stabilise les spins majoritaires et déstabilise les spins minoritaires de cette bande provoque un transfert $\alpha \rightarrow \beta$ important. La Figure 33 schématise la description qui vient d'être énoncée.

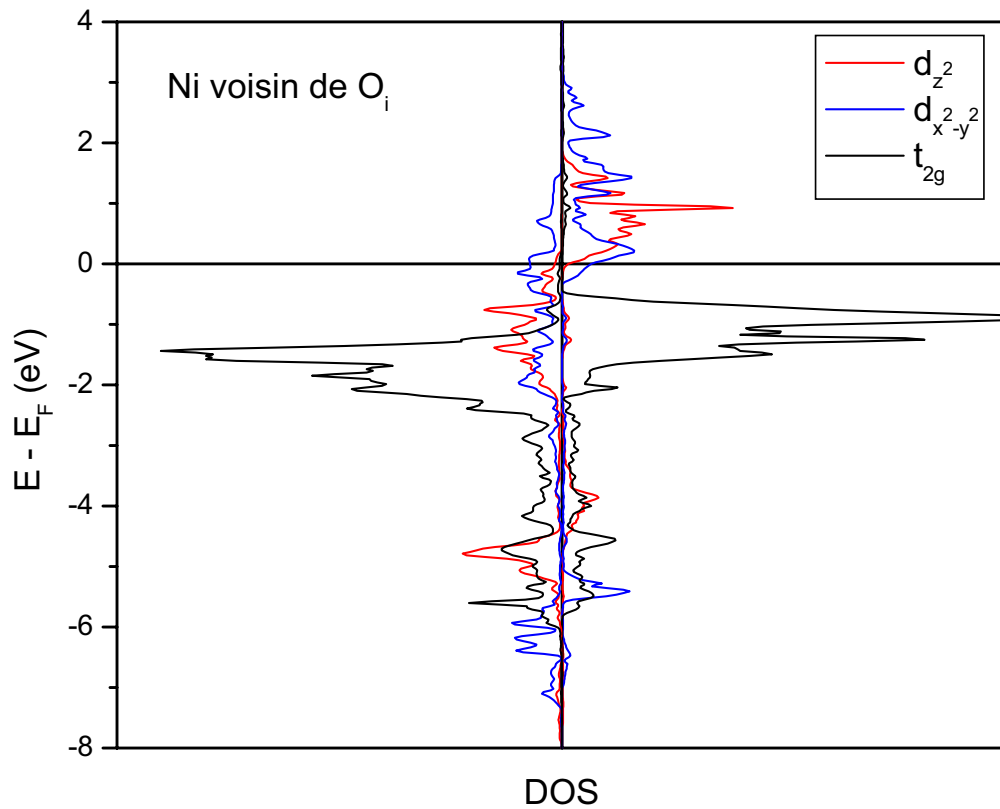


Figure 31 : $La_2NiO_{4.125}$: Courbes de densités d'états des atomes de nickel voisins de l'oxygène interstitiel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

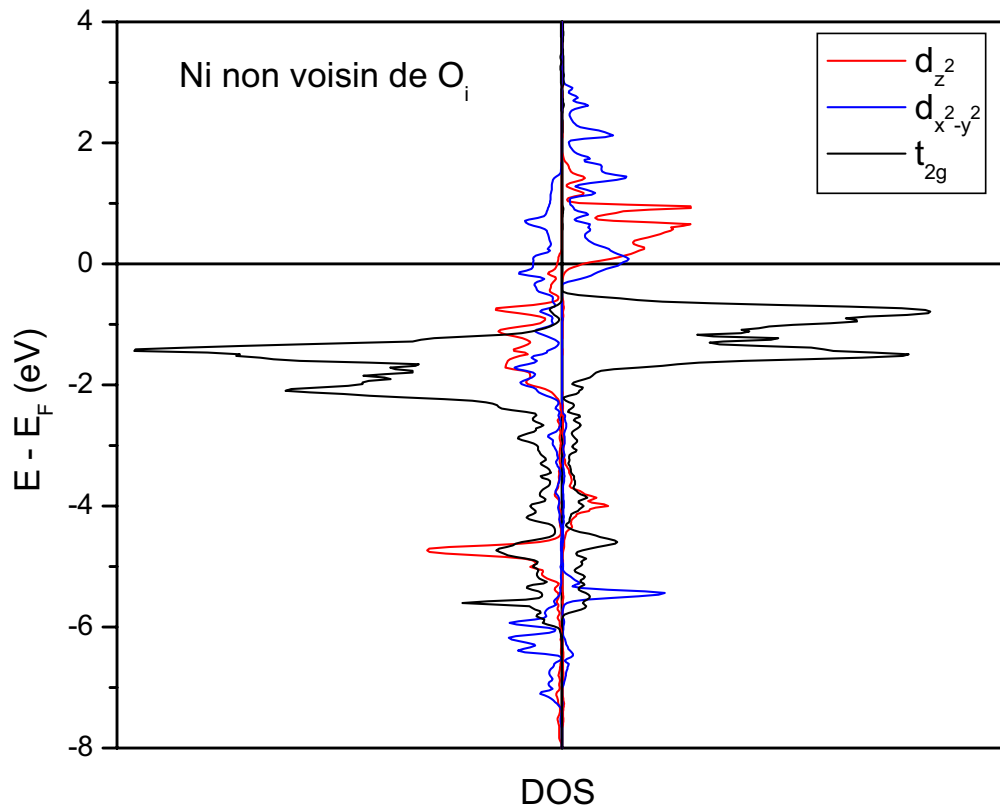


Figure 32 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Courbes de densités d'états des atomes de nickel non voisins de l'oxygène interstitiel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

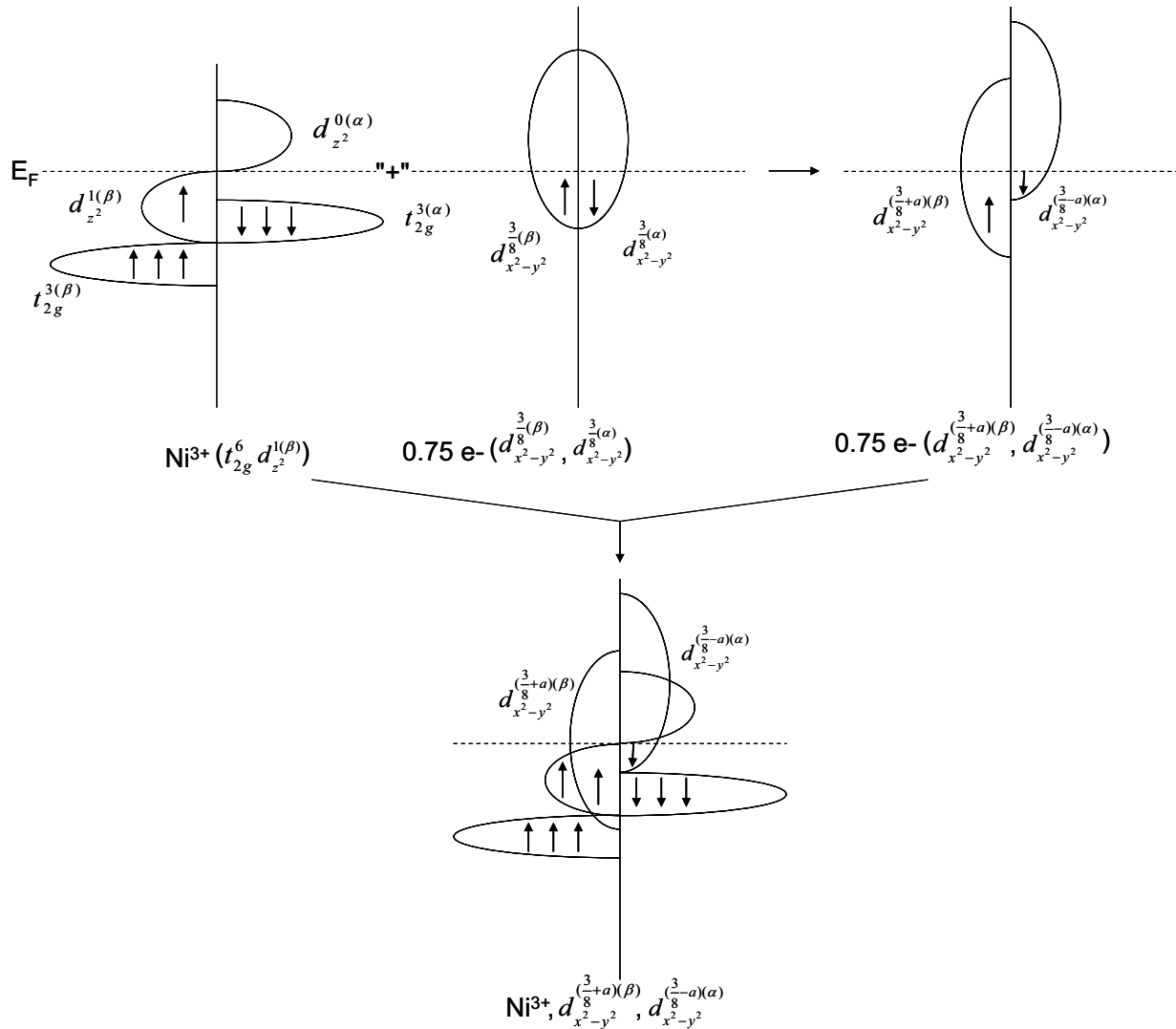


Figure 33 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Représentation schématique des bandes du nickel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α .

(v) La Figure 34 montre que la contribution des orbitales des oxygènes équatoriaux proches et éloignés de O_i est identique. Cet effet paraît normal compte tenu des distances $\text{O}_i\text{-O}_{\text{eq}}$. On peut noter également la forte contribution de l'oxygène équatorial à la bande de conduction de nature $d_{x^2-y^2}$, notamment en ce qui concerne les spins majoritaires β . Cette tendance traduit bien la forte covalence attendue pour des liaisons Ni-O entre des orbitales $\text{O}(2p)$ et $\text{Ni}(3d)$ d'énergie sensiblement identique. Une différence de caractère covalent apparaît entre les spins minoritaires et les spins majoritaires. Cet effet avait déjà été observé au laboratoire sur les composés LaMnO_3 et CaFeO_3 .

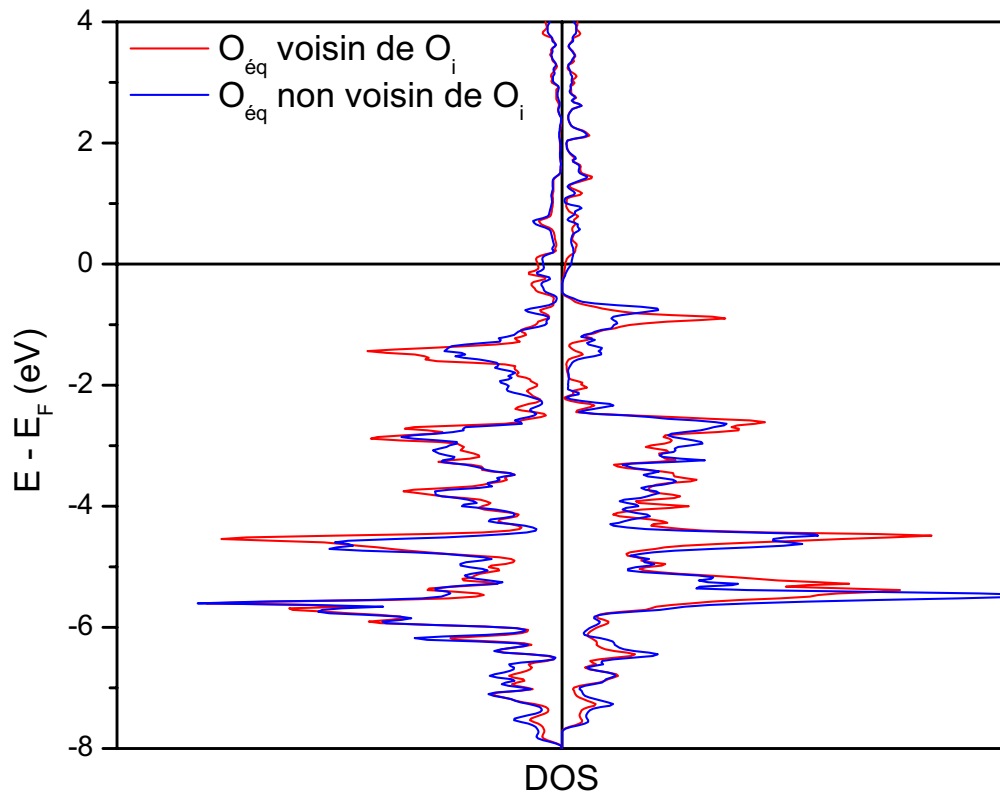


Figure 34 : $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Courbes de densités d'états des atomes d'oxygène équatoriaux voisins et non voisins de l'oxygène interstitiel ; gauche : de spin majoritaire, β ; droite : de spin minoritaire, α (calculs menés en utilisant le code Wien2k).

L'étude de la cérine non stœchiométrique tend à démontrer que les facteurs de transferts de charge entre cations de valence mixte (Ce^{4+} , Ce^{3+}), potentiellement susceptibles de favoriser le transport atomique, ne représentent pas le facteur prédominant. Les transferts de charge entre oxygènes et cations ($\text{O}^{2-} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{O}^- + \text{Ce}^{3+}$), qui pourraient également faciliter la diffusion, sont aussi très faibles. Les propriétés de conduction ionique dans ce matériau semblent être principalement reliées à des effets d'évolution locale des volumes atomiques ainsi qu'à la forte aptitude de l'ion oxygène à déformer son nuage électronique au cours de la diffusion. En ce qui concerne l'étude de la cérine dopée, les effets stériques semblent influencer fortement la sélection du chemin de diffusion préférentiel. Ces différences concernent à la fois les effets de stabilité des défauts associés entre les dopants et la lacune et les barrières énergétiques régissant le processus de diffusion. La cérine dopée au lanthane semble constituer le système le plus favorable sur le plan de

l'énergie d'activation pour le chemin optimal mais conduit à l'inverse à des barrières très élevées pour les autres chemins de diffusion. La cérine dopée au lutétium est caractérisée par une énergie d'activation plus élevée mais ne présente pas une anisotropie aussi élevée du point de vue énergétique entre les divers chemins de diffusion. D'autre part, les effets électrostatiques reliés à la charge des dopants semblent exercer une influence sur les énergies d'activation qu'il convient de considérer conjointement avec les effets d'ordre stérique. Cette étude a permis de souligner en particulier le rôle favorable des cations du réseau hôte, plus fortement chargés que les cations dopants, du point de vue de l'abaissement de la densité d'énergie électrostatique positive générée à l'état de point selle. Cette observation pourrait signifier qu'un dopage par des ions trivalents est préférable à un dopage réalisé à partir de cations divalents (pour des dopants de tailles similaires).

La comparaison de la thorine et de la cérine non stœchiométriques indique clairement que l'infériorité des propriétés de conduction ionique de la thorine est reliée à une contrainte stérique locale beaucoup plus élevée dans la thorine. Le dopage par l'ion yttrium conduit – pour un taux de dopants élevé – à un rapprochement des performances de la thorine et de la cérine. Dans les configurations 2D et 1D, cette caractéristique peut être reliée en particulier à l'intervention d'un ion yttrium de taille moyenne plus favorable sur le plan de la contrainte locale. Dans l'oxyde $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, les effets prédominants sont essentiellement de nature stérique.

L'étude menée pour l'oxyde $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ a permis de caractériser finement cet oxyde du point de vue structural. Cette approche valide le modèle structural obtenu expérimentalement en mettant en évidence l'existence des basculements d'octaèdres consécutifs à l'intercalation d'oxygène O^{2-} entre les feuillets de formule La_2O_2 . Les défauts de Frenkel majoritaires correspondent à ceux impliquant des lacunes anioniques situées dans le plan équatorial NiO_2 . Un élargissement des sites interstitiels occupés se produit par effet de relaxation ionique. Ces deux aspects tendent à conforter le modèle établi au laboratoire concernant la diffusion selon l'axe c dans cet oxyde. Le transport atomique selon cet axe fait l'objet de travaux actuels. La diffusion dans le plan (ab) a été considérée selon un mécanisme interstitiel direct. La mobilité de l'oxygène selon ce chemin est assistée à la fois par des effets stériques et par des phénomènes de transferts de charge, qui demeurent néanmoins modérés. L'analyse topologique a permis de démontrer que l'oxygène interstitiel correspond à une entité O^{2-} à l'état initial et que celui-ci ne passe pas par un état O^{\cdot} au cours du transport atomique selon ce chemin de diffusion. Les courbes de densités d'états montrent notamment que le nickel peut être décrit dans cet oxyde comme résultant d'un nickel +III à spin faible ($t_{2g}^6 d_{z^2}^{1(\beta)}$) auquel on ajouterait une bande partiellement remplie de type $d_{x^2-y^2}$. L'échange-corrélation qui stabilise les spins majoritaires et déstabilise les spins minoritaires de cette bande provoque un transfert $\alpha \rightarrow \beta$ important. Le rôle de la polarisation de spin sur la covalence de la liaison a également été mis en évidence. L'exploitation des résultats apportés par l'analyse topologique considérée de façon conjointe avec les cartes de densité d'énergie électrostatique fournit une sonde locale puissante pour l'étude de la diffusion dans les solides.

