



**HAL**  
open science

**Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium : simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes**

Nicolas Salles

► **To cite this version:**

Nicolas Salles. Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium : simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DIJOS034 . tel-01128315

**HAL Id: tel-01128315**

**<https://theses.hal.science/tel-01128315v1>**

Submitted on 9 Mar 2015

**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.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
UFR Science et techniques  
Ecole doctorale Carnot - Pasteur

THESE DE DOCTORAT  
Discipline : Science  
Spécialité : Chimie-Physique



---

Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires  
apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium.  
Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en  
liaisons fortes

---

Soutenue par

**Nicolas Salles**

Le 11 septembre 2014 devant le jury composé de :

S. Chevalier	<i>Professeur à l'ICB Dijon, université de Bourgogne</i>	Président du jury
C. Mottet	<i>Directeur de recherche CNRS au CINaM, université de Marseille</i>	Rapporteur
A. Estève	<i>Chargé de recherche CNRS au LAAS</i>	Rapporteur
R. Ducher	<i>Docteur-ingénieur à L'IRSN Cadarache</i>	Examineur
R. Tétot	<i>Directeur de recherche au LEMHE-ICMMO, Université Paris Sud</i>	Directeur de thèse
O. Politano	<i>Maitre de Conférence à l'ICB Dijon, université de Bourgogne</i>	Directeur de thèse

Thèse préparée conjointement au laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB, Université de Bourgogne) et au Laboratoire d'étude des Matériaux Hors Equilibre (LEMHE-ICMMO, Université Paris Sud 11)



## REMERCIEMENTS

*Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé conjointement dans deux groupes de recherche. Le laboratoire d'étude des matériaux hors équilibres (LEMHE-ICMMO) à Orsay dans un premier temps et dans l'équipe Métallurgie, Microstructure, Mécanique, modélisation, Oxydes, Electrochimie (M<sub>4</sub>OXE) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) à l'université de Bourgogne dans un second temps.*

*La réalisation de ce travail a été possible grâce au soutien financier du conseil régional de Bourgogne et du CNRS à qui j'envoie mes premiers remerciements.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes deux directeurs de thèse, Robert Tétot chercheur au LEMHE et Olivier Politano, chercheur dans l'équipe M<sub>4</sub>OXE. Je pense avoir eu énormément de chance d'être tombé sur eux. Des gens géniaux, chacun dans leur style.*

*Je souhaite également remercier les responsables des clusters de calcul (le principal outil de mon travail). Juan Benitez au LEMHE et l'équipe du centre de calcul de l'université de Bourgogne avec une pensée toute particulière à Didier Rebeix pour le temps qu'il a passé à chercher les bugs dans mon code.*

*Aussi un grand merci à Emile Maras, d'abord collègue de bureau au LEMHE et ensuite collègue de travail lors de son post-doc en Finlande durant lequel il a été mon premier beta-testeur et un soutien moral dans mes galères. Je tiens à remercier Gaël Satonnay pour sa bonne humeur et son aide durant mes années à Orsay.*

*Durant mes quatre années de thèse, trois en tant que thésard et une en tant qu'ATER, j'ai eu la joie de rencontrer deux équipes formidables. Je tiens à remercier tous les membres de ces deux équipes. J'ai une pensée toute particulière à Fabienne Berthier, Jérôme Creuze et Emilie Amzallag dans l'équipe d'Orsay ainsi que pour Ioana Popa, Lionel Combemale, Sebastien Chevalier, Toni Montesin et Virgil Optasanu dans l'équipe de Dijon. J'oublie les non-permanents mais il y en a trop. Je pense à eux et je leurs souhaite de la réussite.*

*Enfin, je remercie ma famille qui m'a soutenue tout au long de ma thèse même sans trop savoir où ça menait. Merci à Milena qui m'a soutenue à sa façon.*

*Ma thèse m'a permis de vivre deux années à Paris où j'ai pu retrouver mes vieux amis, Gwen (et la famille Brétéché), Marco et Marius qui m'ont fait passer des années exceptionnelles. J'ai aussi retrouvé mon frère Benoît dans la coloc avec Ewen. Mes deux dernières années de thèse m'ont permis de découvrir Dijon où j'ai appris à aimer le vin (malgré moi). Je tiens à citer Mickael issu de ma première coloc dont nous ne sommes pas sortis indemnes mais le temps a montré que l'on pouvait se relever de tout. Je remercie Manue et Adèle qui m'ont soutenues dans ma dernière année par leur bonne humeur. Je les remercie tous.*

*Une dernière pensée à mon oncle Jérôme que je n'oublierai jamais.*



# Table des matières

Table des matières	1
<b>1 Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>2 Les polymorphes de l'alumine</b>	<b>13</b>
2.1 Les structures cristallographiques des alumines . . . . .	15
2.1.1 L'alumine $\alpha$ , structure corindon . . . . .	16
2.1.2 L'alumine $\gamma$ . . . . .	17
2.1.3 L'alumine $\theta$ . . . . .	18
2.1.4 L'alumine $\kappa$ . . . . .	19
2.1.5 Synthèse . . . . .	20
2.2 Structure électronique des alumines . . . . .	20
2.3 Grandeurs physico-chimiques et mécaniques des alumines . . . . .	22
2.3.1 Enthalpies de formation et de cohésion du cristal parfait d'alumine . . . . .	22
2.3.2 Enthalpie de formation d'une surface . . . . .	24
2.3.3 Enthalpie de formation d'une lacune . . . . .	25
2.3.4 Propriétés mécaniques de l'alumine . . . . .	27
2.4 Conclusion . . . . .	27
<b>3 Le modèle SMTB-Q</b>	<b>33</b>
3.1 Les modèles énergétiques et la liaison chimique dans les oxydes . . . . .	33
3.2 Principe d'égalité des électronégativités . . . . .	34
3.3 Energie électrostatique . . . . .	35
3.3.1 Energie ionique . . . . .	36
3.3.2 Energie coulombienne . . . . .	37
3.4 Energie covalente . . . . .	38
3.5 Le modèle du réseau alterné . . . . .	40
3.5.1 Fonctions propres et valeurs propres . . . . .	40
3.5.2 Les densités d'états . . . . .	42
3.5.3 Calcul des charges ioniques . . . . .	46
3.5.4 Calcul de l'énergie covalente . . . . .	48
3.5.5 Système à coordinences multiples . . . . .	50