Références bibliographiques

- [1] : G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev.*, **B 47**, RC558 (1993); G. Kresse, PhD Thesis (1993), Technische Universität, Wien; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15 (1996); G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev.*, **B 54**, 11169 (1996).
- [2] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna, University of Technology, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2; WIEN2k, <http://www.wien2k.at>.
- [3] : G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev.*, **B 59**, 1758 (1999); P.E. Blöchl, *Phys. Rev.*, **B 50**, 17953 (1994).
- [4] : E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114**, 15 (2000), G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev.*, **B 64**, 195134 (2001); K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, **147**, 71 (2002).
- [5] : J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B 45**, 13244 (1992).
- [6] : J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [7] : **Density Functional Theory Calculations on Microscopic Aspects of Oxygen Diffusion in Solids**, C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, *Xth International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics*, Vrije Universiteit Brussel, September 7-12, 2003, Brussels, Belgium (C6); **Density Functional Theory Calculations on Microscopic Aspects of Oxygen Diffusion in Ceria-based Materials**, C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, S. Matar, sous presse, à paraître dans: *International Journal of Quantum Chemistry, Special Issue : Tenth International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics-Part I/II*, issue edited by P. Geerlings, F. De Proft, C. Van Alsenoy.
- [8] : **Modeling of Oxygen Transport in Oxide Ionic Conductors as S.O.F.C. Electrolytes or Cathode Materials**, C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, *3rd International Conference "COMPUTATIONAL MODELING AND SIMULATION OF MATERIALS"*, May 30-June 4, 2004, Acireale, Sicily (C-3 :L04); **Modeling of Oxygen Transport in Oxide Ionic Conductors Within the Density-functional Theory**, C. Frayret, A. Villesuzanne, M. Pouchard, proceeding accepté, à paraître dans: *Proceedings of the 3rd International Conference "COMPUTATIONAL MODELING AND SIMULATION OF MATERIALS"*, Techna-Group Series Advances in Science and Technology, 42-46, May 30-June 4, 2004, Acireale, Sicily, Part A, p. 797-804.
- [9] : R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta. Crystallogr.*, **A 32**, 751 (1976).
- [10] : G.B. Balazs, R.S. Glass, *Solid State Ionics*, **76**, 155 (1995).
- [11] : J.M. Tranquada, Y. Kong, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, D.E. Rice, V. Sachan, *Phys. Rev.*, **B 50**, 6340 (1994).
- [12] : W. Paulus, A. Cousson, G. Dhalenne, J. Berthon, A. Revcolevschi, S. Hosoya, W. Treutmann, G. Heger, R. Le Toquin, *Solid State Sci.*, **4**, 565 (2002).
- [13] : J.D. Axe, communication privée (modèle décrit dans la référence [11]).
- [14] : L. Minervini, R.W. Grimes, J.A. Kilner, K.E. Sickafus, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2349 (2000).

Chapitre

5

Etude par RMN de l'¹⁷O de la diffusion de l'oxygène dans la cérine dopée

Sommaire

I - Etude du phénomène de diffusion dans les solides par RMN	210
I.1 - Principes de base de la RMN	210
I.2 - La spectroscopie de haute résolution MAS	212
I.3 - Les effets de relaxation en RMN	213
I.3.1 - Temps de relaxation spin-réseau (ou temps de relaxation longitudinal)	213
I.3.2 - Temps de relaxation spin-spin (ou temps de relaxation transverse)	219
I.4 - Le phénomène d'échange chimique	221
II - Etude du phénomène de diffusion par RMN de l'¹⁷O dans la cérine dopée	224
II.1 - Mode de synthèse des échantillons	224
II.2 - Préparation des échantillons par échange isotopique	226
II.3 - Etude de la diffusion de l'oxygène par RMN de l'¹⁷O	227

Ce chapitre dans lequel la RMN est mise en avant est le point de départ d'une approche expérimentale susceptible de fournir des informations à l'échelle microscopique sur le plan de la diffusion dans les oxydes conducteurs ioniques. L'étude de plusieurs solutions solides de cérine doit permettre de fournir une caractérisation microscopique de la diffusion et d'indiquer si des différences peuvent être relevées entre ces divers oxydes. Le premier enjeu de ce travail correspond à l'identification de la méthode appropriée pour étudier ce phénomène, i.e. examen du phénomène d'échange chimique ou étude menée sur la base des temps de relaxation.

I - Etude du phénomène de diffusion dans les solides par RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique particulièrement sensible aux interactions des moments nucléaires avec les champs magnétiques produits par leurs environnements locaux. La diffusion d'un moment nucléaire peut générer des fluctuations au niveau de ces champs et affecter ainsi de façon significative la résonance observée. En particulier, le phénomène de diffusion atomique influence certains temps de relaxation, tels que les *temps de relaxation spin-réseau* (T_1 , $T_{1\rho}$ et T_{1D}) et le *temps de relaxation spin-spin* (T_2). L'évolution de ces grandeurs en fonction de la température donne accès à une information à l'échelle microscopique du phénomène de diffusion activé thermiquement pour le cas des matériaux présentant une seule catégorie de défauts ponctuels. Lorsque différentes catégories de défauts inéquivalents sont présentes dans une structure, ces grandeurs perdent de leur attrait dans la mesure où leur évaluation ne donnerait accès qu'à une analyse globale moyenne des différents mécanismes de diffusion. Dans ce cas, la diffusion peut être étudiée, d'un point de vue microscopique, à partir du phénomène d'*échange chimique*. Les principes de base de ces diverses possibilités d'étude des processus de diffusion par RMN sont décrites ci-après.

I.1 - Principes de base de la RMN

Une expérience de RMN fait appel à deux catégories de champs magnétiques. Un premier champ magnétique, \vec{B}_0 , orienté selon l'axe z, permet de lever la dégénérescence des niveaux nucléaires en $(2I+1)$ niveaux Zeeman (Figure 1). A l'équilibre, la population P_m de chaque niveau m suit la loi statistique de Boltzmann, caractéristique d'un équilibre thermodynamique : $P_m = A \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$ (Figure 2).

Des transitions ($\Delta E = \hbar\gamma B_0$) entre les états « splittés », notés « up » ($-\frac{1}{2}$) et « down » ($\frac{1}{2}$), sont alors induites par un second champ magnétique, \vec{B}_1 , alternatif et de fréquence $\omega_0 = \gamma B_0$, appliqué dans un plan normal au champ constant, \vec{B}_0 (ω_0 représente la fréquence de Larmor) (Figure 3). Lorsque le champ \vec{B}_1 est coupé, le système retourne vers des populations des états up et down correspondant à son état d'équilibre (Figure 2).

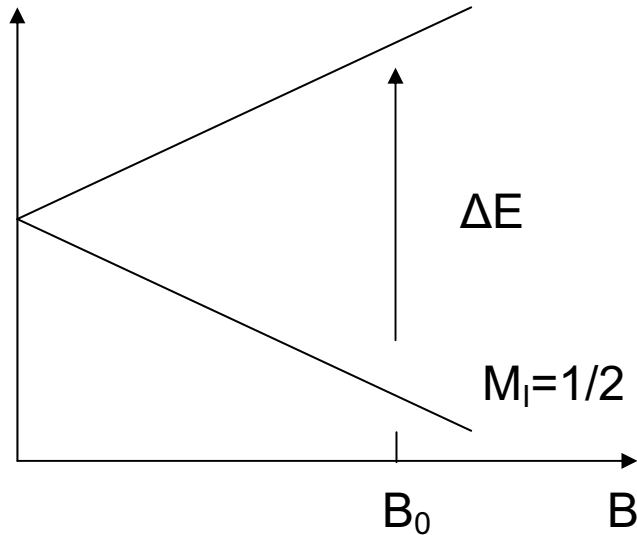


Figure 1 : Un champ magnétique constant, \vec{B}_0 , donne lieu à une interaction de Zeeman ($\Delta E = \gamma \hbar B_0$) qui a pour conséquence de « splitter » le moment angulaire nucléaire (Exemple d'un noyau de spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ et $\gamma > 0$).

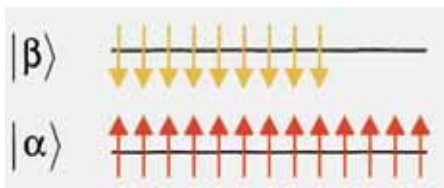


Figure 2 : Représentation schématique du peuplement des états de spin up ($|\alpha\rangle$) et down ($|\beta\rangle$) à l'équilibre.

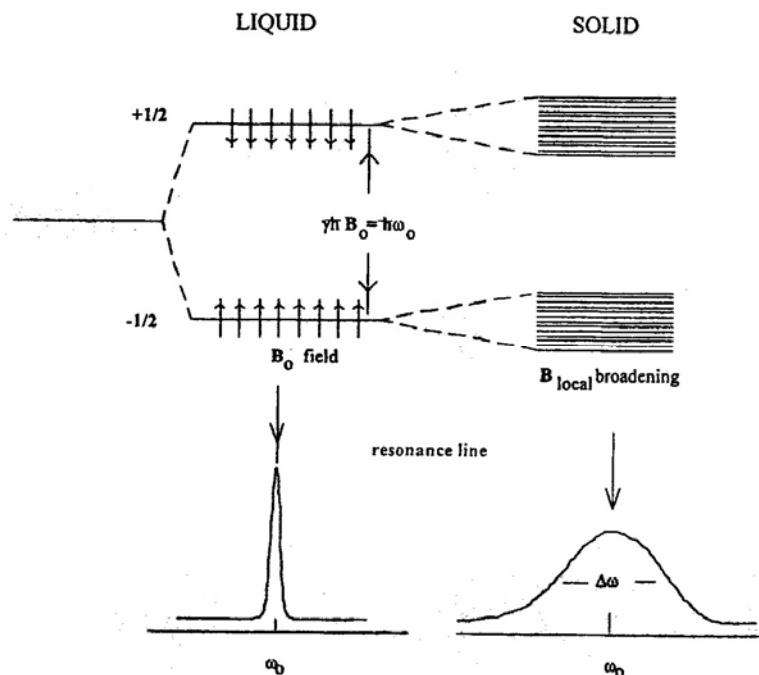


Figure 3 : Détection d'un signal RMN dans le cas d'un liquide et d'un solide.

Dans un liquide, la transition entre les deux états de spin, initiée par le champ \vec{B}_1 , donne lieu à une raie de résonance étroite. Dans un solide, même lorsque tous les noyaux se situent dans le même environnement, le champ dipolaire varie d'un site à un autre et conduit à un éclatement (« splitting ») des états quantiques. Cet effet a pour conséquence d'élargir la raie de résonance, qui demeure malgré tout centrée en ω_0 . Cet élargissement est généralement relativement conséquent et entrave fréquemment l'évaluation des déplacements chimiques. La méthode de rotation à l'angle magique « RMN MAS » (Magic Angle Spinning) permet de remédier à ce problème (c.f. partie suivante).

I.2 – La spectroscopie de haute résolution MAS

Avant de réaliser une étude des *temps de relaxation* ou du phénomène d'*échange chimique*, il faut préalablement réaliser un spectre de haute résolution par RMN MAS (Magic Angle Spinning) qui permet d'identifier le nombre de sites cristallographiques intervenant au niveau du processus de diffusion. Dans cette technique, mise au point spécifiquement pour les solides, l'échantillon est positionné de façon à former un angle de 54.7° avec le champ \vec{B}_0 et est placé en rotation rapide suivant cet angle (Figure 4).

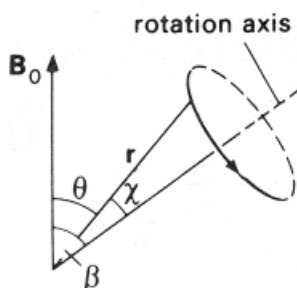


Figure 4 : Schéma de principe de la rotation à l'angle magique (β).

Cet angle est appelé **angle magique** dans la mesure où il permet de s'affranchir des interactions dipolaires dans les solides (*i.e.* $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0$) et d'obtenir de ce fait, dans un échantillon solide, un signal fin analogue à celui observé dans le cas des liquides pour lesquels le mouvement brownien rapide des particules fait disparaître ce terme. L'élargissement résultant de la contribution dipolaire est éliminé si la vitesse de rotation dans le dispositif MAS est supérieure à la largeur de bande observée en RMN statique. Les sondes MAS développées à l'heure actuelle, dont la vitesse de rotation atteint plusieurs dizaines de kHz, permettent d'obtenir un spectre haute résolution pour de nombreux signaux d'échantillons solides. Le domaine d'application de la spectroscopie MAS pour l'étude des solides est ainsi analogue à celui de la RMN haute résolution employée pour les liquides : elle est utilisée pour identifier les environnements chimiques des espèces dans un échantillon solide. Le déplacement chimique (*i.e.* le positionnement de la raie de résonance) fournit une indication de l'environnement chimique dans lequel se situe le noyau tandis que l'intensité du signal représente une mesure de la fraction de noyaux situés dans cet environnement. Dans le cadre de l'étude d'un phénomène de diffusion, la spectroscopie MAS appliquée à

l'échantillon solide à température ambiante permet de déterminer si l'étude du phénomène de diffusion doit être effectuée à partir de mesures de temps de relaxation (*i.e.* un seul signal par RMN MAS, traduisant l'existence d'une seule catégorie de sites inéquivalents) ou à travers l'effet d'échange chimique (*i.e.* obtention de différents signaux par RMN MAS, plus ou moins bien résolus, traduisant la présence de plusieurs catégories de sites inéquivalents).

I.3 – Les effets de relaxation en RMN

Une expérience de RMN est caractérisée par l'existence de deux projections de l'aimantation macroscopique, une projection longitudinale, le long de l'axe z (*i.e.* parallèlement au champ appliqué) et une projection transverse située dans le plan (x,y) (*i.e.* perpendiculairement au champ appliqué). Ces aimantations sont toutes deux sujettes à des phénomènes de relaxation, *i.e.* leurs amplitudes sont dépendantes du temps. Ces effets sont évalués à partir de la mesure des temps de relaxation **longitudinal** (ou spin-réseau), T_1 , $T_{1\rho}$ et T_{1D} , et **transverse** (ou spin-spin), T_2 .

I.3.1 – Temps de relaxation spin-réseau (ou temps de relaxation longitudinal)

Immédiatement après leur immersion dans le champ externe, les spins de l'échantillon se trouvent dans un état de non équilibre étant donné que les deux états de spin sont peuplés de façon égalitaire (Figure 5) et que $M = 0$. L'élaboration d'une aimantation d'équilibre requiert un temps T_1 et la variation selon l'axe z de la composante d'aimantation macroscopique est régie par l'équation différentielle du premier ordre suivante :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1)$$

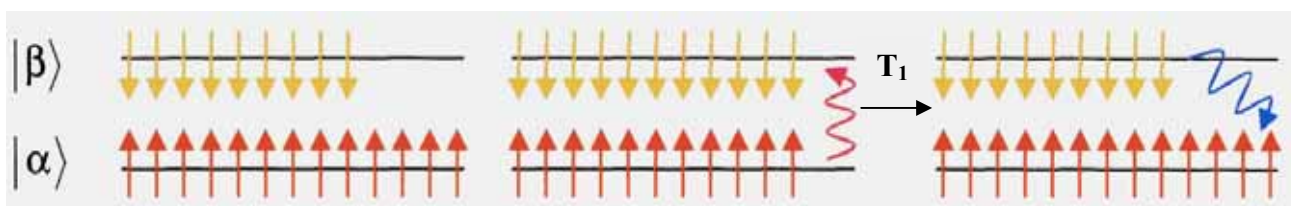


Figure 5 : Relaxation spin-réseau.

De ce fait, $\frac{1}{T_1}$ représente la constante de vitesse associée au passage du système perturbé au système à l'état d'équilibre. Durant le temps T_1 , l'énergie est transférée des spins à l'environnement des noyaux, *i.e.* au réseau. Ce phénomène se produit par absorption ou émission de phonons, en faisant intervenir l'échange d'énergie $\hbar\omega$, ou par couplage avec les spins d'électrons libres dans le cas des métaux. Ainsi, le temps de relaxation longitudinal peut

également être appelé *temps de relaxation spin-réseau*. Le temps T_1 est associé à la décroissance exponentielle caractéristique de ce phénomène de relaxation :

$$\frac{P_{eq} - P_t}{P_{eq} - P_0} = \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \quad (2)$$

dans laquelle $(P_{eq} - P_t)$ représente la différence de population entre l'état d'équilibre pour un état de spin donné et la population après le temps t (P_{eq} correspond rigoureusement à la population à $t \rightarrow \infty$). Lorsqu'une certaine mobilité des atomes est réalisée dans le réseau au moyen d'un phénomène de diffusion, la constante de vitesse associée au retour à l'état d'équilibre du système est modifiée.