3.6	« Implémentation » numérique du modèle SMTB-Q . . . . .	55
3.6.1	Les paramètres énergétiques . . . . .	55
3.6.2	Optimisation des charges . . . . .	57
3.6.2.1	Cas d'un oxyde binaire simple $C_nO_m$ . . . . .	59
3.6.2.2	Cas des oxydes à coordinence multiple. . . . .	60
3.7	Conclusion . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Simulation Monte Carlo des différents polymorphes de l'alumine</b>	<b>67</b>
4.1	Mise en oeuvre de la modélisation . . . . .	67
4.1.1	Détermination des paramètres du modèle . . . . .	67
4.1.2	Relaxation Monte Carlo . . . . .	68
4.1.3	L'analyse des voisins communs . . . . .	69
4.2	L'alumine $\alpha$ . . . . .	69
4.2.1	Les propriétés structurales . . . . .	70
4.2.2	Les propriétés énergétiques . . . . .	73
4.2.3	Les lacunes . . . . .	75
4.2.4	Les surfaces (0001) et ( $1\bar{1}02$ ) . . . . .	79
4.2.4.1	La surface (0001) . . . . .	80
4.2.4.2	La surface ( $1\bar{1}02$ ) . . . . .	82
4.3	Les alumines de transition . . . . .	84
4.3.1	Propriétés structurales des alumines de transition . . . . .	85
4.3.2	Propriétés énergétiques des alumines de transition . . . . .	87
4.3.3	Transfert de charges . . . . .	89
4.4	Conclusion . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Simulation par dynamique moléculaire</b>	<b>95</b>
5.1	La dynamique moléculaire . . . . .	95
5.1.1	Principe de la dynamique moléculaire . . . . .	96
5.1.2	Ensemble thermodynamique . . . . .	97
5.1.3	« Implémentation » du potentiel SMTB-Q dans LAMMPS . . . . .	98
5.2	Modélisation des polymorphes de l'alumine en volume . . . . .	100
5.2.1	Etude sous haute pression . . . . .	100
5.2.2	Les alumines de transition . . . . .	107
5.3	Vers les premiers stades d'oxydation . . . . .	112
5.3.1	Variation de la stoechiométrie de l'oxyde . . . . .	113
5.3.1.1	Description de structures $AlO_x$ . . . . .	113
5.3.1.2	Variation de la stoechiométrie dans le potentiel SMTB-Q . . . . .	113
5.3.1.3	Modélisation des structures $AlO_x$ sans prise en compte des interactions Al-Al . . . . .	116
5.3.2	Prise en compte de la liaison métallique . . . . .	117

---

5.3.2.1	Prise en compte de la liaison métallique dans le potentiel SMTB-Q	120
5.3.2.2	Modélisation d'un oxygène dilué dans de l'aluminium pur et déposé en surface . . . . .	121
5.3.2.3	Relaxation des structures $\text{AlO}_x$ . . . . .	124
5.3.2.4	Interface métal/oxyde . . . . .	124
5.3.3	Modélisation des structures $\text{AlO}_x$ par dynamique moléculaire . . . . .	126
5.3.3.1	Les structures $\text{AlO}$ . . . . .	126
5.3.3.2	La structure $\text{AlO}_2$ . . . . .	130
5.3.3.3	Bilan des relaxations . . . . .	132
5.4	Conclusion . . . . .	132
<b>6</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>139</b>



# Chapitre 1

## Introduction générale

La compréhension et la prédiction du comportement de la matière sont des sources de progrès et d'innovation technologique. Aujourd'hui, les matériaux et notamment les oxydes occupent une place prépondérante dans de nombreux secteurs industriels. Parmi ceux-ci, l'oxyde d'aluminium, dit alumine, est un matériau avec un fort potentiel d'application en raison de ses propriétés mécaniques et électroniques. On le retrouve dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseur ou support [LMT12, KMSW06, NMA<sup>+</sup>12], en microélectronique en raison de sa forte permittivité électrique et de son gap élevé [VLD<sup>+</sup>13, Kus09, CTL<sup>+</sup>04]. Il est aussi utilisé comme protection contre la corrosion [CJK08] ou bien en optique [JIS<sup>+</sup>12] sous forme d'objets de basse dimensionnalité ainsi que comme capteur sous la forme de films minces [MHKD11]. Pour toutes ces applications, l'épaisseur, la morphologie et la microstructure de l'oxyde revêtent une grande importance [TBF<sup>+</sup>99, Hic00, PZYJ00]. Le terme générique d'alumine regroupe sous une même dénomination de nombreuses phases métastables qui apparaissent lors de la croissance de l'oxyde à partir d'aluminium pur [JSTM02c] ou par déshydratation d'hydroxydes d'aluminium [BFL<sup>+</sup>09, FBR<sup>+</sup>10]. Lors de la croissance d'un film, l'observation successive de nombreuses configurations atomiques soulève de nombreuses questions sur l'histoire cristallographique et les propriétés de l'oxyde obtenu [RJM08b]. Cette problématique a entraîné le développement de nombreuses recherches vers de nouvelles méthodes de croissance favorisant l'apparition de certaines phases [TTDBG<sup>+</sup>09, KPB<sup>+</sup>09, PCKC12, WZY<sup>+</sup>14].

D'un point de vue expérimental, les nombreux progrès dans les techniques de caractérisation, ont permis de grandes avancées pour la compréhension des mécanismes de croissance et l'observation de la microstructure des films d'oxydes. On peut notamment citer les études in-situ de Jeurgens [JSTM02a, JSTM02c, JSTM02b, RJRM08, RJM08a] qui portaient sur l'oxydation d'aluminium en présence d'oxygène. Ces travaux ont permis d'identifier les régimes observés lors de la croissance de l'oxyde et de caractériser la migration des cations entre les deux interfaces en présence d'un champ électrique (courant d'électrons). La caractérisation d'une couche d'oxyde dans ces conditions est présentée sur la figure 1.1a. Par ailleurs, sur la figure 1.1b, Jeurgens *et al.* montrent expérimentalement que le degré de cristallinité de la couche varie en fonction de la température avec la présence d'une valeur seuil de 573 K en dessous de laquelle les films formés sont systématiquement amorphes.