L'inverse du temps de relaxation spin-réseau, T_1^{-1} , est proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle $G_D(t)$, notée $J(\omega_L)$ [1]:

$$T_1^{-1} \propto J(\omega_L) \quad (3)$$

Dans cette équation, $J(\omega)$ représente la fonction de densité spectrale du champ local fluctuant et peut atteindre des fréquences allant jusqu'à τ_C^{-1} . $J(\omega)_L$ correspond à la fonction de densité spectrale du champ local fluctuant à la fréquence de Larmor. Le temps de corrélation, τ_C , caractérisant la fonction de corrélation temporelle $G_D(t)$, est directement relié au temps de résidence moyen, τ , entre des sauts atomiques successifs. De la même façon que pour le temps de résidence moyen, τ , le temps de corrélation dépend de la température selon une loi d'Arrhénius :

$$\tau_C = \tau_{C0} \exp(E_A / k_B T) \quad (4)$$

dans laquelle E_A représente l'énergie d'activation du processus de diffusion.

Dans la théorie BPP [2] (théorie établie par Bloembergen, Purcell et Pound formulée initialement pour les liquides puis appliquée au cas des solides [3]), la diffusion est considérée comme un processus Markovien, de sorte que l'on peut formuler la fonction de corrélation $G_D(t)$ selon l'expression :

$$G_D(t) = G(0) \exp\left(\frac{-|t|}{\tau_C}\right) \quad (5)$$

La forme de la fonction de densité spectrale, $J(\omega)$, correspondant à ce modèle est lorentzienne :

$$J(\omega) = G(0) \frac{2\tau_C}{1 + (\omega\tau_C)^2} \quad (6)$$

Soit :

$$T_1^{-1} \propto G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_L \tau_c)^2} \quad (7)$$

La Figure 6 présente la fonction $J(\omega)$ pour trois gammes de températures (faibles, moyennes, élevées) en prenant en considération le fait que $\int J(\omega) d\omega$ est une constante. Cette figure indique très clairement que la courbe $T_1^{-1}(T)$, mesurée pour une certaine fréquence de Larmor, passe par un maximum pour une température qui permet de satisfaire la relation : $\omega_L \tau_c \approx 1$ (i.e. la fréquence de saut, Γ_c , est égale à la fréquence de précession de Larmor ω_L).

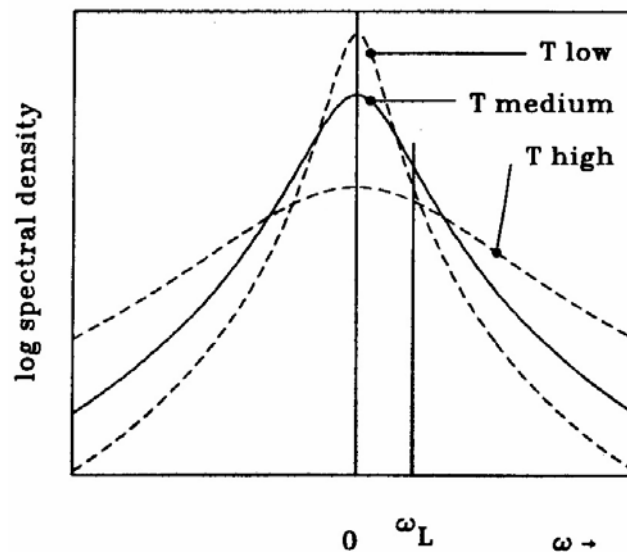


Figure 6 : Fonction $J(\omega)$ pour trois gammes de températures (faibles, moyennes, élevées).

L'expérience de RMN permettant l'étude du phénomène de diffusion à partir du temps de relaxation spin-réseau en utilisant le modèle BPP consiste à mesurer $T_1^{-1} = f(T)$ et à « fitter » la courbe expérimentale obtenue en utilisant la relation (7) dans laquelle on introduit l'expression de τ_c (4). Les temps de relaxation T_1 sont en général de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-10} s (Figures 7 et 9).

A la place de l'équation (7), il est toutefois préférable d'utiliser des modèles plus sophistiqués qui tiennent compte de façon explicite de l'existence des défauts ponctuels sur le plan de l'influence de la diffusion au niveau du temps T_1 . Ces modèles introduisent une correction spatiale et une correction temporelle. La correction spatiale prend en considération le fait que toutes les rencontres d'un noyau et d'un défaut n'ont pas pour résultat un déplacement du noyau (effet bien connu dans la diffusion de traceurs). La correction temporelle est reliée au fait que les sauts résultant de la rencontre d'un noyau et d'un défaut

ponctuel sont trop rapides pour produire une relaxation. Une relaxation suffisamment importante n'est obtenue qu'à la suite de plusieurs rencontres. Ces effets sont inclus dans un modèle appelé « modèle de rencontre » proposé par Eisenstadt et Redfield [4]. Wolf [5] a ensuite généralisé et étendu ce « modèle de rencontre » en réalisant une simulation pour la gamme entière de valeurs $\omega_L \tau_C$, incluant notamment $\omega_L \tau_C \approx 1$, et en calculant ainsi des valeurs de $J(\omega)$ pour différents mécanismes de diffusion.

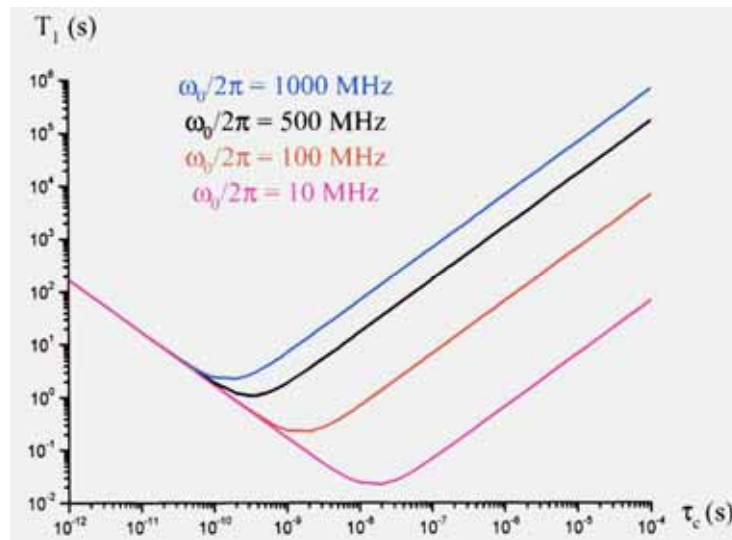


Figure 7 : Temps de corrélation accessibles à partir d'une mesure de temps de relaxation T_1 pour différentes fréquences de Larmor.

La mesure du temps de relaxation T_1 peut être réalisée à partir d'une séquence « Inversion-Récupération » (« Inversion-Recovery »), représentée sur la Figure 8.

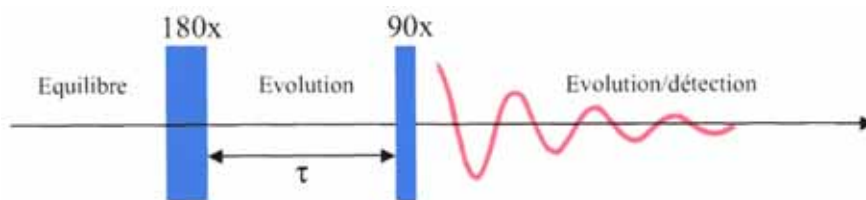


Figure 8 : Séquence « Inversion-Récupération » permettant la mesure de temps de relaxation T_1 .

Au-delà de l'évaluation de T_1 , il est également possible de mesurer une autre catégorie de temps de relaxation spin-réseau, notée $T_{1\rho}$ et évaluée dans un repère tournant. La relaxation spin-réseau dans le repère tournant est mesurée en étudiant la décroissance du signal RMN « locké » dans une direction transverse par un second pulse de radiofréquence [6]. L'estimation de $T_{1\rho}$ (*i.e.* du temps de relaxation spin-réseau dans le repère rotatif [7]) fournit une mesure de la densité spectrale $J(\omega_1)$ dans laquelle $\omega_1 = \gamma H_1$, H_1 étant l'amplitude du

champ de radiofréquence en rotation à la fréquence ν_0 . L'intérêt de $T_{1\rho}$ réside dans le fait que les temps de corrélation mesurables à partir de cette méthode sont différents de ceux accessibles à partir des mesures de temps T_1 et T_2 (Figure 9). Ce temps de relaxation $T_{1\rho}$ permet en effet d'accéder à des valeurs de τ_c se situant dans la gamme : 10^{-2} - 10^{-8} s.

Outre les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$, une troisième catégorie de temps de relaxation spin-réseau peut être utilisée en vue d'étudier des processus de diffusion relativement lents (Figure 9). Ce temps de relaxation, qui résulte de l'introduction d'un champ dipolaire local, a été nommé temps de relaxation dipolaire, T_{1D} [8].

Les différentes gammes de temps de corrélation accessibles à partir des temps de relaxation T_1 , $T_{1\rho}$, T_{1D} , et T_2 sont répertoriées sur la Figure 9.

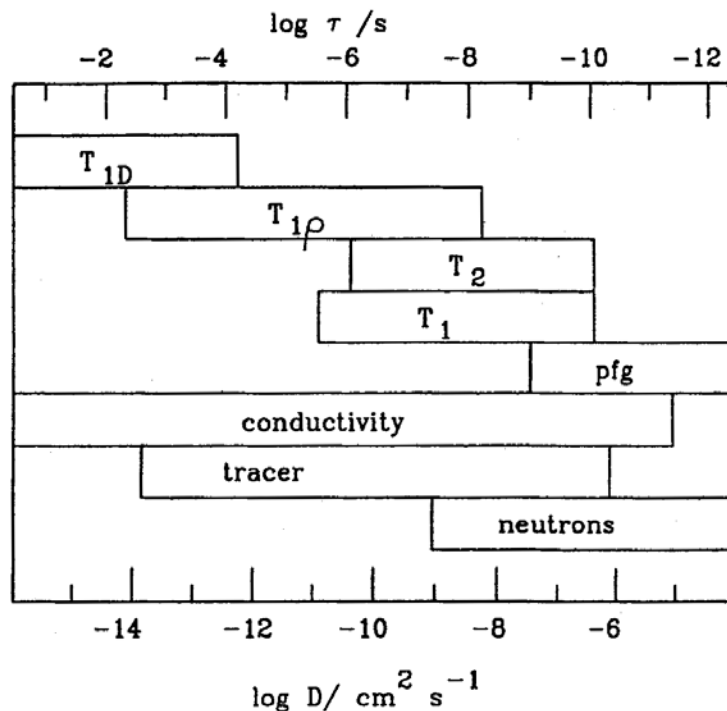


Figure 9 : Représentation schématique des échelles de temps de corrélation accessibles à partir des mesures de temps de relaxation.

Enfin, il est important de noter que les noyaux quadrupolaires possèdent également une composante de temps de relaxation, T_{1Q} dont il convient de tenir compte lors des mesures de temps de relaxation T_1 . Cette composante surpasse en général les composantes électroniques (T_1) et dipolaires (T_{1d}) dans le cas des noyaux de spin $I > 1$ caractérisés par un moment quadrupolaire non négligeable.

Les noyaux de spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ sont insensibles aux champs électriques. En revanche, les noyaux de spin $I > 1$ correspondent à la fois à des dipôles magnétiques et à des quadrupoles électriques. Ces quadrupoles ont tendance à s'aligner selon les directions de gradients de champ électrique de façon à minimiser les interactions coulombiennes avec les charges électriques présentes au sein du réseau cristallin (Figure 10). L'effet quadrupolaire induit une levée de dégénérescence des transitions Zeeman en différenciant les transitions

entre les niveaux m et $(m-1)$ (Figures 11 et 12). Les perturbations résultant de ce phénomène s'effectuent à deux niveaux : des perturbations du premier ordre indépendantes de ν_0 et des perturbations au second ordre variant en $\frac{1}{\nu_0}$ sur l'ensemble des transitions (Figures 11 et 12).

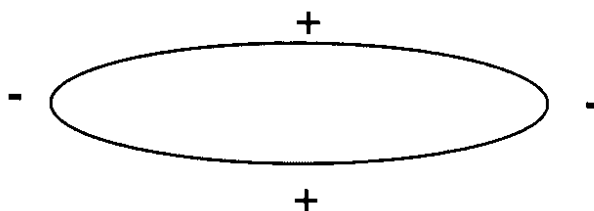


Figure 10 : Représentation schématique de la distribution de charge d'un noyau possédant un moment quadripolaire.

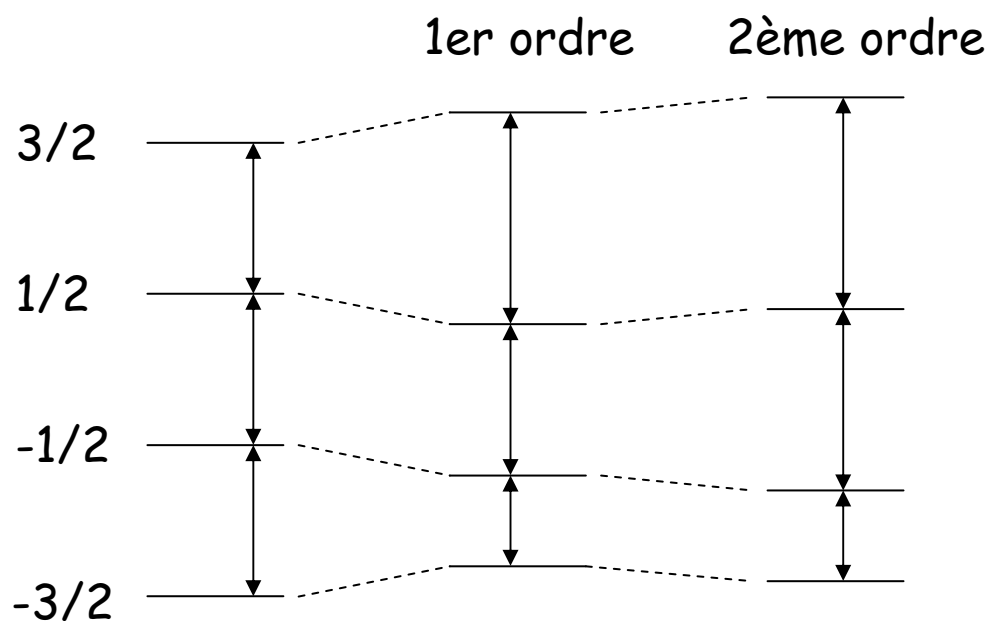


Figure 11 : Effets quadripolaires au premier ordre et au deuxième ordre pour un noyau de spin $I = \frac{3}{2}$.

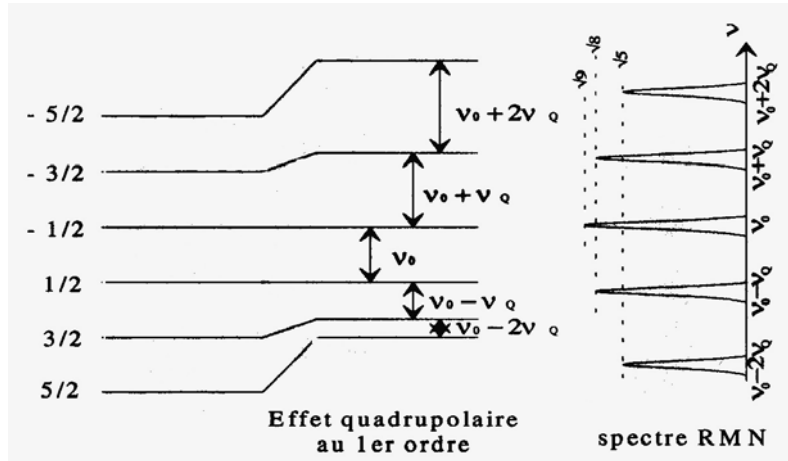


Figure 12 : Effets quadrupolaires pour un spin $I = \frac{5}{2}$ (les valeurs $\sqrt{9}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{5}$ correspondent aux intensités relatives des différentes raies quadrupolaires).

I.3.2 – Temps de relaxation spin-spin (ou temps de relaxation transverse)

Toute transition d'un noyau entre ses états de spin modifie le champ local des noyaux environnants de manière à stimuler une transition dans la direction opposée. Par conséquent, chaque spin effectue en réalité une précession dans un champ $\vec{B}_0 + \vec{B}_i$, \vec{B}_i représentant le champ local créé par les dipôles voisins et variant en r^{-3} . Etant donné que ceux-ci sont orientés de façon aléatoire, le champ local varie d'un point à un autre, conduisant de ce fait à une dispersion de la fréquence de résonance :

$$\Delta\omega_0 = \frac{1}{T_2} \approx \gamma\Delta B_i \quad (8)$$

dans laquelle T_2 représente le temps de corrélation de l'aimantation nucléaire transverse ou temps de relaxation spin-spin.

La durée de vie des états de spin est ainsi raccourcie par ce processus. La largeur du signal RMN est par conséquent affectée par l'existence du champ local. Cependant, l'énergie totale du système de spin ne varie pas au cours de ce phénomène qui peut être considéré comme un processus entropique, tandis que les phénomènes de relaxation spin-réseau correspondent à des processus enthalpiques.

Dans un réseau rigide, les grandeurs caractéristiques de l'équation (8) sont :

- $\Delta B_i \approx 2G$
- $T_2 \approx 100\mu s$
- $\Delta\omega_0 \approx 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$

Dans ce cas, T_2 , est noté T_2'' .

Dans le cas d'un réseau pour lequel les noyaux peuvent se déplacer rapidement, le champ B_i fluctue entre $\pm \Delta B_i$, selon une pseudo-période, τ , égale à l'inverse de la fréquence de saut, Γ . Si $\tau \ll T_2''$, le déphasage entre les spins du mouvement de précession, qui est une fonction locale du champ, possède alors une évolution beaucoup plus lente avec le temps comparativement à celle existant dans le cas d'un champ local fixe. Dans cette situation, le temps de relaxation spin-spin devient :

$$T_2' = \frac{1}{\gamma^2 \Delta B_i^2 \tau} \quad (9)$$

dans laquelle τ représente le temps de saut.

Ce phénomène conduit à une moyennisation de certaines interactions ayant une incidence au niveau de la largeur de la raie de résonance. En effet, le spin nécessite un temps de l'ordre de ω_{int}^{-1} pour ressentir l'influence d'une interaction spin-spin de force $\hbar \omega_{\text{int}}$. Si le temps de saut, τ , est inférieur à ω_{int}^{-1} ($\tau \cdot \omega_{\text{int}}^{-1} < 1$), le noyau ne va percevoir qu'une valeur moyenne de cette interaction. En particulier, l'interaction dipolaire, qui donne lieu à une largeur de bande $\Delta \omega_d$ dans la limite du réseau rigide sera moyennée et la largeur due à l'interaction spin-spin va être diminuée. On entre alors dans les limites $\Delta \omega_d \tau \ll 1$, $\omega_L \tau \gg 1$. La largeur de la raie de résonance devient ainsi :

$$\Delta \omega' = \frac{1}{T_2'} = \langle \Delta \omega_0^2 \rangle \tau \quad (10)$$

Ce phénomène est appelé « **motional narrowing** » dans la mesure où il conduit à un rétrécissement de la largeur de raie. Une autre conséquence du motional narrowing correspond à la moyennisation de l'interaction quadropolaire conduisant à un tenseur de gradient de champ électrique unique lorsque la vitesse de saut est supérieure à cette interaction.

Etant donné que le temps de corrélation suit une loi d'Arrhénius $\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_A / k_B T)$ imposée par l'activation thermique du processus de diffusion, l'expression (10) implique que l'évolution du temps de relaxation T_2' en fonction de la température suit également une loi de type Arrhénius. Par conséquent une mesure de T_2' en fonction de la température permet de déterminer l'énergie d'activation du processus de diffusion et de donner une estimation de $\Delta \omega_d \tau \approx 1$ au début du « motional narrowing ». Le temps de relaxation T_2' permet d'accéder à des valeurs de τ_c se situant dans la gamme : 10^{-6} - 10^{-10} s.

Il est important de noter que pour l'ensemble de ces méthodes de mesure de temps de relaxation, les expériences réalisées donnent accès à des temps de saut, et non à des coefficients de diffusion. Des coefficients d'autodiffusion peuvent cependant être déduits des

mesures de RMN à partir de l'équation $D = \frac{1}{6} \Gamma f r^2$ présentée dans le chapitre 1. La méthode PFG (Pulse Field Gradient) [9] permet la détermination directe du coefficient d'autodiffusion par RMN mais requiert des valeurs de D^* supérieures à 10^{-9} - 10^{-8} cm².s⁻¹.

I.4 - Le phénomène d'échange chimique

Le phénomène d'**échange chimique** correspond à la fusion, par augmentation de température, de deux signaux spectraux attribués à des atomes possédant des environnements chimiques différents (Figure 13). Cet effet porte le nom de "coalescence". La vitesse d'échange entre deux sites inéquivalents est lente à basse température ou à température ambiante mais elle devient de plus en plus rapide par accroissement de la température. Dans le cas d'un processus d'échange entre deux sites inéquivalents de population identique, un élargissement des deux raies de résonance est tout d'abord observé pour les faibles accroissements de température. Cet élargissement correspond à la quantité ($\tau_c \pi^{-1}$) dans laquelle τ_c représente le temps de corrélation du mouvement. Lorsque la vitesse d'échange entre les deux sites approche la différence en fréquence entre les deux raies correspondantes, le système atteint le « régime intermédiaire du mouvement » [10]. Enfin, la "**coalescence**" survient lorsque la vitesse d'échange entre les deux sites inéquivalents devient plus rapide que la séparation en fréquence des pics. Le temps de corrélation est alors fonction de la différence de fréquence entre les deux raies de résonance A et B, *i.e.* $\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$:

$$\tau_{COAL} = \frac{2^{1/2}}{\pi\Delta\omega} \quad (11)$$

La séparation de pic, $\Delta\omega$, typiquement de l'ordre de 10 à 10⁶ Hz, définit l'échelle de temps de l'échange entre les deux sites qui se situe généralement dans la gamme : 0.1 à 10⁻⁶ s.

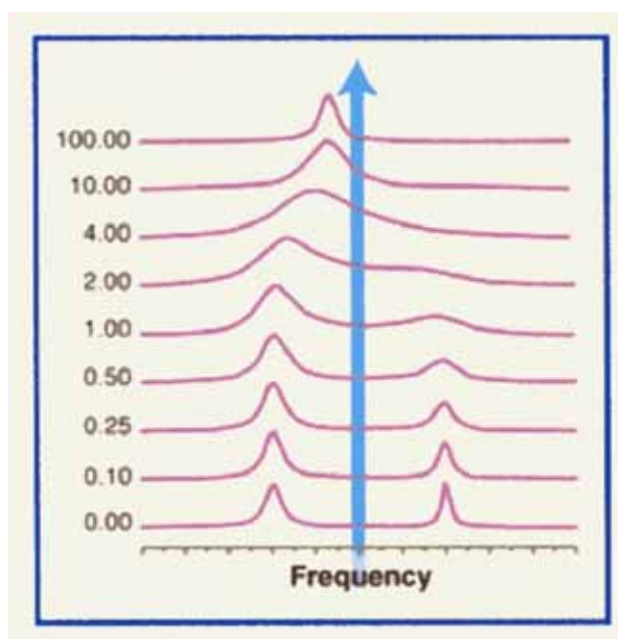


Figure 13 : Représentation schématique du phénomène d'échange chimique.

Le temps de corrélation diminue ensuite suffisamment pour que la bande de la raie de résonance unique s'affine. Lorsque la vitesse d'échange est proche du régime rapide une raie de forme lorentzienne est observée dont la largeur à mi-hauteur, $\Delta\omega_{1/2}$, peut s'exprimer selon :

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{2\pi(\Delta\omega)^2 \tau_c} \quad (12)$$

Soit :

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{k_r}{2\pi(\Delta\omega)^2} \quad (13)$$

où $k_r = \frac{1}{\tau_c}$ représente la constante de vitesse du phénomène d'échange. Dans le régime rapide du mouvement, *i.e.* pour $k_r \ll \Delta\omega$, la largeur de bande devient insensible aux changements de vitesse d'échange.

Ce phénomène d'échange chimique est classiquement étudié en RMN MAS 1D (Figure 13) correspondant à la méthodologie présentée précédemment. Cependant, il peut parfois s'avérer plus avantageux d'effectuer des mesures bidimensionnelles (« 2D ») lorsque les différents pics sont suffisamment résolus. La spectroscopie RMN d'échange d'aimantation 2D a été largement utilisée en RMN du liquide pour sonder les temps de corrélation dans le régime lent du mouvement ($k_r \ll (\omega_A - \omega_B)$), qui correspond à un domaine pour lequel le spectre 1D n'est plus sensible à la vitesse d'échange. Elle permet ainsi de pallier les déficiences de la RMN 1D. Par ailleurs, cette méthodologie [11] constitue l'une des rares techniques permettant de fournir des informations très détaillées sur les mécanismes et les

vitesses d'échange entre plusieurs sites inéquivalents à une échelle locale. En particulier, elle constitue une méthode de choix dans le cas des matériaux conducteurs ioniques, fréquemment caractérisés par de multiples sites cationiques et anioniques et de nombreuses lacunes, et de ce fait par de multiples chemins de diffusion, pour lesquels il est relativement difficile de déterminer les mécanismes de diffusion à l'échelle locale à partir de mesures de conductivité ou en faisant appel à des traceurs.

La séquence de pulse d'une expérience d'échange d'aimantation 2D est représentée sur la Figure 14.

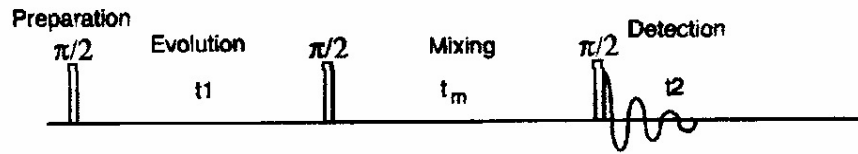


Figure 14 : Représentation schématique d'une séquence de pulse d'une expérience d'échange d'aimantation 2D. La séquence emploie des pulses à 90° séparés par des temps d'évolution (t_1) et de mélange (t_m). Le spectre est acquis à la suite du troisième pulse (t_2).

Le premier pulse de 90° excite les spins nucléaires qui évoluent durant une période t_1 . Le second pulse de 90° retourne l'aimantation dans la direction du champ magnétique statique. L'échange se produit de façon prédominante durant le temps de mélange, t_m , précédant le troisième pulse de 90° qui permet de retourner l'aimantation dans le plan transverse pour la détection du signal.

Dans le cas d'un échange entre deux sites A et B, réalisé à la vitesse k , l'aimantation des spins A en fin de période de mélange, M_z^A , peut être exprimée selon l'équation [11]:

$$M_z^A(t_1, t_m) = -\frac{1}{2} M_0^A \left[(1 + e^{-2kt_m}) \cos \omega_A t_1 + (1 - e^{-2kt_m}) \cos \omega_B t_1 \right] e^{-T_1 t_m} \quad (14)$$

dans laquelle T_1 représente le temps de relaxation spin-réseau. Une expression analogue peut être écrite pour l'aimantation M_z^B .

Le pulse final de 90° retourne l'aimantation dans le plan (xy). Deux résonances de fréquence ω_A et ω_B sont alors détectées dont les amplitudes sont directement proportionnelles aux aimantations M_z^A et M_z^B . L'aimantation qui a effectué une précession à la fréquence ω_A dans le temps t_1 est corrélée à l'aimantation ayant réalisé une précession à la fréquence ω_B durant le temps t_m . Cet effet conduit à l'existence de pics croisés dans le spectre RMN 2D. Les pics diagonaux résultent de l'aimantation qui n'a pas diffusé d'un site à un autre. Les amplitudes des pics dans les spectres 2D peuvent être calculées à partir des équations suivantes [11]:

$$a_{AA}(t_m) = a_{BB}(t_m) = \frac{1}{2} \left[1 + e^{-2kt_m} \right] e^{-T_1 t_m} \quad (15)$$

$$a_{AB}(t_m) = a_{BA}(t_m) = \frac{1}{2} [1 - e^{-2kt_m}] e^{-T_1 t_m} \quad (16)$$

où (a_{AA}, a_{BB}) et (a_{AB}, a_{BA}) correspondent respectivement aux amplitudes des pics diagonaux et des pics croisés. En combinant et en réarrangeant ces équations on obtient l'expression à partir de laquelle la vitesse d'échange, k , peut être obtenue moyennant la connaissance des amplitudes des pics diagonaux et des pics croisés [11] :

$$\frac{(a_{AA} - a_{AB})}{(a_{AA} + a_{AB})} = e^{-2kt_m} \quad (17)$$

II - Etude du phénomène de diffusion par RMN de l'¹⁷O dans la cérine dopée

II.1 - Mode de synthèse des échantillons

Les échantillons de cérine dopée étudiés par RMN de l'¹⁷O sont les suivants :

E1 : Ce_{0.998}Y_{0.002}O_{1.999}

E2 : Ce_{0.875}La_{0.125}O_{1.9375}

E3 : Ce_{0.875}Y_{0.125}O_{1.9375}

E4 : Ce_{0.875}Lu_{0.125}O_{1.9375}

Ces échantillons ont été synthétisés par voie **hydrothermale** en autogenèse (pression imposée par le volume et la température) à 240°C pendant 20 heures, selon le procédé indiqué sur la Figure 15. Ce mode de synthèse présente l'avantage de fournir des poudres caractérisées par une bonne *homogénéité* et une *faible dispersion de taille*. Par ailleurs, la taille généralement nanométrique des particules obtenues permet d'abaisser de façon conséquente la température de frittage (de ~ 1600°C à 1400°C dans le cas de la cérine). Le taux d'insertion de dopants a été contrôlé par analyse ICP-MS.

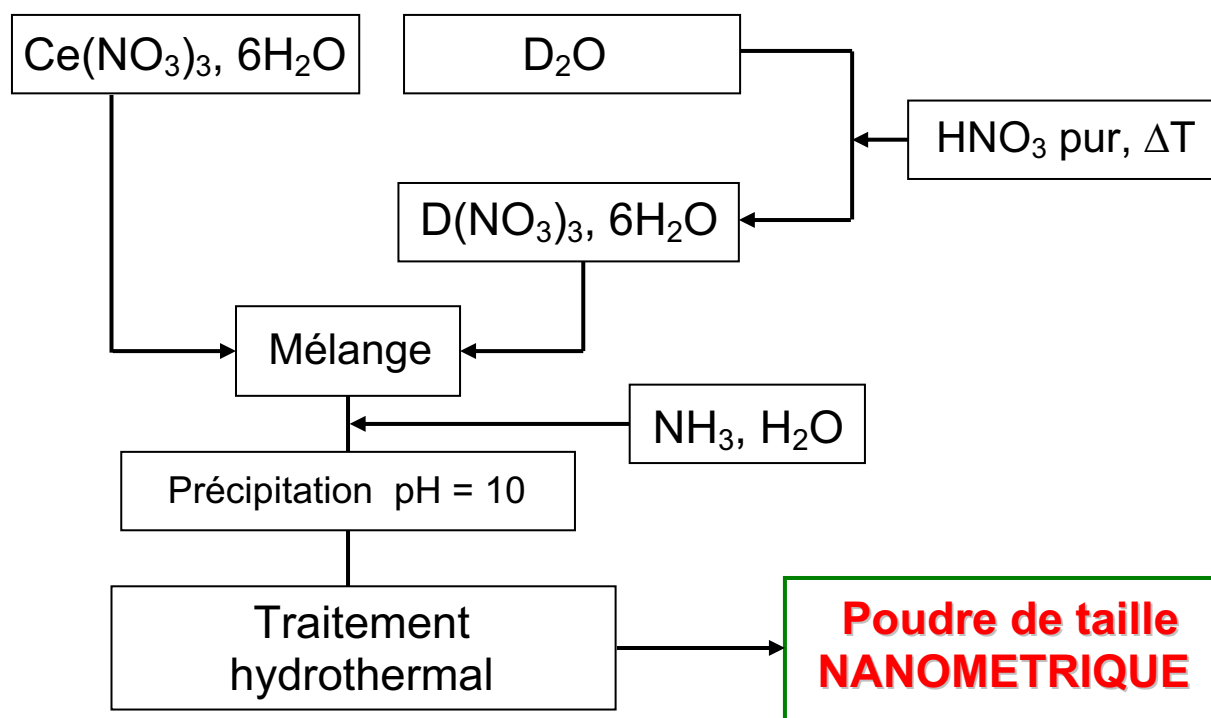


Figure 15 : Représentation schématique du mode de synthèse des poudres de cérine dopée par voie hydrothermale.

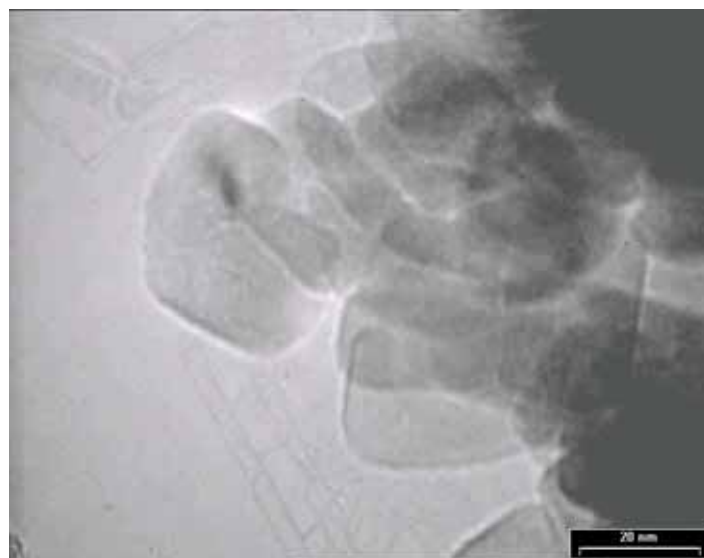


Figure 16 : Image TEM de cérine dopée de taille nanométrique.