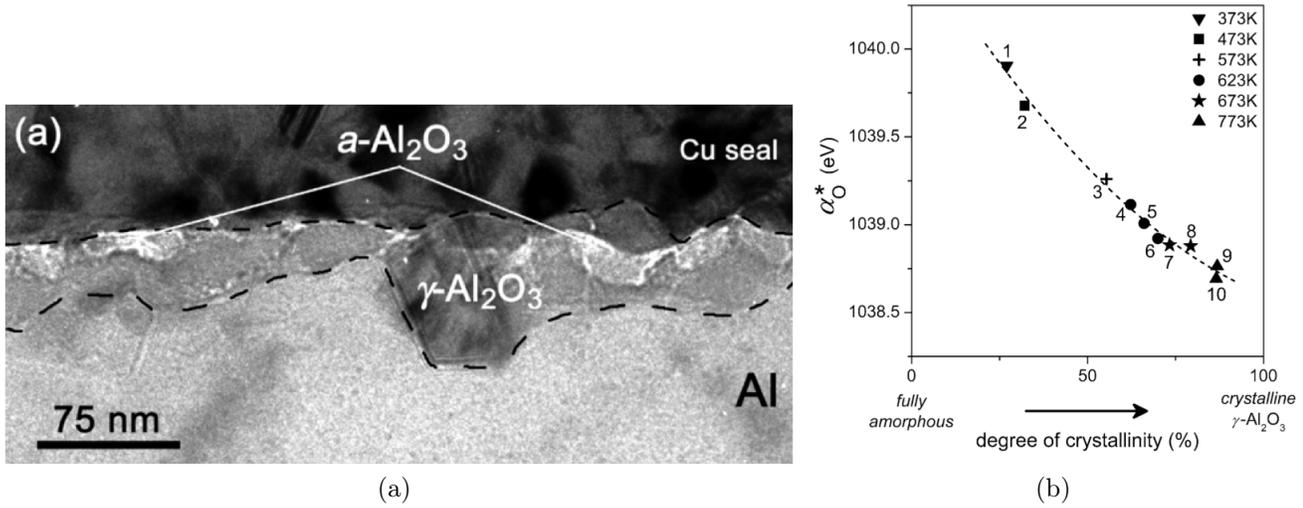


FIGURE 1.1: Exemple de caractérisation de couche d'oxyde d'aluminium développé par l'oxydation d'aluminium en présence d'oxygène à différentes température. (a) Micrographie électronique en champ clair de la section d'une barre d'Al(431) oxydée pendant  $20 \cdot 10^3$  s à 773 K et à une pression partielle d'oxygène  $P_{O_2} = 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa. Nous voyons le substrat Al avec la couche d'oxyde dont une partie est amorphe et l'autre cristallisée en alumine- $\gamma$ . [JSTM02c]. (b) Paramètre Auger de l'oxygène,  $\alpha_O^*$ , en fonction du degré de cristallinité de la couche d'oxyde développée à différentes températures. [SJS05]

D'un point de vue théorique, les recherches s'intéressent plus aux phénomènes se produisant à l'échelle atomique. Cette approche est complémentaire de l'expérience en permettant de vérifier les hypothèses émises lors des observations. Les analyses utilisant une approche quantique [HK64, KS65] ont une grande précision et sont bien adaptées à l'étude des mécanismes de croissance [CCP04, BDL+05, LDR+12, BGH14]. Cependant, ces approches sont très coûteuses en temps de calculs et par la même, ne donnent pas la possibilité d'envisager la modélisation d'un grand nombre d'atomes. En effet, la théorie quantique déduit la cohésion d'un matériau, ses propriétés thermiques ou électriques à partir du comportement collectif des électrons qui le compose. L'approche atomistique avec des potentiels empiriques (en Monte-Carlo ou en dynamique moléculaire) se situe à une échelle intermédiaire. Dans ces approches, les interactions ou liaisons (c'est à dire la liaison métallique, covalente ou iono-covalente) sont modélisées en utilisant un potentiel empirique. Si la vision quantique traite le problème à l'échelle de l'électron, les méthodes empiriques traitent le problème à l'échelle atomique en fonction des positions et/ou des charges si nécessaire. Les liaisons ne dépendent plus que de ces deux paramètres.

Le point de vue atomistique fonctionne bien pour les liaisons métalliques et covalentes décrites par des potentiels à N-corps [DB83, DB84, CR93, Ter88]. A contrario, la liaison iono-covalente, qui nous intéresse dans le cas des oxydes, pose quelques difficultés. En effet cette liaison met en jeu deux phénomènes : une interaction « classique » entre les densités de charges ioniques d'une part et une interaction quantique de partage d'électrons par l'hybridation des orbitales atomiques d'autre part. Ces deux phénomènes en compétition sont intimement liés. Toutefois, la majeure partie des potentiels traite ces deux contributions de manière indépendantes et rajoute une distribution de charges variables pour modéliser l'effet de la covalence. Les études faites avec ces potentiels

---

sont nombreuses et leurs apports dans la compréhension des mécanismes d'oxydation sont non négligeables [HPS<sup>+</sup>05, HPSA06, Per08]. Toutefois, à ce jour aucune d'entre elles n'a été capable de présenter la cristallisation du film durant la simulation de l'oxydation.

La liaison iono-covalente a été longtemps étudiée par C. Noguera *et al.* qui ont proposé le modèle du réseau alterné. Il permet d'obtenir une expression analytique de l'énergie covalente en fonction de la charge [Nog95]. R. Tétot et ses collaborateurs ont développé le potentiel SMTB-Q (Second Moment Tight Binding QEq) basé sur le modèle du réseau alterné. Il a montré son efficacité à plusieurs reprises pour la description des oxydes TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> [Hal07]. Ce modèle est capable, une fois optimisé pour la structure parfaite d'un oxyde M<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, de décrire la liaison M-O dans les diverses situations hétérogènes (lacunes, surfaces, polymorphes).

L'objectif de ce travail consiste à généraliser le formalisme du potentiel SMTB-Q, puis de l'incorporer dans un code de dynamique moléculaire (DM) afin d'étudier, d'un point de vue structural, les premiers stades de l'oxydation de l'aluminium. La figure 1.1a permet d'entrevoir les défis de cette modélisation. Le film d'oxyde obtenu par l'oxydation d'un substrat d'aluminium croît en une structure amorphe, puis cristallise dans une phase de transition  $-\gamma$  de l'alumine. Le potentiel devra donc être capable de modéliser les différents polymorphes de l'alumine ainsi qu'une transition de la phase amorphe vers une phase cristalline. Il devra aussi être capable de traiter correctement les problématiques liées à une interface métal/oxyde caractérisée par une barrière énergétique vis à vis du transfert de charges (barrière de Schottky).

Pour cela, les différentes situations hétérogènes de l'alumine rencontrées expérimentalement ont été étudiées. Pour vérifier que le potentiel est capable de décrire différentes structures, l'alumine- $\alpha$  et trois polymorphes, les phases  $-\gamma$ ,  $-\theta$  et  $-\kappa$  ont été choisis. De plus, l'étude des situations hétérogènes propres à l'alumine- $\alpha$  sera présentée : les lacunes d'oxygène et d'aluminium ainsi que les surfaces (0001) et (1 $\bar{1}$ 02). Les grandeurs thermodynamiques de ces divers cas seront présentées dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, le potentiel SMTB-Q sera présenté. Ce chapitre commencera par poser le contexte de cette nouvelle approche, en présentant les précédents développements théoriques dans la modélisation des oxydes avec le potentiel SMTB-Q. Il sera défini le principe physique qui permet d'obtenir la distribution de charges et les différentes contributions énergétiques. Une attention particulière sera portée sur la partie covalente de l'énergie. Le modèle du réseau alterné sera ensuite présenté dans le cas d'un cristal parfait et dans le cas hétérogène. Puis le transfert de charges obtenu par le potentiel SMTB-Q sera alors discuté.

Le quatrième chapitre fera l'objet de l'application du potentiel SMTB-Q pour des simulations Monte Carlo. Il sera présenté les outils utilisés pour l'optimisation du potentiel ainsi que pour l'analyse des résultats obtenus pour les situations hétérogènes. Cette étude permettra de montrer que le potentiel SMTB-Q permet une description satisfaisante de la liaison Al-O dans les différentes configurations atomiques. Cette liaison peut être vue comme la compétition entre trois contribu-

tions énergétiques : une partie électrostatique, une partie covalente et une répulsion de Pauli entre les nuages électronique des oxygènes.

Le cinquième et dernier chapitre portera sur l'utilisation du potentiel SMTB-Q en dynamique moléculaire. Dans ce but, nous présenterons l'implémentation du potentiel dans le code LAMMPS. Les premières études ont été réalisées sur des oxydes à stoechiométrie constante. Ainsi, le comportement de l'alumine sous haute pression et en température sera étudié. Le problème du changement de stoechiométrie de l'oxyde sera soulevé et traité par l'étude de plusieurs structures de différentes stoechiométries. Pour cela nous introduirons la liaison métallique dans le potentiel. L'effet de la superposition des deux types de liaisons (iono-covalentes et métalliques) sur le transfert de charges sera étudiée pour diverses situations rencontrées dans des systèmes métal/oxyde. Enfin, un bilan des transitions de phase observées sera présenté amenant à une discussion sur le formalisme du potentiel SMTB-Q face au changement de stoechiométrie dans l'oxyde.

---

## Bibliographie

- [BDL<sup>+</sup>05] J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, and M. Scheffler. Dissociation of O<sub>2</sub> at Al(111) : Role of the spin selection rules. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :036104, 2005.
- [BFL<sup>+</sup>09] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, and R. Tétot. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite : An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.*, 182 :1171, 2009.
- [BGH14] J. D. Baran, H. Grönberg, and A. Hellman. Mechanism for limiting thickness of thin oxide films on aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :146103, 2014.
- [CCP04] L. Colombi-Ciacchi and M. C. Payne. "hot-atom" O<sub>2</sub> dissociation and oxide nucleation on Al(111). *Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :176104, 2004.
- [CJK08] L. Curkovic, M. F. Jelaca, and S. Kurajica. Corrosion behavior of alumina in aqueous HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 50 :872, 2008.
- [CR93] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1) :22, 1993.
- [CTL<sup>+</sup>04] E. Cimpoiasu, S. K. Tolpygo, X. Liu, N. Simonian, J. E. Lukens, K. K. Likharev, R. F. Klie, and Y. Zhu. Aluminum oxide layers as possible components for layered tunnel barriers. *J. Appl. Phys.*, 96(2) :1088, 2004.
- [DB83] M. S. Daw and M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50(17) :1285, 1983.
- [DB84] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29(12) :6443, 1984.
- [FBR<sup>+</sup>10] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, A. M. Huntz, and R. Tétot. Experimental and ab initio infrared study of  $\chi$ -,  $\kappa$ - and  $\alpha$ -aluminas formed from gibbsite. *J. Solid State Chem.*, 183 :901, 2010.
- [Hal07] A. Hallil. *Simulation de systèmes hétérogènes à base d'oxydes à l'aide de modèles atomiques empiriques à charges variables. Application à TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>*. Physicochimie des matériaux, Université Paris-Sud XI, Décembre 2007.
- [Hic00] T. W. Hickmott. Voltage-dependent dielectric breakdown and voltage-controlled negative resistance in anodized Al – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Au diodes. *J. Appl. Phys.*, 88(5) :2805, 2000.
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864, 1964.

- [HPS<sup>+</sup>05] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, G. Aral, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashista. Molecular dynamics simulations of the nano-scale room-temperature oxidation of aluminum single crystals. *Surf. Sci.*, 579 :47, 2005.
- [HPSA06] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, and G. Aral. Nanoscale oxide growth on Al single crystals at low temperatures : Variable charge molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 73 :035427, 2006.
- [JIS<sup>+</sup>12] X. Jiang, A. Ishizumi, N. Suzuki, M. Naito, and Y. Yamauchi. Vertically-oriented conjugated polymer arrays in mesoporous alumina via simple drop-casting and appearance of anisotropic photoluminescence. *Chem. Comm.*, 48 :549, 2012.
- [JSTM02a] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *J. Appl. Phys.*, 92(3) :1649, 2002.
- [JSTM02b] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F.D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer. Composition and chemical state of the ions of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. *Surf. Sci.*, 506 :313, 2002.
- [JSTM02c] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F.D. Tichelaar, and E. J. Mittemeijer. Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. *Thin Solid Films*, 418 :89, 2002.
- [KMSW06] T. M. Klapötke, F. McMonagle, R. R. Spence, and J. M. Winfield.  $\gamma$ -alumina-supported boron trifluoride : Catalysis radiotracer studies and computations. *J. Fluorine Chem.*, 127 :1446, 2006.
- [KPB<sup>+</sup>09] B. Kasalica, M. Petkovic, I. Belca, S. Stojadinovic, and L. Zekovic. Electronic transitions during plasma electrolytic oxidation of aluminum. *Surf. Coat. Technol.*, 203 :3000, 2009.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equation including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [Kus09] J. Kushmerick. Molecular transistors scrutinized. *Nature*, 462(24/31) :994, 2009.
- [LDR<sup>+</sup>12] C. Lanthony, J. M. Ducéré, M. D. Rouhani, A. Hemeryck, and A. Estève. On the early of aluminum oxidation : An extraction mechanism via oxygen cooperation. *J. Chem. Phys.*, 137 :094707, 2012.
- [LMT12] P. Y. Looi, A. R. Mohamed, and C. T. Tye. Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as catalyst. *Chem. Eng. J.*, 181-182 :717, 2012.

- 
- [MHKD11] S. Mäder, T. Haas, U. Kunze, and T. Doll. Ultrathin metal oxidation for vacuum monitoring device application. *Phys. Status Solidi A*, 208(6) :1223, 2011.
- [NMA<sup>+</sup>12] J. Newnham, K. Mantri, M. H. Amin, J. Tardio, and S. K. Bhargava. Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Ener.*, 37 :1454, 2012.
- [Nog95] C. Noguera. *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*. ed. Eyrolles/CEA, Saclay, 1995.
- [PCKC12] S. J. Park, Y. Y. Choi, J. G. Kim, and D. J. Choi. Growth and mechanism of one-dimension Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure grown by chemical vapor deposition from an Al powder source. *J. Crystal Growth*, 361 :189, 2012.
- [Per08] A. Perron. *Apport de la dynamique moléculaire et de technique expérimentales a une échelle locale pour l'étude de surfaces d'Aluminium déformées et/ou oxydées*. Chimie-physique, Université de Bourgogne, Decembre 2008.
- [PZYJ00] I. Popova, V. Zhukov, and J. T. Yates-Jr. Role of surface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clusters on kinetics of Al(111) oxidation. *J. Appl. Phys.*, 87(11) :8143, 2000.
- [RJM08a] F. Reicheil, L. P. H. Jeurgens, and E. J. Mittemeijer. The effect of substrate orientation on the kinetics of ultra-thin oxide-film growth on Al single crystals. *Acta Materialia*, 56 :2897, 2008.
- [RJM08b] F. Reicheil, L. P. H. Jeurgens, and E. J. Mittemeijer. The role of the initial oxide-film microstructure on the passivation behavior of Al metal surfaces. *Surf. Interface. Anal*, 40 :281, 2008.
- [RJRM08] F. Reicheil, L. P. H. Jeurgens, G. Richter, and E. J. Mittemeijer. Amorphous versus crystalline state for ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> overgrowths on Al substrates. *J. Appl. Phys.*, 103 :093515, 2008.
- [SJS05] P. C. Snijders, L. P. H. Jeurgens, and W. G. Sloof. Structural ordering of ultra-thin, amorphous aluminium-oxide films. *Surf. Sci.*, 589 :98, 2005.
- [TBF<sup>+</sup>99] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour F. Montaigne, and P. Seneor. Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions. *Science*, 286(5439) :507, 1999.
- [Ter88] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(12) :6991, 1988.
- [TTDBG<sup>+</sup>09] K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse, L. Hericher, and G. Geandier. Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on

aluminium and its alloys 2214 – T6 and 7050 – T74. *Surf. Coat. Techno.*, 203 :2969, 2009.