Les particules de poudre obtenues possèdent toutes une taille nanométrique de diamètre situé, selon les synthèses réalisées, entre 15 et 20 nm d'après l'étude menée par

TEM (Transmission Electron Microscope) (Figure 16) et le calcul effectué à partir de la formule de Sherrer.

Les poudres obtenues après synthèse hydrothermale doivent être soigneusement lavées et éventuellement recuites de manière à éliminer les résidus inorganiques. Un spectre Raman réalisé après lavage permet de repérer la présence éventuelle (même infime) de ces substances inorganiques (ions nitrate notamment). L'absence de substances résiduelles après lavage (et recuit, selon les cas) a été à nouveau vérifiée par spectrométrie Raman.

II.2 - Préparation des échantillons par échange isotopique

Le seul isotope de l'oxygène possédant un spin nucléaire est l' ^{17}O (spin $I = 5/2$). En raison de la très faible abondance naturelle de l' ^{17}O (de l'ordre de 0,037 %) et de sa très faible sensibilité, il est nécessaire de réaliser un échange isotopique $^{16}\text{O} - ^{17}\text{O}$ de manière à pouvoir étudier les échantillons par RMN de l' ^{17}O . Ces études MAS doivent permettre de déterminer si l'on a affaire à un phénomène de « motional narrowing » (un seul site) ou bien à un phénomène d'échange chimique entre plusieurs sites différents.

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer cet échange isotopique est le suivant :

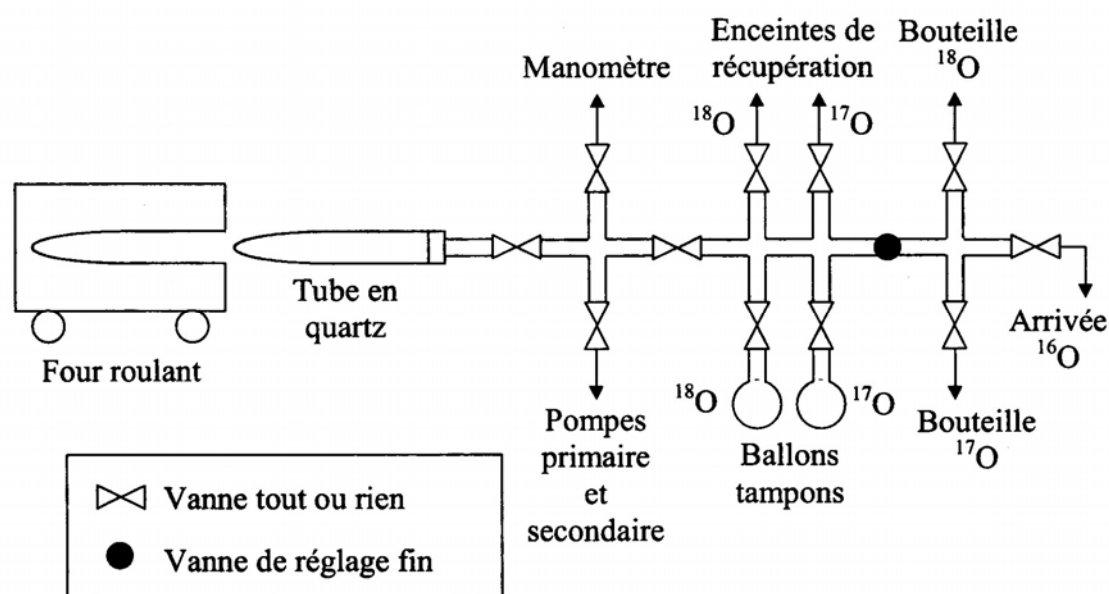


Figure 17 : Dispositif expérimental permettant de réaliser l'échange isotopique $^{16}\text{O} - ^{17}\text{O}$.

La poudre est placée dans une nacelle en alumine disposée au sein d'une enceinte en quartz. L'expérience débute par l'obtention d'un vide poussé (primaire puis secondaire, $P_{\text{résiduelle}} = 10^{-6}$ bar) avant d'introduire dans le montage le gaz permettant de réaliser l'échange.

L'échange isotopique est alors réalisé à 900°C pendant 24 heures en utilisant de l'oxygène enrichi à 50% en ^{17}O .

II.3 – Etude de la diffusion de l'oxygène par RMN de l' ^{17}O

Le noyau ^{17}O qui possède à la fois un moment magnétique et un moment quadrupolaire électrique interagit aussi bien avec le champ dipolaire fluctuant dû aux spins voisins qu'avec le gradient de champ électrique. Toutefois, l'interaction quadrupolaire caractéristique de ce noyau est relativement modeste ($Q = 0.03 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Les spectres de RMN MAS des échantillons E1, E2, E3 et E4 ont été enregistrés dans un spectromètre Bruker de 300 MHz (champ de 7 T) à l'aide d'une séquence simple pulse, à la fréquence de 40.7 MHz (fréquence de Larmor de l' ^{17}O) en utilisant une vitesse de rotation à l'angle magique de 10 KHz. Le rotor utilisé possède un diamètre de 4 mm. La Figure 18 présente les spectres RMN MAS de l' ^{17}O obtenus à température ambiante pour les échantillons E1, E2, E3 et E4.

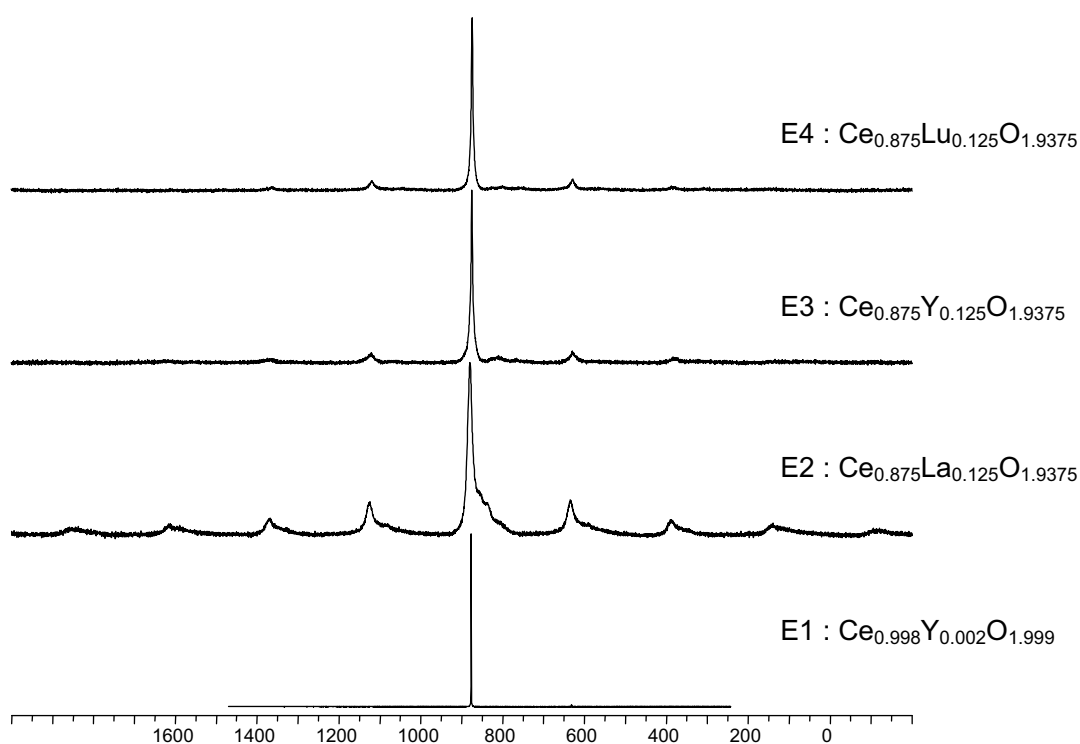


Figure 18 : Spectres RMN MAS de l' ^{17}O des échantillons E1, E2, E3 et E4 à température ambiante.

L'échantillon E1 ($\text{Ce}_{0.998}\text{Y}_{0.002}\text{O}_{1.999}$) présente un seul signal bien défini, avec des bandes de rotation d'intensité extrêmement faible. Ces caractéristiques indiquent l'existence d'un seul type d'environnement pour l'oxygène. De plus, la quasi-absence de bandes de rotation suggère une très faible interaction quadropolaire, signe d'un environnement générant un gradient de champ électrique de symétrie pratiquement sphérique. Cet effet était attendu dans la mesure où le taux de dopant introduit dans cet échantillon est relativement faible.

L'échantillon E2 ($\text{Ce}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{O}_{1.9375}$) est caractérisé par un spectre MAS assez complexe. Il présente, au niveau de la transition centrale, quatre signaux larges relativement mal résolus. Par ailleurs, il est important de noter la présence d'un grand nombre de bandes de rotation d'intensité significative, correspondant aux transitions satellites étalées sur une large gamme de fréquence en raison de leur forte anisotropie (spectre de poudre). On peut donc en déduire que ce matériau comporte plusieurs environnements distincts pour l'oxygène, et que ceux-ci présentent des gradients de champ électrique de symétrie nettement moins élevée que celle caractérisant l'échantillon E1.

Dans la mesure où le spectre MAS de ce composé comporte plusieurs signaux, traduisant l'existence de différents sites inéquivalents, il est impossible d'envisager une étude du phénomène de diffusion à partir des temps de relaxation de type T_1 ou T_2 pour ce composé. En revanche, pour cette même raison, cet échantillon semble prédestiné à une étude par phénomène d'échange chimique. Cependant, les phénomènes d'échange 1D seraient vraisemblablement trop complexes à analyser au vu du nombre et de la faible résolution des signaux. Par conséquent, cet échantillon ne semble pas adapté à l'étude du phénomène de conduction ionique par RMN de l'¹⁷O à partir des méthodes classiques. En revanche, ce cas pourrait éventuellement être étudié par RMN d'échange 2D si les signaux sont suffisamment affinés à basse température ou si l'on parvient à accroître la résolution en appliquant un champ moins élevé (*i.e.* inférieur à 300 MHz) et/ou en augmentant la vitesse de rotation à l'angle magique (*i.e.* supérieure à 10 KHz). Il faudrait, néanmoins, dans ce cas, déterminer au préalable par une méthode structurale (EXAFS, ...) la nature des différents sites présents dans ce matériau.

Les échantillons E3 ($\text{Ce}_{0.875}\text{Y}_{0.125}\text{O}_{1.9375}$) et E4 ($\text{Ce}_{0.875}\text{Lu}_{0.125}\text{O}_{1.9375}$), bien que correspondant au même taux de dopants que l'échantillon E2, possèdent un spectre RMN MAS relativement éloigné de ce dernier. Ils présentent visiblement un seul signal (une seule transition centrale) et sont de ce fait caractérisés *a priori* par une seule catégorie de sites inéquivalents. Toutefois, étant donné que le composé E2, de même taux de dopant, est caractérisé par l'existence de plusieurs signaux, on peut suspecter que les spectres MAS des échantillons E3 et E4 correspondent éventuellement à des signaux déjà échangés à une température inférieure à la température ambiante. Cela signifierait que l'échange est beaucoup plus rapide dans le cas des matériaux E3 et E4 comparativement à celui caractérisant E2. Dans la mesure où les composés E3 et E4 correspondent à des conducteurs ioniques, l'hypothèse d'une diffusion suffisamment rapide pour générer un échange chimique à $T < T_{\text{amb}}$ peut en effet être considérée comme vraisemblable. Par conséquent, on ne peut pas affirmer avec certitude, à partir de ces spectres RMN MAS à température ambiante, qu'il n'existe qu'une seule catégorie de sites pour l'oxygène au sein des matériaux E3 et E4. Par ailleurs, l'existence de défauts associés d'ordre supérieur peut déjà intervenir pour un taux de dopants $x = 0,125$. Notamment, au-delà des paires $\text{D}-\text{V}_\text{O}^\bullet$, qui existent dès les faibles taux de dopants, des défauts associés du type $\text{V}_\text{O}^\bullet-\text{D}-\text{V}_\text{O}^\bullet$ peuvent également intervenir pour le taux de dopage considéré.

Nous avons de ce fait entrepris, pour ces matériaux, une expérience de RMN MAS à basse température de manière à déterminer le nombre de sites inéquivalents. Cette expérience permettra ainsi d'indiquer si le processus de diffusion dans les échantillons E3 et E4 doit être étudié à partir d'un phénomène d'échange ou sur la base de mesures de temps de relaxation.

Les spectres de RMN MAS réalisés à basse température (jusqu'à $T = 193\text{ K}$) dans le cas de l'échantillon E4 ($\text{Ce}_{0.875}\text{Lu}_{0.125}\text{O}_{1.9375}$) démontrent clairement que l'apparition suspectée de nouveaux signaux à $T < T_{\text{amb}}$ n'a pas été mise en évidence (Figure 19). Ce résultat peut être interprété selon deux raisonnements : il peut indiquer que ce matériau est caractérisé par une seule catégorie de sites inéquivalents ou qu'il comporte plusieurs sites inéquivalents déjà échangés à la température de 193 K . Toutefois, cette deuxième hypothèse paraît beaucoup plus improbable que la première. Cette étude a ainsi permis de démontrer que l'échantillon E4 est en réalité caractérisé par une seule catégorie de site d'oxygène. Par conséquent, cette mesure de RMN MAS à basse température indique très clairement que l'étude du phénomène de diffusion par RMN correspond, pour cet échantillon, à des expériences de mesures de temps de relaxation qui sont actuellement en cours de réalisation au CRMHT (Orléans) sur des échantillons statiques et dans une gamme de température la plus large possible.

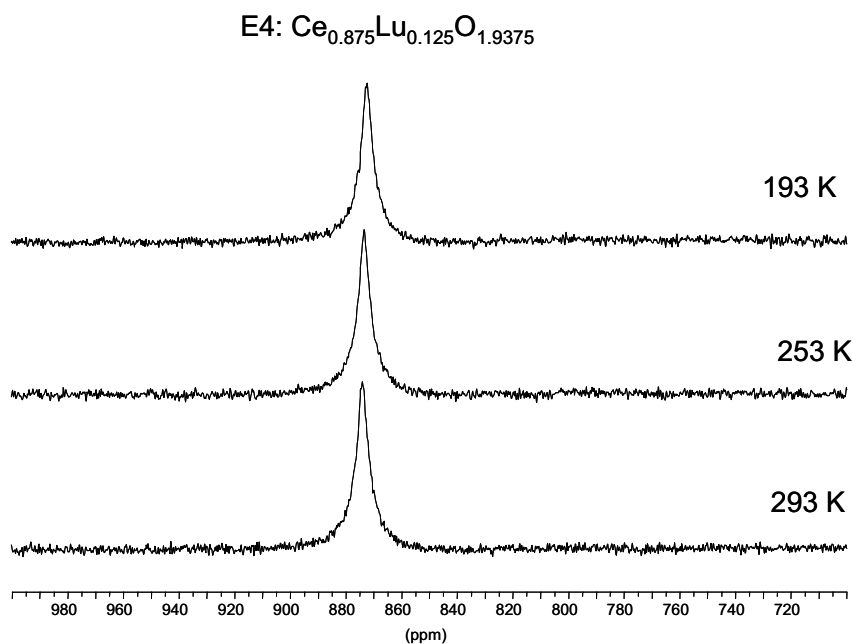


Figure 19 : Spectres de RMN MAS de ^{17}O de l'échantillon E4 réalisés à basse température ($T = 293\text{ K}$; $T = 253\text{ K}$; $T = 193\text{ K}$).

Les premières évaluations de temps de relaxation spin-réseau T_1 pour les échantillons ne présentant qu'une seule catégorie de sites inéquivalents (E1 et E4) sont regroupées dans le Tableau 1. Un temps de relaxation T_1 à température ambiante a également été estimé pour l'échantillon E3 bien qu'il ne soit pas encore prouvé que ce composé ne possède qu'une seule catégorie d'environnement de l'oxygène. Cette valeur n'est de ce fait donnée qu'à titre indicatif. Toutefois, au vu de la similitude des spectres MAS obtenus pour les échantillons E3 et E4, il est probable que cette mesure ait une signification.

Echantillon	T_1
E1	240s à 300K, 125s à 330K (mesuré par « Inversion-Récupération » sur échantillon statique)
E2	~ 60s à 300K (estimé à partir de la valeur de temps de recyclage conduisant à l'intensité totale du spectre sur échantillon statique)
E3	~ 10s à 300K (de même que ci-dessus)

Tableau 1 : Evaluation des temps de relaxation T_1 à température ambiante pour les échantillons E1, E2 et E3.

Les résultats obtenus pour l'échantillon E1 sont en accord avec ceux relevés par Fuda *et al.* [12,13].

Ces expériences de RMN de l'¹⁷O ont mis en évidence le fait que dans le cas de la cérine dopée au taux $x = 0.125$, la mesure d'un temps de relaxation est possible pour certains dopants mais ne l'est pas pour d'autres. Cette étude a ainsi permis de démontrer qu'il est nécessaire de réaliser une étude préliminaire de RMN MAS avant d'opter pour une étude de phénomène de diffusion par évaluation de(s) temps de relaxation. Cette étape n'avait pas été respectée par Fuda et al. [12,13], de sorte qu'il était impossible, sur la base de cette seule étude, de garantir que la cérine dopée – pour des taux de dopants aussi élevés – puisse être étudiée à partir d'une mesure de temps de relaxation. Comme cela a été indiqué précédemment, la RMN MAS (à température suffisamment basse) permet d'identifier le nombre de sites cristallographiques intervenant au niveau du processus de diffusion et par là même de déterminer si ce phénomène doit être étudié à partir de mesures de temps de relaxation ou sur la base d'un effet d'échange chimique.

Références bibliographiques

- [1]: A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1978) ; D. Wolf, *Spin Temperature and Nuclear Relaxation in Matter*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [2]: N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
- [3]: H.C. Torrey, *Phys. Rev.*, **92**, 962 (1953); H.C. Torrey, *Phys. Rev.*, **96**, 690 (1954).
- [4]: M. Eisenstadt, A.G. Redfield, *Phys. Rev.*, **132**, 635 (1963).
- [5]: D. Wolf, *Phys. Rev.*, **B 15**, 37 (1977).
- [6]: D.C. Look, I.J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2995 (1966).
- [7]: C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- [8]: M. Goldman, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids*, Oxford University Press (1970).
- [9]: C. P. Slichter, D.C. Ailion, *Phys. Rev.*, **A 135**, 1099 (1964).
- [10]: A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, University Press, Oxford, UK (1961).
- [11]: J. Jeener, B.H. Meier, P. Bachmann, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4546 (1979).
- [12]: K. Fuda, K. Kishio, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1253 (1984).
- [13]: K. Fuda, K. Kishio, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1141 (1985).

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail représente l'une des premières tentatives d'exploitation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité pour rendre compte des phénomènes de diffusion dans les oxydes conducteurs ioniques. Cette modélisation a été appliquée à l'étude du transport de l'ion oxygène dans différents électrolytes solides modèles (cérine et thorie) et dans le conducteur mixte $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. En dehors du cadre théorique, cette thèse a permis d'initier une approche expérimentale à l'échelle microscopique de ce processus. L'enjeu d'une telle étude est double. Il correspond, sur le plan fondamental, à l'apport des éléments de connaissance nécessaires à la compréhension des facteurs influençant le processus de transport atomique dans les oxydes conducteurs. Du point de vue appliqué, les résultats de cette approche doivent permettre de concevoir la synthèse de nouveaux oxydes meilleurs conducteurs ioniques sur la base de critères de sélection tant sur le plan des dopants que sur celui des réseaux hôtes.

L'étude par RMN de ^{17}O menée sur divers échantillons de cérine dopée au taux $x = 0.125$ a permis de montrer qu'une mesure par temps de relaxation est envisageable pour certains dopants mais ne l'est pas pour d'autres. Ce travail a ainsi démontré qu'il est nécessaire de réaliser une étude préliminaire de RMN MAS avant d'opter pour une étude de phénomène de diffusion par estimation de(s) temps de relaxation.

La modélisation basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et l'analyse topologique de la densité électronique a permis d'amener de nombreux éclairages nouveaux comparativement aux informations apportées par les méthodes de type calculs atomistiques, classiquement utilisées pour étudier l'aspect énergétique de la diffusion ou de la formation de défauts intrinsèques :

- (i) la caractérisation locale de la relaxation du réseau hôte autour des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) ou des dopants (directions et distances des déplacements atomiques);
- (ii) la définition topologique des surfaces séparant les divers bassins électroniques qui constituent les enveloppes atomiques; la forme de ces enveloppes peut être utilisée pour rendre compte du caractère déformable de l'atome au point col ainsi que de son état de contrainte;
- (iii) l'examen des effets d'ordre stérique sur la base de l'évaluation des volumes atomiques;
- (iv) la connaissance de la charge réelle des ions par intégration de la densité électronique à l'intérieur de l'enveloppe atomique; ces charges peuvent être utilisées pour déterminer

l'existence de transferts de charge, susceptibles de faciliter la diffusion lorsque des cations de valence mixte sont présents dans l'oxyde ; elles peuvent également être exploitées pour évaluer la contribution des effets d'ordre électrostatique sur le plan de la barrière énergétique.

L'étude de la cérine non stoechiométrique tend à démontrer que les facteurs de transferts de charge entre cations de valence mixte (Ce^{4+} , Ce^{3+}), potentiellement susceptibles de favoriser le transport atomique, sont cependant de faible amplitude. Les transferts de charge entre oxygènes et cations ($O^{2-} + Ce^{4+} \rightarrow O^- + Ce^{3+}$), qui pourraient également faciliter la diffusion, sont aussi très faibles. Les propriétés de conduction ionique dans ce matériau semblent être essentiellement reliées à des effets d'évolution locale des volumes atomiques ainsi qu'à la forte aptitude de l'ion oxygène à déformer son nuage électronique au cours de la diffusion. En ce qui concerne l'étude de la cérine dopée, les effets stériques semblent influencer fortement la sélection du chemin de diffusion préférentiel. Des caractéristiques énergétiques relativement distinctes ont été mises en évidence pour des dopants de taille similaire (Y), plus élevée (La), ou plus faible (Lu) que celle du cation hôte (Ce). Ces différences concernent à la fois les effets de stabilité des défauts associés entre les dopants et la lacune et les barrières énergétiques régissant le processus de diffusion. Les effets stériques exercent une influence sur le phénomène de diffusion à la fois à l'échelle locale (taille des ions dopants) et d'un point de vue plus macroscopique (paramètre de maille). La cérine dopée au lanthane semble constituer le système le plus favorable sur le plan de l'énergie d'activation pour le chemin optimal mais conduit à l'inverse à des barrières très élevées pour les autres chemins de diffusion. La cérine dopée au lutétium est caractérisée par une énergie d'activation plus élevée mais ne présente pas une anisotropie aussi élevée du point de vue énergétique entre les divers chemins de diffusion. Un équilibre de l'ensemble de ces forces doit être trouvé. Cet aspect permet de souligner qu'un double ou triple dopage compensatoire pourrait constituer une voie d'amélioration pour la synthèse de nouveaux oxydes de structure fluorine meilleurs conducteurs ioniques. D'autre part, les effets électrostatiques reliés à la charge des dopants semblent exercer une influence sur les énergies d'activation qu'il convient de considérer conjointement avec les effets d'ordre stérique. Cette étude a permis de souligner en particulier le rôle favorable des cations du réseau hôte, plus fortement chargés que les cations dopants, du point de vue de l'abaissement de la densité d'énergie électrostatique positive générée à l'état de point selle. Cette observation pourrait signifier qu'un dopage par des ions trivalents est préférable à un dopage réalisé à partir de cations divalents (pour des dopants de tailles similaires).

La comparaison de la thorine et de la cérine non stoechiométriques indique clairement que l'infériorité des propriétés de conduction ionique de la thorine est reliée à une contrainte stérique locale beaucoup plus

élevée dans la thorine. Le dopage par l'ion yttrium conduit – pour un taux de dopants élevé – à un rapprochement conséquent des performances de la thorine et de la cérine. Dans les configurations 2D et 1D, cette caractéristique peut être reliée en particulier à l'intervention d'un ion yttrium de taille moyenne plus favorable sur le plan de la contrainte locale. Dans l'oxyde $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, les effets prédominants sont essentiellement de nature stérique. La contrainte stérique supérieure dans la thorine yttriée est à l'origine des énergies d'activation plus élevées dans les configurations 1D et 0D par rapport à celles de la cérine yttriée. Ces effets stériques surpassent les effets potentiellement plus favorables pour la thorine comparativement à la cérine, qui correspondent à une polarisabilité plus élevée, à la fois de l'oxygène mobile et des métaux l'environnant à l'EPS et à une charge plus forte de ces métaux dans l'oxyde $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$. Par ailleurs, la charge plus élevée de l'atome d'oxygène dans $\text{Th}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ tend à accroître la répulsion électrostatique entre l'oxygène mobile et les atomes d'oxygène voisins. Pour la thorine et la cérine dopées à l'yttrium, des études faisant appel à des cellules de simulation plus importantes sont en cours. Elles donneront accès à une modélisation d'oxydes plus faiblement dopés. Ces travaux permettront d'analyser l'incidence de l'évolution du taux d'association de défauts sur la conduction ionique.

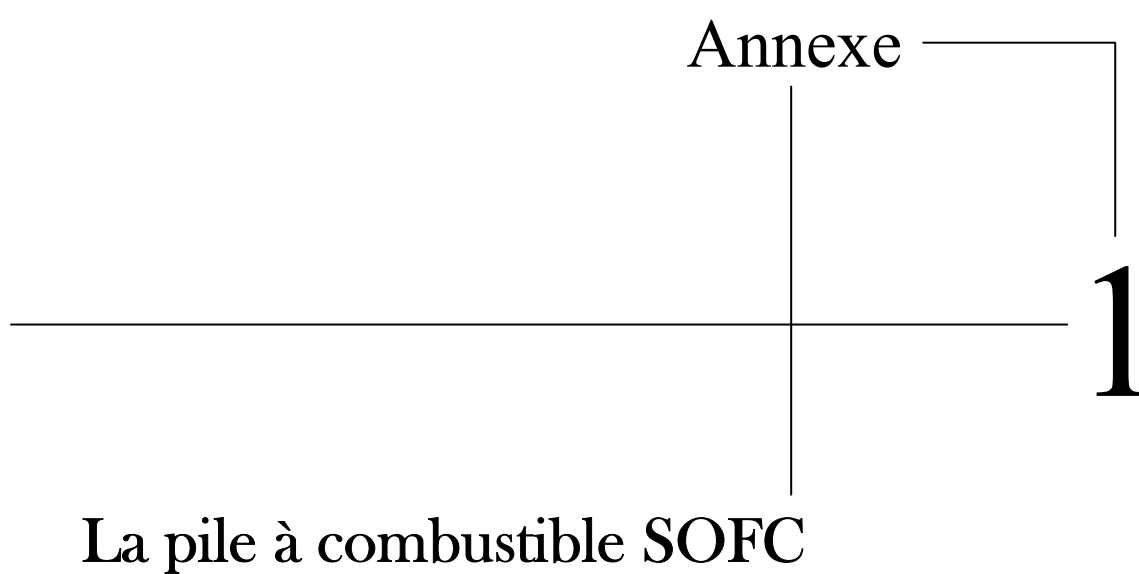
Concernant l'oxyde $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$, cette étude a permis de valider le modèle structural obtenu expérimentalement en mettant en évidence l'existence des basculements d'octaèdres consécutifs à l'intercalation d'oxygène O^{2-} entre les feuillets de type NaCl formulés $\text{La}_2\text{O}_{2.25}$. Il constitue à cet égard un travail pionnier qui fournit une information très fine sur le plan structural. Les courbes de densités d'états indiquent que le nickel peut être décrit dans cet oxyde comme résultant d'un nickel +III à spin faible ($t_{2g}^6 d_{z^2}^{1(\beta)}$) auquel on ajouterait une bande partiellement remplie de type $d_{x^2-y^2}$. L'échange-corrélation qui stabilise les spins majoritaires et déstabilise les spins minoritaires de cette bande provoque un transfert $\alpha \rightarrow \beta$ important. Le rôle de la polarisation de spin sur la covalence de la liaison a également été mis en évidence. Les défauts de Frenkel majoritaires correspondent à ceux impliquant des lacunes anioniques situées dans le plan équatorial NiO_2 . Un élargissement des sites interstitiels occupés se produit par effet de relaxation ionique. Ces deux aspects tendent à conforter le modèle établi au laboratoire concernant la diffusion selon l'axe c dans cet oxyde. La diffusion dans le plan (ab) a été étudiée en faisant appel à un mécanisme interstitiel direct. La mobilité de l'oxygène selon ce chemin est assistée à la fois par des effets stériques et par sa forte polarisabilité. Il semble par ailleurs que des transferts de charge plus marqués que ceux caractéristiques de la cérine se produisent au cours de la diffusion selon cette direction de transport. Ces phénomènes de transferts de charge demeurent néanmoins modérés. L'analyse topologique a permis en outre de démontrer que l'oxygène interstitiel

correspond à une entité O^{2-} à l'état initial et qu'il ne passe pas par un état O^{\cdot} au cours du transport atomique selon ce chemin de diffusion. Pour cet oxyde, des calculs pourraient par ailleurs être envisagés au niveau LDA+U en vue d'améliorer le traitement des corrélations électroniques. Les chemins de diffusion de type interstitiel indirect sont pour l'heure étudiés en déplaçant progressivement un ou plusieurs atomes. Une recherche facilitée du point de selle pour les chemins de diffusion de type interstitiel indirect pourrait également être envisagée en faisant appel à la méthode « Nudged Elastic Band » qui permet d'accéder aux surfaces d'énergie potentielle. L'exploitation des résultats apportés par l'analyse topologique, appliquée à l'ensemble des chemins de diffusion possibles selon l'axe c et dans le plan (ab) , devrait permettre d'accéder à la nature des effets influençant de façon prédominante le processus de diffusion dans cet oxyde.

Cette étude ouvre ainsi des perspectives très attrayantes pour la caractérisation des oxydes conducteurs ioniques tant sur le plan structural que sur celui de la détermination des facteurs microscopiques gouvernant le processus de transport atomique. Une amplification de l'information pourrait être apportée par la considération des aspects de liaison chimique. Sur ce plan, il est important de faire appel à des sondes locales de la liaison chimique sur la base de l'analyse topologique de la densité électronique (valeur du laplacien de la densité électronique aux points critiques de liaison, cartes ELF). Par ailleurs, une caractérisation complète de la diffusion peut également être entreprise en calculant le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius caractérisant le phénomène de diffusion à l'échelle atomique. Ces travaux sont actuellement en cours pour les oxydes conducteurs ioniques considérés.

Du point de vue des perspectives que l'on peut envisager suite à cette première étude, il serait en particulier intéressant de déterminer l'origine de la différence de conductivité ionique entre la zirconite et la cérine. Sur le plan des matériaux de cathode, cette démarche pourrait être appliquée à la comparaison des propriétés de conduction des perovskites lacunaires en oxygène et des oxydes de structure K_2NiF_4 excédentaires en oxygène.

Au-delà des résultats obtenus pour les divers oxydes considérés, ce travail a permis de souligner les potentialités de l'utilisation conjointe de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et de l'analyse topologique de la densité électronique en faisant appel à des concepts relativement innovants (caractère de déformabilité et effets stériques) qui n'avaient pas encore été envisagés par la communauté scientifique.



Au sein d'une pile classique, les matériaux constituant les électrodes sont consommables. Ils se dégradent progressivement au cours du temps par oxydation de l'anode et réduction de la cathode jusqu'à ce que le processus devienne inactif : la pile est alors usée. Une pile à combustible se différencie des autres piles ou batteries électrochimiques par le fait que la structure (électrodes, électrolytes et sites réactifs) ne réagit pas. Elle reste invariante avec le temps. Les réactifs (combustible et comburant) et les produits y sont respectivement renouvelés et évacués en permanence. Une pile à combustible est composée de l'assemblage de cellules électrochimiques élémentaires. Chaque cellule élémentaire est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte qui est liquide ou solide selon la catégorie de pile à combustible. L'anode est alimentée en combustible (hydrogène, méthanol, ...) tandis que la cathode est alimentée en comburant (e.g. oxygène). L'électrolyte assure la diffusion d'un ion intermédiaire (H^+ , O^{2-} , ...) issu de la réaction d'oxydation du combustible ou de la réduction du comburant. La diffusion électronique est assurée par un circuit métallique externe à la pile.

Dans une pile à combustible, la génération d'électricité se produit sans *combustion thermique*. Le rendement maximum n'est donc pas limité par le cycle de Carnot caractérisant les machines thermiques. L'intérêt majeur d'une pile à combustible correspond ainsi à son aptitude à convertir une *énergie chimique* directement en une *énergie électrique* sans nécessiter de combustion directe, conduisant ainsi à des efficacités de conversion beaucoup plus élevées que celles rencontrées dans le cas des méthodes thermo-mécaniques conventionnelles (e.g. : turbines à vapeur). Par conséquent, les piles à combustible génèrent, pour une même valeur de puissance fournie, des émissions de dioxyde de carbone beaucoup plus faibles que celles résultant des technologies basées sur les combustibles fossiles. Elles présentent également l'avantage de produire des quantités négligeables de SO_x et de NO_x , qui constituent les composants majeurs des pluies acides et du brouillard photochimique.

Les piles à combustible se différencient principalement par la nature de leur électrolyte, des ions intermédiaires et de leur température de fonctionnement (Tableau 1). Les principales catégories envisagées pour des applications correspondent aux piles **PAFC** (Phosphoric Acid Fuel Cell), **MCFC** (Molten Carbonate Fuel Cell), **PEMFC** (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) et **SOFC** (Solid Oxide Fuel Cell).

La pile à combustible à oxyde solide ou pile Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) (Figure 1) est basée sur l'utilisation d'un électrolyte *solide* qui doit correspondre à un **conducteur des ions oxygène** et à un isolant électronique. Cet électrolyte doit également présenter une bonne résistance mécanique et chimique. Les ions O^{2-} sont formés par réduction de l'oxygène (O_2) au niveau de la cathode. Ils migrent ensuite dans l'électrolyte solide avant de se combiner à l'hydrogène au niveau de l'anode pour former de l'eau et libérer des électrons.