- [VLD<sup>+</sup>13] E. M. F. Vieira, S. Levichev, C. J. Dias, R. Igreja, M. Buljan, S. Bernstorff, O. Conde, A. Chahboun, A. G. Rolo, and M. J. M. Gomes. Charge storage behavior of nanostructured based on SiGe nanocrystals embedded in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix. *Eur. Phys. J. B.*, 86 :336, 2013.
- [WZY<sup>+</sup>14] W. Wang., K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao, and H. Luo. Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 193 :47, 2014.

# Chapitre 2

## Les polymorphes de l'alumine

L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en plus de sa phase la plus stable  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ , de structure corindon, compte de nombreux polymorphes ( $\alpha, \gamma, \kappa, \delta, \eta, \theta, \chi, \dots$ ) que l'on nomme aussi alumines de transition en raison de leur apparition successive avant la structure corindon lors de la déshydratation des hydroxydes d'aluminium. Plus généralement, les alumines de transition apparaissent comme des phases intermédiaires lors d'une transformation qui tend vers une cristallisation de l'alumine en phase  $\alpha$ . Chacun des polymorphes est observé dans une certaine plage de température. Ainsi, durant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium, hormis dans le cas de la diaspore  $\alpha - \text{AlOOH}$ , nous pouvons voir une succession de polymorphes, comme illustré sur la figure 2.1.

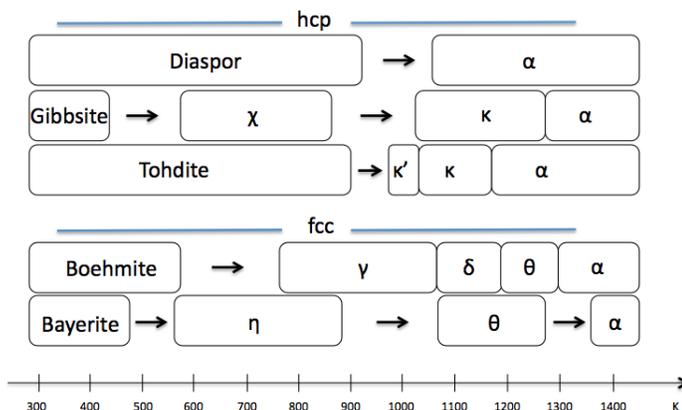
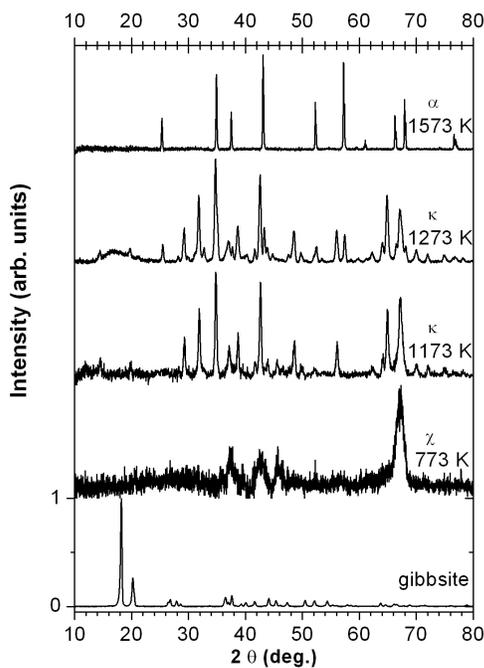


FIGURE 2.1: Séquence de déshydratation et transformation des alumines à partir des hydroxydes d'aluminium [Wil79, LB64]. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène.

Du point de vue structural, les alumines de transition peuvent être rangées en deux familles, (i) celles possédant un empilement d'oxygènes cubiques faces centrées (cfc) et (ii) celles possédant un empilement d'oxygènes hexagonal compact (hcp) (cf 2.1). De nombreuses études ont été faites sur les transitions entre les différentes phases métastables. Ainsi, on a pu observer des transitions entre les phases composées d'un réseau d'oxygènes cfc ( $\gamma, \delta, \theta$  et  $\eta$ ) durant la déshydratation de la boehmite ( $\gamma - \text{AlOOH}$ ) et de la bayerite ( $\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$ ), et au moment du recuit d'un film amorphe d'alumine obtenu par anodisation et à partir d'alumine fondue pulvérisée [AKW<sup>+</sup>97]. En

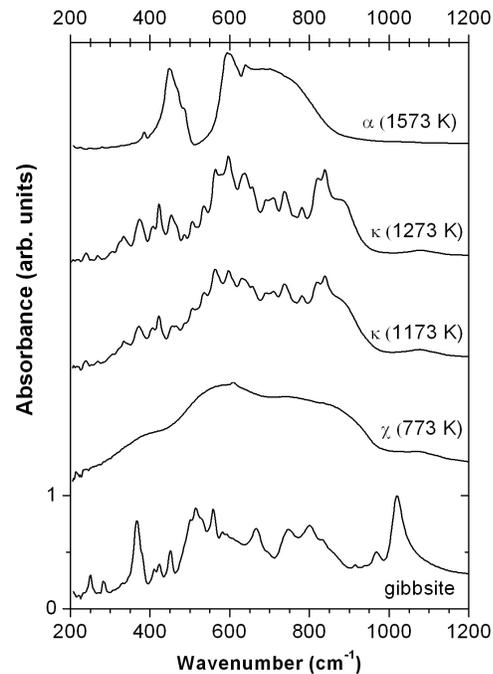
chauffant la boehmite, les phases qui se succèdent sont  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$  puis  $\alpha$ , la plus stable [BFL<sup>+</sup>09]. Un processus identique est observé lors du recuit d'un film amorphe d'alumine obtenu par anodisation [La98] ainsi que pour les poudres d'alumine obtenues par pulvérisation d'alumine fondue [JL89]. Par ailleurs, on a pu observer durant la déshydratation de la bayerite que la phase  $\eta$  précède celle  $\theta$  pour aboutir à  $\alpha$ . Les phases possédant un empilement d'oxygène hcp ( $\chi$ ,  $\kappa$  et  $\kappa'$ ) sont observées lors de la déshydratation de la gibbsite ( $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$ ) et de la tohdite ( $5\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) [OY71]. Lors du chauffage de la gibbsite, apparaissent les phases  $\chi$  puis  $\kappa$  avant  $\alpha$  alors que pour la tohdite, on observe la phase  $\kappa'$  puis  $\kappa$  pour finir par  $\alpha$ . Enfin, la croissance de couches d'oxydes en phase vapeur fait apparaître la phase  $\kappa$  [HLV95].