La pile à combustible SOFC présente de nombreux avantages comparativement aux autres catégories de piles à combustible :

- (i) Les dispositifs SOFC correspondent aux piles à combustible de **rendement** le plus élevé (de **50%** jusqu'à **80%** en cogénération).
- (ii) L'utilisation d'un électrolyte sous la forme solide permet de s'affranchir des problèmes liés au **conditionnement de l'électrolyte et de corrosion** inhérents à l'utilisation des électrolytes liquides.
- (iii) La température de fonctionnement élevée des piles SOFC (800-1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte solide donne accès à la possibilité de **reformage interne** (processus de reformage intégré à la

pile). Le reformage permet de produire, à partir d'un composé hydrocarboné (éthane, méthane, essence, ...), d'air et/ou d'eau un gaz riche en hydrogène. Par rapport au reformage externe, le reformage interne offre l'avantage d'une forte compacité du système.

(iv) La température de fonctionnement élevée des dispositifs SOFC permet également une optimisation de la **cogénération** grâce à la production d'une chaleur élevée facilement exploitable avec ou sans turbine à gaz.

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération Production centralisée d'électricité, Maritime (?)	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU), Maritime (?)
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Prototypes	Technologie « mûre »	Prototypes	Prototypes

Tableau 1 : Les principales catégories de piles à combustible.

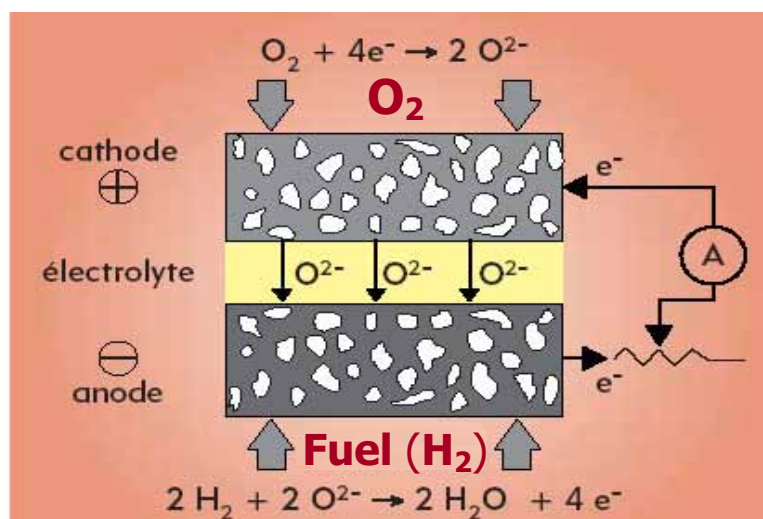
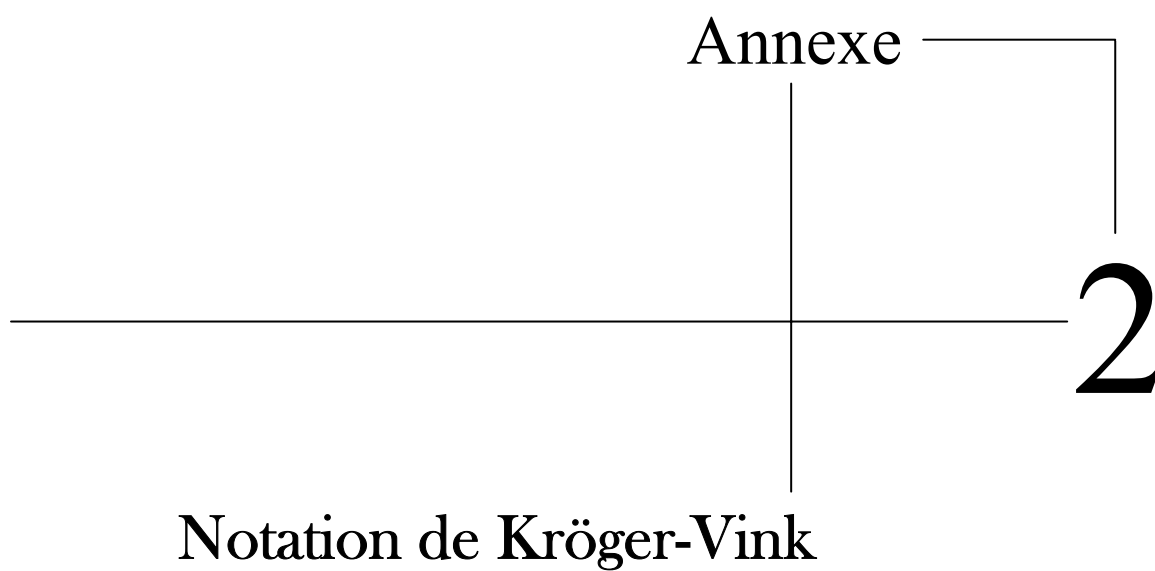


Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC.



La notation de Kröger-Vink correspond à la nomenclature couramment utilisée pour désigner les **défauts ponctuels atomiques** et les **défauts électroniques**.

Dans le cas d'un composé **AB** pour lequel les espèces A et B forment des sous-réseaux séparés, les diverses catégories d'espèces susceptibles d'intervenir peuvent être énoncées selon les notations suivantes :

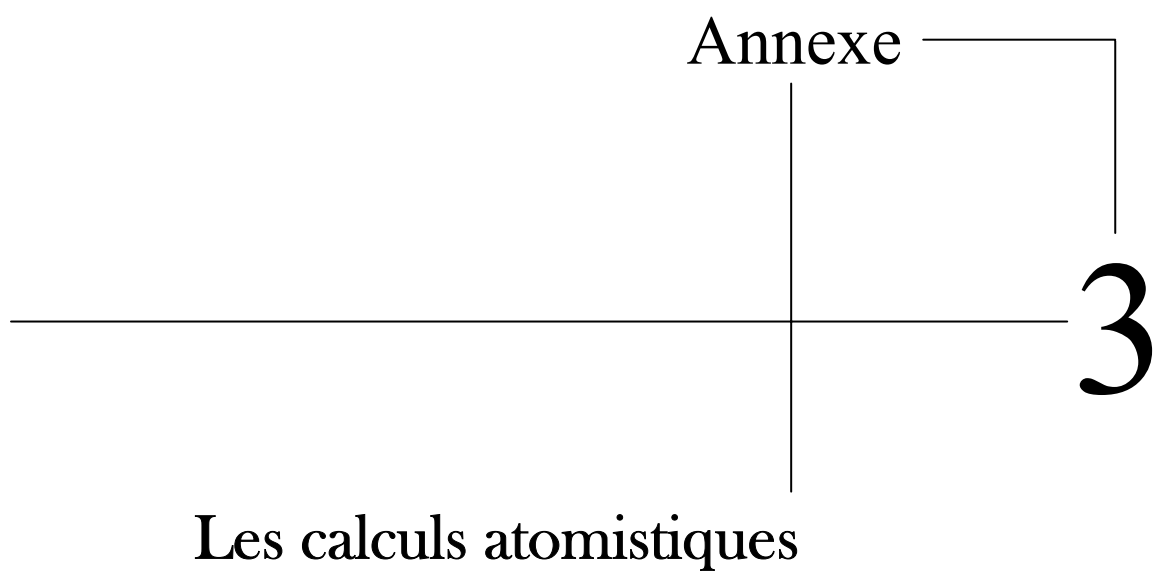
A_A : atome A sur un site A ;
 V_A : site A vacant ;
 A_i : atome A dans un site interstitiel ;
 A_B : atome A sur un site B (défaut d'antisite) ;
 e : électron libre ;
 h : trou électronique.

Les charges électriques *effectives* en unités de $|e|$ par rapport à la charge normale du site considéré sont indiquées à partir des notations suivantes :

M^x : neutre ($x \equiv 0$) ;
 $M^\bullet, M^{\bullet\bullet}$: charge positive, doublement positive, ... ($\bullet \equiv +1$) ;
 M', M'' : charge négative, doublement négative, ... ($' \equiv -1$).

Pour ces défauts, les équations traduisant les équilibres chimiques peuvent être exprimées de la même façon que pour les espèces usuelles si les règles suivantes sont respectées :

- (i) la **NEUTRALITE ELECTRIQUE**, vérifiée en sommant les exposants indiquant la charge électrique ;
- (ii) la **CONSERVATION des SITES**. Le rapport des espèces sur les sites A et B est égal au rapport donné par la stœchiométrie, *i.e.* par les formules des composés (*e.g.* $A_\alpha B_\beta$) ;
- (iii) la **CONSERVATION de la MASSE**, vérifiée à partir de la somme des symboles chimiques correspondant aux espèces impliquées (Rq : dans le cadre de cette sommation $V = 0$).



Le point de départ des calculs de simulation basés sur les méthodes atomistiques consiste à spécifier un modèle de *potentiel interatomique* permettant d'exprimer l'**ENERGIE POTENTIELLE TOTALE** du système (énergie totale du réseau) en fonction des coordonnées interatomiques. Pour le cas des *oxydes céramiques*, la définition de ce potentiel interatomique s'appuie sur la représentation de **BORN** et **MADLUNG** [1] des solides ioniques qui attribue aux ions des charges correspondant à leur degré d'oxydation. Les solides ioniques y sont décrits sous la forme d'empilements de sphères chargées positivement et négativement, maintenues ensemble par les interactions Coulombiennes attractives entre anions et cations. Ce modèle a été supporté par l'observation qu'un rayon approximativement constant (le "*rayon ionique*") pouvait être attribué à chaque ion, la distance interatomique étant dans la plupart des cas égale à la somme des rayons ioniques. Il a néanmoins été reconnu ultérieurement que de petites variations dans les valeurs des rayons ioniques doivent être introduites lorsque l'environnement local des ions est modifié [2,3]. Il doit être précisé que l'emploi du modèle de BORN ne signifie pas nécessairement que la distribution électronique du composé considéré correspond à un système pleinement ionique et que la validité générale du modèle de potentiel est déterminée par son aptitude à rendre compte des propriétés cristallines observées [4]. En pratique, il a été démontré que les modèles de potentiel basés sur les charges formelles fonctionnent assez bien même pour des composés semi-covalents tels que les silicates et les zéolites [5,6].

Dans le formalisme de BORN, les forces d'interaction sont supposées se limiter aux *interactions de paire* (négligence des *interactions à plusieurs corps*) et être fonction d'un seul paramètre, la *distance interatomique*, $r_{\alpha\beta}$, notée ci-après r .

Les **interactions de longue portée** (ou à longue distance) résultant des *attractions électrostatiques* sont décrites par le **potentiel de Coulomb** :

$$\Phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{-Z_{\alpha}Z_{\beta}.e^2}{r}$$

♦ α, β : se rapportent aux espèces ioniques

A l'inverse des interactions de longue portée, les **interactions de courte portée** ne peuvent être décrites que de façon approximative. Elles sont modélisées par des expressions analytiques. Pour le cas des *oxydes céramiques*, le modèle de potentiel généralement utilisé correspond au potentiel de paires de **BORN-MAYER-BUCKINGHAM** :

$$\Phi_{\alpha\beta}(r) = A_{\alpha\beta} \exp(-r/\rho_{\alpha\beta}) - C_{\alpha\beta}/r^6$$

Dans cette expression, le premier terme fait référence aux **interactions de répulsion de Pauli** dues au recouvrement (interpénétration des nuages électroniques) tandis que le deuxième terme se rapporte aux **interactions de dispersion**. Les termes $A_{\alpha\beta}$ (eV), $\rho_{\alpha\beta}$ (Å) et $C_{\alpha\beta}$ (eV.Å⁻⁶) y représentent des **paramètres empiriques** attribués à chaque interaction ION-ION de courte portée. Ces paramètres peuvent être obtenus soit de façon théorique, en se basant sur l'approche du gaz d'électrons formulée par Wedepohl [7] et Gordon et Kim [8], soit par l'utilisation de méthodes empiriques.

La détermination des paramètres intervenant dans le potentiel d'interaction de courte portée à l'aide de l'approche du gaz d'électrons est basée sur l'évaluation des interactions entre les densités de charge. Ces densités de charge sont obtenues à partir des fonctions d'onde des ions isolés. Les **interactions de courte portée** peuvent être considérées comme étant *négligeables au delà de plusieurs unités (motifs) de réseau* et sont ainsi fixées à zéro au delà d'une distance de coupure généralement équivalente à **une dizaine d'Å**. Cette opération permet un traitement simplifié des interactions de courte portée et a en outre pour incidence de réduire le temps de calcul.

Le traitement du terme de longue portée présente plus de difficultés puisque les sommes en r^{-1} convergent très lentement lorsqu'elles sont manipulées dans l'espace réel. Cette difficulté impose de faire appel à la **méthode d'Ewald** [9,10] qui consiste à effectuer une transformation des termes de manière à les exprimer dans l'espace réciproque. La méthode d'Ewald permet d'effectuer une sommation précise des termes de longue portée Coulombiens.

Le potentiel interatomique **TOTAL**, traduisant l'ensemble des interactions interatomiques du cristal parfait, correspond à $V_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$, dont l'expression est la suivante :

$$V_{\alpha\beta}(r) = \frac{-Z_{\alpha}Z_{\beta}.e^2}{r} + A_{\alpha\beta}\exp(-r/\rho_{\alpha\beta}) - C_{\alpha\beta}/r^6$$

Lorsque les paramètres $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$ et les termes Coulombiens permettant de définir le potentiel interatomique du cristal parfait ont été évalués, la seconde étape du calcul de simulation atomistique consiste à déterminer la **configuration structurale de plus basse énergie** du réseau cristallin par application d'une méthode de minimisation d'énergie basée sur la procédure de **Newton-Raphson**. Chaque composante du déplacement de tout atome i est modifiée jusqu'à ce que la force agissant sur l'atome i soit annulée : l'énergie totale du cristal est minimisée en permettant aux ions de la cellule unitaire et aux vecteurs du réseau de relaxer jusqu'à l'état de contrainte nulle. L'énergie du système (énergie *réticulaire*) utilisée au cours de cette procédure de minimisation correspond à l'expression suivante :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} V_{\alpha\beta}(|r_{\alpha i} - r_{\beta j}|)$$

dans laquelle $r_{\alpha i}$ traduit la position de l'ion i parmi des espèces α .

Cette méthodologie génère un nouveau jeu de coordonnées interatomiques, qui ne correspondent plus aux coordonnées expérimentales. A partir de ce nouveau jeu de coordonnées, un calcul de l'énergie est réalisé, donnant accès à nouveau à des coordonnées calculées différentes. Cette procédure est poursuivie de façon répétitive jusqu'à l'obtention du minimum d'énergie. Le minimum d'énergie est atteint lorsque l'on obtient de façon concomitante une annulation de la dérivée première de l'énergie vis à vis des coordonnées interatomiques et une valeur positive de la dérivée seconde (vis-à-vis de cette même variable). Il correspond à l'obtention de la **structure d'équilibre** du réseau cristallin considéré. Certaines données caractéristiques de la structure cristalline considérée telles que ses propriétés **cristallographiques**, **diélectriques** ou **élastiques** sont ensuite calculées à partir de ce modèle structural de manière à les confronter à celles issues de déterminations expérimentales.

Lorsque la structure d'équilibre est atteinte, des calculs subséquents de seconde dérivée de l'énergie vis-à-vis des coordonnées atomiques fournissent l'information requise pour déterminer des propriétés élastiques et diélectriques. Cette étape a pour objectif d'apporter une crédibilité aux différents paramètres obtenus de façon empirique. Dans le cas où les paramètres cristallographiques déterminés à partir de la procédure de minimisation sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales correspondantes, cette procédure permet en effet de garantir la validité des paramètres $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$.

Cristal présentant des défauts ponctuels :

Une caractéristique importante des matériaux conducteurs ioniques concerne le phénomène de "*relaxation ionique*" du cristal autour des défauts ponctuels, qui sont communément chargés, causant de ce fait une perturbation étendue du réseau environnant. Le processus de relaxation ionique (ou polarisation ionique) correspond au déplacement des atomes vis-à-vis de leurs positions normales de réseau en l'absence de défauts ponctuels, en réponse à la perturbation électrostatique générée par ces défauts chargés. Cet effet doit être pris en compte dans la mesure où il conduit à une minimisation de l'énergie globale du système [11]. Toutefois, cette polarisation ionique concerne essentiellement le plus proche environnement du défaut et diminue significativement dans les zones éloignées. Cette considération a conduit à l'utilisation d'un **modèle de couche** (approximation de *Mott-Littleton*) dans lequel le cristal entourant le défaut est divisé en deux régions sphériques : une *région interne* (région I) et une *région externe* (région II) (Figure 1) :

- **région I** (ou région "**interne**") : cette région, centrée au niveau du défaut, s'étend sur un rayon de l'ordre d'une dizaine d'Å et contient un nombre d'ions moyen qui se situe entre 100 et 500. Chaque ion y est explicitement relaxé sous l'effet de la perturbation générée par le défaut jusqu'à l'équilibre mécanique, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne subisse plus aucune force.