Les structures exactes des phases de transition sont difficiles à déterminer pour la majorité d'entre elles en raison de leur caractère amorphe prononcé. Seules les structures des alumines  $\kappa$  et  $\theta$  sont bien connues et plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour la phase  $\gamma$  [MPG05, DSR<sup>+</sup>04, KRG<sup>+</sup>01]. Les figures 2.2 et 2.3 montrent respectivement les diagrammes de RX et IR obtenus lors de la décomposition de la gibbsite et de la boehmite et confirment ainsi les séquences d'apparition des phases présentées sur la figure 2.1.



Favaro et al. Fig 9a

(a)



Favaro et al. Fig 9b

(b)

FIGURE 2.2: Analyses RX (a) et IR (b) de la gibbsite et des alumines formées lors de la calcination pendant 24h de la gibbsite à 773 K ( $\chi$ ), 1173 et 1273 K ( $\kappa$ ) et 1573 K ( $\alpha$ ).

La figure 2.2 montre que le chauffage de la gibbsite, bien cristallisée, à 773, 1173 et 1573 K conduit à la formation de la phase semi-amorphe  $\chi$  suivie par la phase complexe mais bien cristallisée  $\kappa$

et finalement la phase  $\alpha$ , la plus stable et bien cristallisée. De la même façon, la figure 2.3 montre la présence de la seule phase  $\gamma$  à 873 K, dont le spectre IR est typique d'une phase complexe et désordonnée [PRBG05]. Aux températures intermédiaires, 1223, 1273, 1293 et 1323 K, les spectres RX ne correspondent à aucune phase pure mais plutôt à un mélange de  $\delta$  et  $\theta$ . A 1573 K, seule la phase  $\alpha$  est présente.

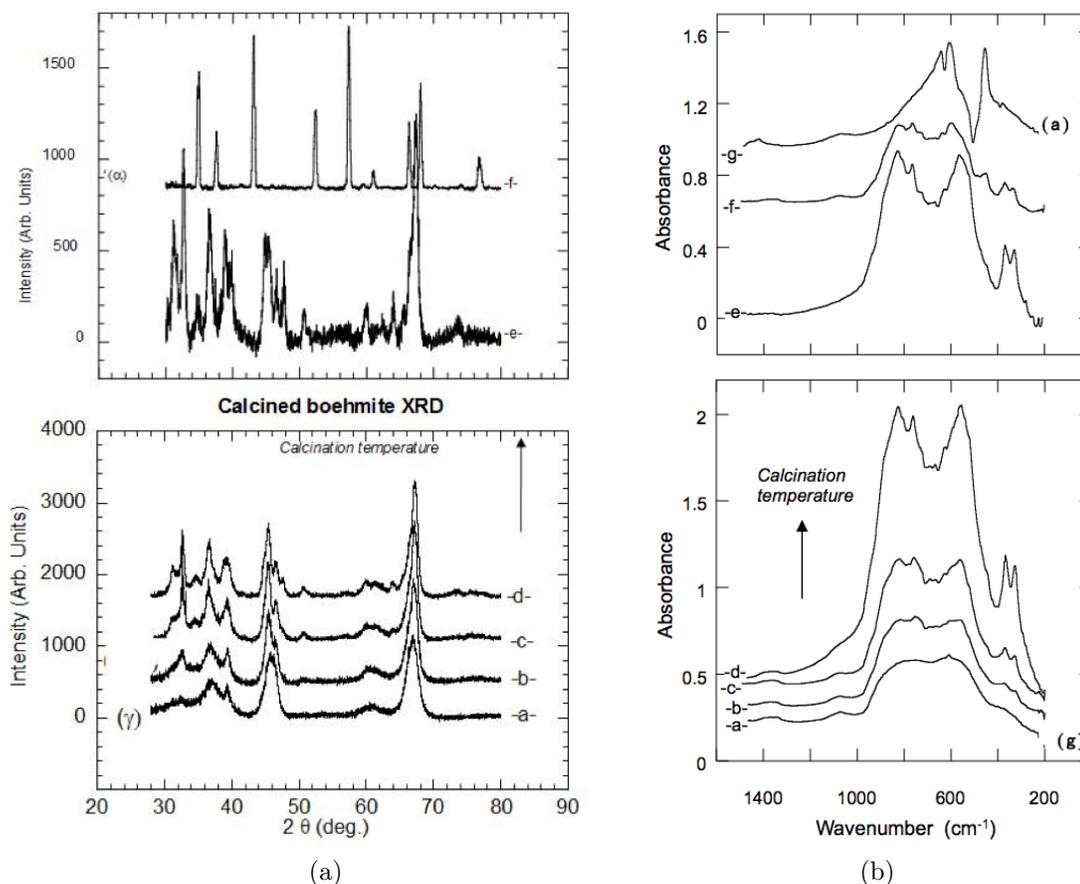


FIGURE 2.3: Analyse RX (a) et IR (b) d'alumines formées à partir de boehmite calcinée pendant 24 h à (a) 873 K, (b) 1123 K, (c) 1223 K, (d) 1273 K, (e) 1293 K, (f) 1383 K et (g) 1573 K. A 873 K, la phase  $\gamma$  est présente et à 1573 K, la phase  $\alpha$  est formée.

## 2.1 Les structures cristallographiques des alumines

Les alumines de transition sont composées d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  et de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  avec un ratio octaèdre sur tétraèdre variable selon les phases. Dans les phases métastables, les octaèdres peuvent partager des sommets et des arrêtes avec des polyèdres voisins alors que les tétraèdres ne partagent que leurs sommets. L'alumine- $\alpha$  ne se compose que d'octaèdres qui partagent en plus des sommets et des arrêtes, une surface avec un voisin.

Pour notre étude, nous avons choisi trois structures métastables en plus de l'alumine- $\alpha$  : les alumines  $\kappa$  et  $\theta$ , dont les structures sont bien définies dans la littérature et l'alumine  $\gamma$  dont la structure n'est pas encore clairement établie et pour laquelle plusieurs modèles sont aujourd'hui

proposés [PBR<sup>+</sup>03, MPG05, DSR<sup>+</sup>04, KRG<sup>+</sup>01, PRBG05]. D'après les structures choisies pour notre étude, le calcul de la densité de chaque phase nous indique que la phase  $\alpha$  est la plus dense ( $\rho_\alpha = 4,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ), ensuite vient la phase  $\kappa$  ( $\rho_\kappa = 3,749 \text{ g.cm}^{-3}$ ) puis la phase  $\theta$  ( $\rho_\theta = 3,605 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et enfin la phase  $\gamma$  ( $\rho_\gamma = 3,577 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Cette hiérarchie est comparable avec celle trouvée dans la littérature [LB98].

Si la structure de l'alumine- $\alpha$  est définie assez simplement par ses paramètres de maille et un paramètre interne par espèce chimique, les autres phases sont beaucoup plus complexes avec des symétries différentes selon l'ion considéré.