- **région II** (ou région "**externe**") : dans cette région, la distance vis à vis de la source de perturbation est considérée comme suffisamment importante pour que l'effet de polarisation ne soit plus pris en considération de façon explicite. Les forces exercées par le défaut dans cette zone plus lointaine sont en effet relativement faibles, et on estime que les ions peuvent y être traités *collectivement*, en utilisant des approximations fournies par le formalisme de la **théorie du continuum** [12]. La région II est en principe infinie.

De façon à assurer une transition non brutale entre les régions I et II (en frontière des deux régions) une zone intermédiaire assurant l'interface entre ces deux régions a été introduite.

L'énergie calculée du système présentant des défauts est ainsi exprimée selon : $E = E_I + E_{II} + E_{I/II}$ où $E_{I/II}$ représente l'énergie d'interaction entre les deux régions.

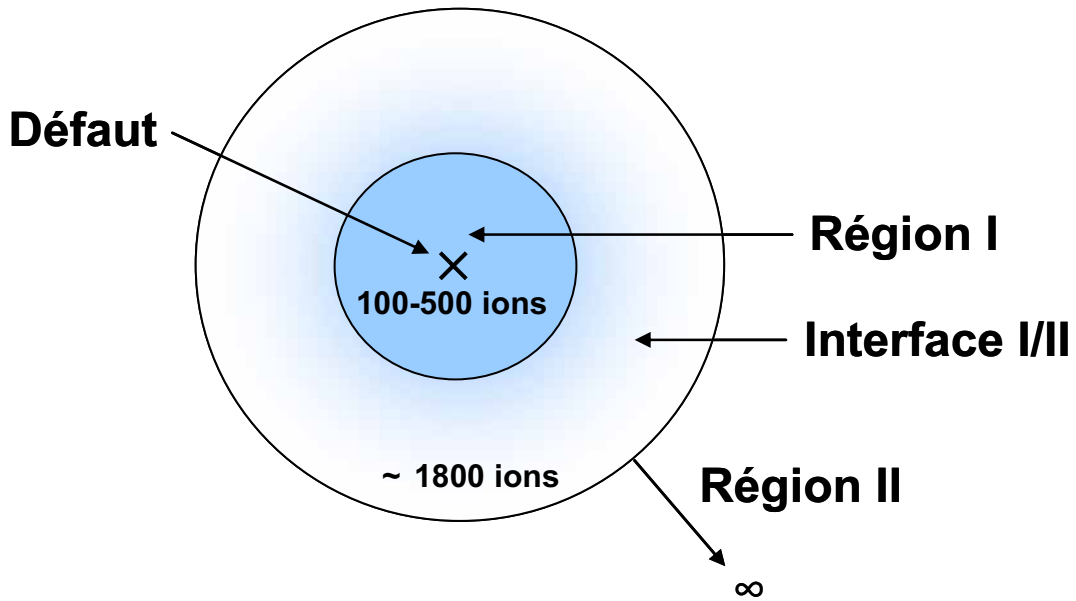


Figure 1 : Modèle de couche autour d'un défaut ponctuel (approximation de Mott-Littleton).

Par ailleurs, sans un traitement satisfaisant de la **polarisation ionique** il n'est pas possible de décrire correctement la réponse du cristal à la perturbation électrostatique générée par le défaut de charge. Dans un calcul atomistique, cette polarisation ionique est simulée de façon effective par le **modèle de couche** (ou "**shell model**") [13]. Ce formalisme, développé par Dick et Overhauser [14], consiste à considérer chaque ion sous la forme de deux éléments : le **cœur**, constitué des **électrons de cœur** et du **noyau de l'atome**, auquel on attribue l'intégralité de la masse de l'ion, et la **couche d'électrons de valence** dépourvue de masse (Figure 2). Ces deux éléments sont couplés par l'intermédiaire d'un **ressort harmonique isotrope, de raideur k** . Dans ce modèle, la couche porte la charge **Y** tandis que le cœur porte la charge **$(Z - Y)$** , où **Z** est la charge formelle de l'ion. La création d'un **moment dipolaire** y est effectuée par l'intermédiaire du déplacement relatif de la couche par rapport au cœur. La polarisabilité de l'ion s'exprime selon: $\alpha = \frac{Y^2}{k}$. Les paramètres ajustables **Y** et **k** sont généralement obtenus en « fittant » des données diélectriques.

Malgré l'emploi d'une représentation mécanique assez simple du dipôle ionique, ce formalisme s'est montré capable de modéliser correctement des propriétés *diélectriques* et *élastiques* de structures cristallines. A ce titre, il est important de noter que dans ce modèle les forces non Coulombiennes agissent uniquement entre les couches. Cette caractéristique permet d'inclure le couplage essentiel entre les forces répulsives de courte portée et la polarisation par le reste du cristal. Ce couplage évite la considération d'une polarisation excessive de l'ion. Il possède un caractère important dans la simulation des propriétés à la fois *élastiques* et *diélectriques* du cristal. Cet aspect constitue ainsi une grande avancée par rapport aux anciens modèles puisque ce type de couplage était précédemment négligé dans les modèles plus simples "d'ions ponctuels".

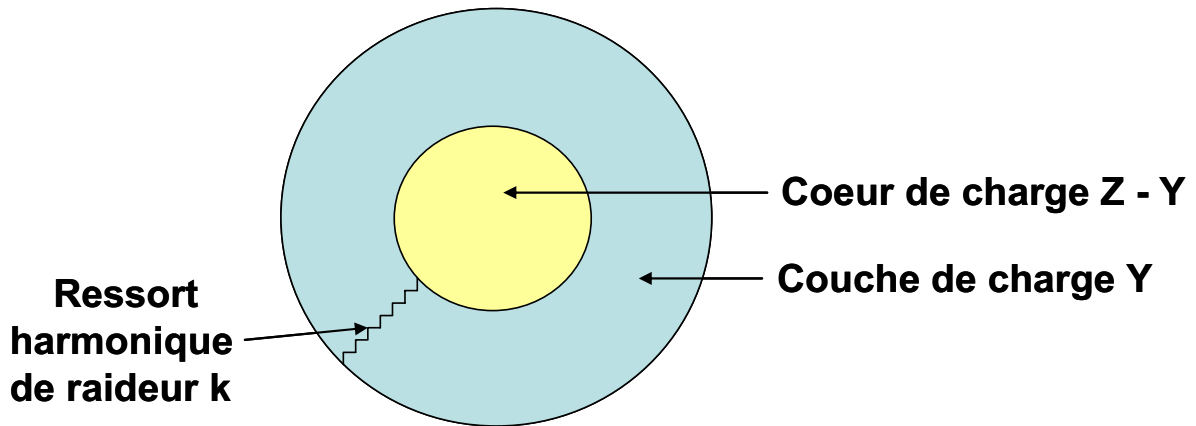


Figure 2 : Modèle de couche proposé par Dick et Overhauser pour décrire la polarisabilité ionique [14].

Limitations de l'approche basée sur des calculs atomistiques :

- Ce formalisme considère le concept d'étude des matériaux conducteurs ioniques uniquement sous **son aspect énergétique** (évaluation d'énergies de formation, de diffusion et d'interaction de défauts).
- Les problèmes principaux survenant dans le cadre de cette approche sont la **démарcation arbitraire des deux régions (I et II)** et la **taille de la région interne relaxée de façon explicite**. Le choix et les limites entre les régions I et II est un problème difficile.
- Ces calculs dépendent à la fois de la forme du potentiel utilisé pour décrire l'interaction interatomique et du jeu de paramètres associés, dont les valeurs ne sont pas systématiquement transférables d'un composé à l'autre et peuvent en outre dépendre de la propriété étudiée.

[1]: M. Born, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, Teubner, Leipzig, (1923).

[2]: R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A 32**, 751 (1976).

[3]: Pour une tendance quantitative : plus le nombre de coordination est important, plus le rayon ionique est grand.

[4]: C. R. A. Catlow, A. M. Stoneham, *J. Phys.*, **C 16**, 4321 (1983).

[5]: G. Sastre, C. R. A. Catlow, A. Corma, *J. Phys. Chem.*, **B 103**, 5187 (1999).

[6]: K. P. Schroder, J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11043 (1996).

[7]: P. T. Wedepohl, *Proc. Phys. Soc.*, **92**, 79 (1967).

[8]: R.G. Gordon, Y. S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3122 (1972).

[9]: S. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, **A 373**, 27 (1980).

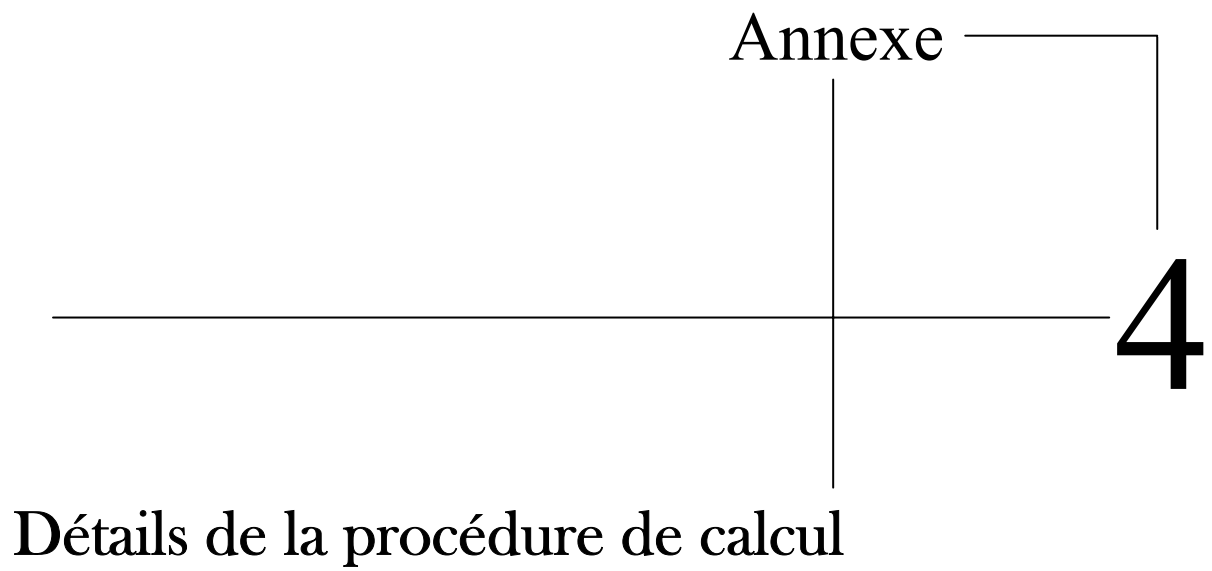
[10]: P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **64**, 253 (1921).

[11]: A titre d'exemple, l'énergie pour former un défaut de Schottky dans MgO est évaluée à 40 eV sans prise en compte de la relaxation et 7eV lorsque la relaxation est incluse.

[12]: N. F. Mott, M. J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 485 (1938).

[13]: C. R. A. Catlow, C. M. Freeman, M. S. Islam, R. A. Jackson, M. Leslie, S. M. Tomlinson, *Philos. Mag.*, **A 58**, 123 (1988).

[14]: B. G. Dick, A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **112**, 90 (1958).



1 - Calculs Pseudopotentiels :

La première étape des calculs menés consiste à obtenir les positions atomiques relaxées en faisant appel au code pseudopotentiel implémenté dans VASP [1]. L'approximation GGA de Perdew et Wang (PW91) [2] a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange-corrélation.

Les électrons de cœur ont été représentés par des pseudopotentiels « Projector Augmented-Wave » (PAW) [3] tandis que les fonctions d'onde des électrons de valence ont été développées dans une base d'ondes planes en prenant une énergie de coupure, E_{cutoff} , de **400 eV**.

Des grilles de points k de taille **6×6×6** et **4×4×2** ont été respectivement utilisées pour échantillonner la zone de Brillouin dans les mailles fluorine simple ($\text{CeO}_{1.75}$) et doubles ($\text{CeO}_{1.875}$, $\text{ThO}_{1.875}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Th}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$). Le calcul de la maille $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ a été réalisé avec **un seul point k** .

Les calculs ont été menés en effectuant tout d'abord une étape exclusivement électronique jusqu'à la convergence. Deux catégories d'étapes de relaxation ionique ont ensuite été réalisées en utilisant successivement les algorithmes de type « **conjugate-gradient** » (IBRION = 2) et « **quasi-Newton** » (IBRION = 1). Les coordonnées atomiques ont été relaxées jusqu'à ce que la modification en énergie entre deux itérations ioniques soit inférieure à **10^{-4} eV**.

2- Calculs Tous électrons :

Les calculs tous électrons ont été réalisés à partir de la méthode APW+lo [5], implémentée dans le code Wien2k [4]. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités dans l'approximation GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96) [6].

Les rayons de sphères Muffin-Tin ont été respectivement fixés à **1.7 bohr** pour l'oxygène, à **1.8 bohr** pour le nickel et à **1.9 bohr** pour les atomes de cérium, thorium, lanthane, yttrium et lutétium.

Les bases utilisées sont déterminées par une coupure des ondes planes telle que $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 7$ pour les composés $\text{CeO}_{1.75}$, $\text{CeO}_{1.875}$, $\text{ThO}_{1.875}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Th}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 5.6$ pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$. Des grilles de **250** et **125** points k ont été respectivement utilisées pour échantillonner la zone de Brillouin dans les mailles fluorine simple ($\text{CeO}_{1.75}$) et doubles ($\text{CeO}_{1.875}$, $\text{ThO}_{1.875}$, $\text{Ce}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ et $\text{Th}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{O}_{1.875}$). Le calcul de la maille $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ a été effectué en utilisant **100 points k** dans la zone de Brillouin.

Les calculs ont intégré les états 4f des atomes de cérium, de thorium et de lutétium dans la bande de valence. Pour les états de cœur, l'effet relativiste a été pris en considération dans le cadre de l'« **approximation scalaire** ». Le couplage spin-orbite a été négligé en raison de la faible population 4f. Dans le cas de la cérine, des travaux récents [7] suggèrent que les électrons 4f peuvent être localisés sur les atomes de cérium situés à proximité des lacunes en oxygène (*i.e.* traités en tant qu'électrons de cœur). Des calculs tests effectués dans cette configuration démontrent néanmoins que les conclusions obtenues dans le cadre de cette thèse ne diffèrent pas selon que les électrons 4f sont traités en tant qu'électrons de valence ou comme des électrons de cœur.

[1] : G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev.*, **B 47**, RC558 (1993); G. Kresse, PhD Thesis (1993), Technische Universität, Wien; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15 (1996); G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev.*, **B 54**, 11169 (1996).

[2] : J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B 45**, 13244 (1992).

[3] : G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev.*, **B 59**, 1758 (1999); P.E. Blöchl, *Phys. Rev.*, **B 50**, 17953 (1994).

[4] : E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.*, **114**, 15 (2000), G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev.*, **B 64**, 195134 (2001); K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.*, **147**, 71 (2002).

[5] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna, University of Technology, Austria (2001) ISBN 3-9501031-1-2; WIEN2k, <http://www.wien2k.at>.

[6] : J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

[7] : N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 166601-1 (2002)

Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes

Ce travail de modélisation représente l'une des premières tentatives d'exploitation de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et de l'analyse topologique de la densité électronique pour rendre compte des processus de diffusion à l'échelle atomique dans les oxydes conducteurs ioniques.

La méthodologie développée permet d'accéder aux différents facteurs susceptibles de régir le phénomène de transport de matière : *effets de contrainte stérique* (locale et à l'échelle de la maille du réseau), *polarisabilité des espèces atomiques*, *transferts de charge*, *relaxation autour des défauts ponctuels*, *liaison chimique*, ...

Cette approche a été appliquée à l'étude du transport de l'ion oxygène dans différents électrolytes solides modèles (cérine et thoria) et dans le conducteur mixte $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Au delà du cadre théorique, une approche expérimentale de ce processus à l'échelle microscopique a été initiée sur la base d'une étude par RMN de l' ^{17}O .

Mots-clés :

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, analyse topologique de la densité électronique, diffusion, oxydes conducteurs ioniques, oxydes conducteurs mixtes, cérine, thoria, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, RMN de l' ^{17}O

Application of Density Functional Theory to the modeling of oxygen ion diffusion within model solid electrolytes and mixed conductors

This modeling work constitutes one of the first attempts of exploitation of both Density Functional Theory and topological analysis of the electron density in order to account for diffusion phenomena in oxide ionic conductors at the microscopic scale.

The as developed methodology enables to get the different factors likely to govern atomic transport process : *steric constraint effects* (locally and at the lattice parameter scale), *atoms polarizability*, *charge transfers*, *relaxation in the vicinity of the point defects*, *chemical bonding*, ...

This approach has been applied to the study of oxygen transport in different model solid electrolytes (ceria and thoria) and in the mixed conductor $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Beyond theoretical considerations this thesis has enabled to initiate an experimental approach of this process at the microscopic scale on the basis of a ^{17}O NMR study.

Keywords :

Density Functional Theory, topological analysis of the electron density, diffusion, ionic conducting oxides, mixed conducting oxides, ceria, thoria, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, ^{17}O NMR