### 2.1.1 L'alumine $\alpha$ , structure corindon

L'alumine  $\alpha$ , la plus stable, cristallise dans le système trigonal de symétrie  $D_{3D^6} - R\bar{3}c$ . La maille élémentaire contient trente atomes, ce qui correspond à six molécules d' $Al_2O_3$ . Les atomes d'oxygène s'organisent en une structure hcp dans laquelle les atomes d'aluminium occupent les deux tiers des sites octaédriques  $AlO_6$ , comme nous pouvons le voir sur les figures 2.4 et 2.5. La maille primitive se dessine dans un système d'axes rhomboédrique avec, à chaque nœud, un motif contenant deux molécules d'alumine  $Al_2O_3$  arrangées en deux diamants triangulaires disposés le long de l'axe c du repère hexagonal correspondant. En effet la maille rhomboédrique dans un système d'axes  $(\vec{a}_1^R, \vec{a}_2^R, \vec{a}_3^R)$  peut être décrite par une maille hexagonale dans un système d'axes  $(\vec{a}^h, \vec{b}^h, \vec{c}^h)$  par la matrice de passage suivante :

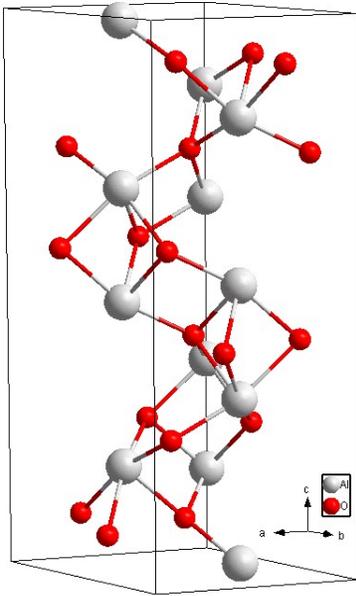
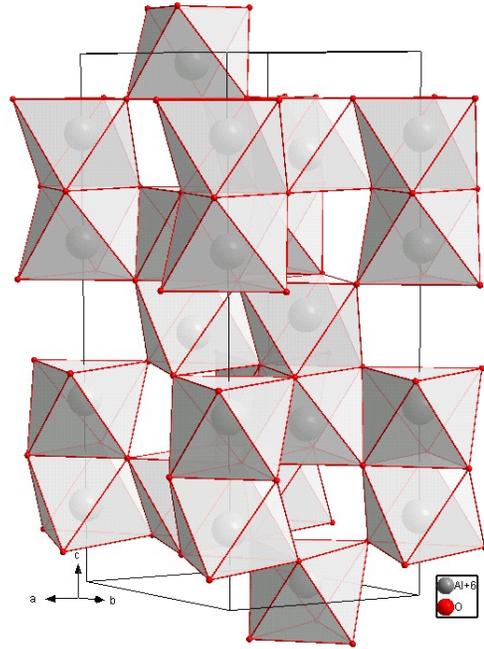
$$\begin{bmatrix} \vec{a}_1^R \\ \vec{a}_2^R \\ \vec{a}_3^R \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ -2 & -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{a}^h \\ \vec{b}^h \\ \vec{c}^h \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

A partir de cette matrice nous pouvons déduire les relations suivantes entre les paramètres de maille rhomboédrique  $(a_i^R, \alpha^R)$  et ceux de maille hexagonale  $(a^h, b^h, c^h)$  :

$$\begin{aligned} a_i^R &= \frac{\sqrt{3(a^h)^2 + (c^h)^2}}{3} \\ \sin\left(\frac{\alpha^R}{2}\right) &= \frac{3a^h}{2\sqrt{3(a^h)^2 + (c^h)^2}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

La structure hexagonale possède donc deux paramètres de maille,  $a = b$  et  $c$ , et deux paramètres internes  $x_O$  et  $z_{Al}$  relatifs à la position de l'oxygène et de l'aluminium dans la maille hexagonale. Les paramètres de maille sont donnés par S. Kondo *et al.* [KTI08] :  $a = 4,7538 \text{ \AA}$  et  $c = 12,9782 \text{ \AA}$  et les paramètres internes sont donnés par L. W. Finger *et al.* [FH78] :  $x_O = 0,3061$  et  $z_{Al} = 0,3521$  en coordonnées réduites. Les atomes d'oxygène et d'aluminium occupent respectivement les positions de wyckoff  $18e$  et  $12c$ .

La maille hexagonale élémentaire peut se voir comme la juxtaposition de colonnes représentant l'alternance d'un site inoccupé et deux sites octaédriques occupés partageant ainsi une face. Les colonnes sont décalées les unes par rapport aux autres de telle sorte que deux sites octaédriques

FIGURE 2.4: Maille élémentaire de l'alumine  $\alpha$ FIGURE 2.5: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  dans l'alumine  $\alpha$ 

inoccupés ne puissent pas être voisins dans le même plan (110). En plus d'une face, les octaèdres partagent une arête et deux sommets avec les sites occupés des autres colonnes. Dans cette configuration, les atomes d'aluminium ont six premiers voisins oxygène et les oxygènes ont quatre premiers voisins aluminium. Il y a deux distances interatomiques  $Al - O$  dans l'octaèdre de coordination  $d_1^{AlO} = 1,86 \text{ \AA}$  et  $d_2^{AlO} = 1,96 \text{ \AA}$  qui donnent en moyenne  $\overline{d^{AlO}} = 1,91 \text{ \AA}$ . Ces distances sont directement liées par les paramètres internes :

$$\begin{aligned} d_1^{AlO} &= \sqrt{c^2 \left(z_{Al} - \frac{1}{4}\right)^2 + (a \cdot x_O)^2} \\ d_2^{AlO} &= \sqrt{\left(\frac{a \cdot x_O}{2}\right)^2 + \left[a \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{2}{3} - x_O\right)\right]^2 + c^2 \left(\frac{10}{24} - z_{Al}\right)^2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

### 2.1.2 L'alumine $\gamma$

Malgré les études effectuées depuis de nombreuses années, la phase  $\gamma$ , n'est pas complètement déterminée et plusieurs modèles sont proposés dans la littérature [PBR<sup>+</sup>03, MPG05, DSR<sup>+</sup>04, KRG<sup>+</sup>01, PRBG05]. Les diffractogrammes obtenus par rayon X (figure 2.3) montrent que la phase  $\gamma$  doit être proche de la structure cubique spinelle  $AB_2O_4$  avec des lacunes d'aluminium pour obtenir la stœchiométrie de l'alumine. Cependant, il apparaît qu'un des points de discussion de cette structure porte sur le fait que certains atomes d'aluminium occupent des sites cristallographiques n'appartenant pas à la symétrie cubique spinelle.

Nous avons choisi la structure cubique non-spinelle proposée par Krokidis *et al.* [KRG<sup>+</sup>01] dont la maille élémentaire est monoclinique de symétrie  $P21/m$  (figure 2.6). Les paramètres de maille sont donnés par M. Digne *et al.* :  $a = 5,587 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,413 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,068 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90,59^\circ$  [DSR<sup>+</sup>04]. Dans cette maille monoclinique, quarante atomes sont disposés dans les positions de wyckoff  $2e$  et  $4f$ . Les

atomes d'oxygène sont disposés selon une structure cfc qui, par symétrie, se réduit à huit oxygènes dont respectivement six ont une coordinnence de quatre et deux ont une coordinnence de trois avec leurs voisins aluminium. Les positions des atomes d'aluminium se retrouvent par symétrie grâce à six positions indépendantes et occupent deux sites octaédriques pour un site tétraédrique.

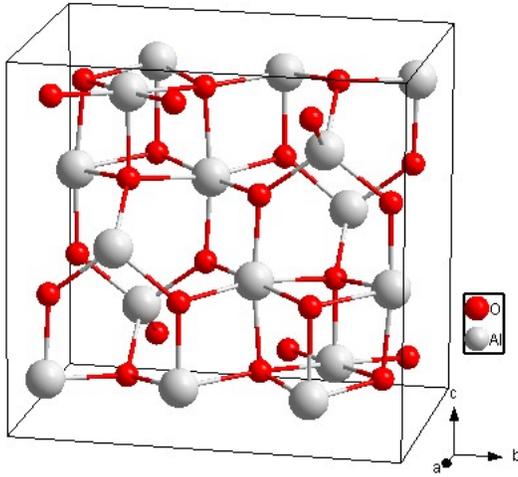


FIGURE 2.6: Maille élémentaire de l'alumine  $\gamma$

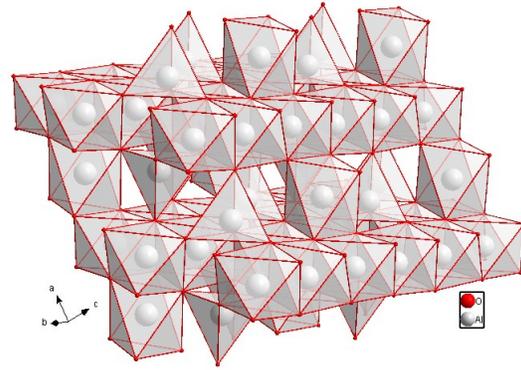


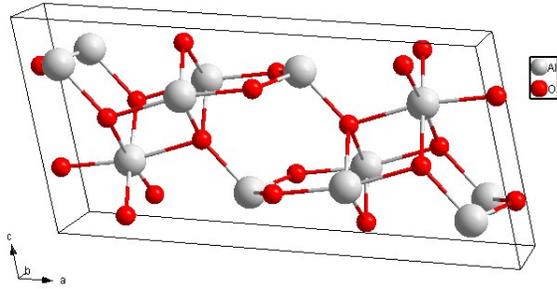
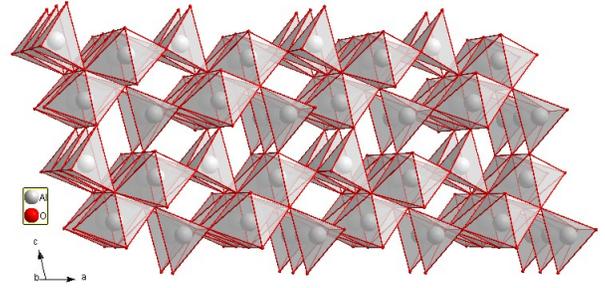
FIGURE 2.7: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine  $\gamma$

Comme présenté sur la figure 2.7, la structure peut être vue comme une superposition de deux types de plans. Un plan composé d'octaèdres se partageant des arêtes, et quelques sites non-occupés. Un deuxième plan composé : (i) de tétraèdres qui se placent à l'aplomb des sites non-occupés et ne partagent que leurs sommets avec les autres polyèdres, et (ii) d'octaèdres ne partageant que leurs arêtes avec leurs homologues des autres plans.

### 2.1.3 L'alumine $\theta$

La phase  $\theta$  cristallise dans le système *monoclinique* de symétrie  $C_{2h} - C12/m_1$  et repose sur quatre paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  qui sont donnés par Zhou et Snyder [ZS91] :  $a = 11,85 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,622 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103,8^\circ$  (figure 2.8). Les atomes occupent le site  $4i$  selon les positions de wyckoff. La maille contient 20 atomes disposés de façon à ce que les atomes d'oxygène s'arrangent dans une structure cfc construite par symétrie à partir de trois positions indépendantes, dont deux ont une coordinnence de quatre et la dernière de trois. Les atomes d'aluminium occupent autant de sites octaédriques que tétraédriques et se réduisent à deux positions indépendantes.

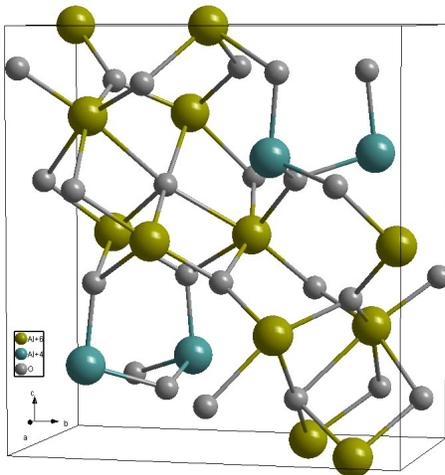
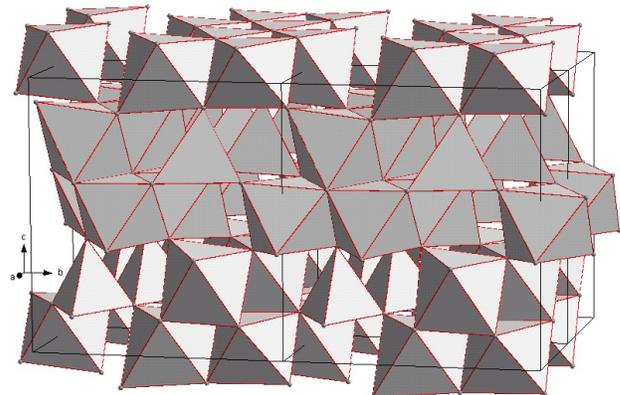
La figure 2.9 présente l'empilement de polyèdres dans l'alumine- $\theta$ . La maille allongée suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  est constituée d'un empilement suivant la direction  $\langle \bar{1}01 \rangle$  de couches de polyèdres, successivement composées soit d'octaèdres soit de tétraèdres. Les octaèdres d'une même couche s'ordonnent en rangées par deux, alignées selon la direction  $\langle 010 \rangle$ . Ils partagent entre eux quatre arêtes et sont connectés avec les tétraèdres des autres couches par leurs sommets. Les tétraèdres partagent leurs quatre sommets à la fois avec des octaèdres et des tétraèdres.

FIGURE 2.8: Maille élémentaire de l'alumine  $\theta$ .FIGURE 2.9: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine  $\theta$ .

### 2.1.4 L'alumine $\kappa$

L'alumine  $\kappa$  cristallise dans le système *orthorhombique* de symétrie  $C_{2h} - Pna2_1$ . La structure a été complètement définie par Ollivier *et al.* [ORL<sup>+</sup>97] et les paramètres de maille sont :  $a = 4,8437 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,33 \text{ \AA}$  et  $c = 8,9547 \text{ \AA}$ .

Les atomes occupent les sites  $4a$  selon les positions de wyckoff. La maille élémentaire contient 40 atomes, les atomes d'oxygène forment une structure hep double ABACABAC, dont les vingt-quatre oxygènes de la maille se déduisent à partir de six positions atomiques, trois positions ayant une coordinence de quatre et les trois autres une coordinence de trois. Dans cette structure, présenté sur la figure 2.10, les atomes d'aluminium occupent trois sites octaédriques pour un site tétraédrique.

FIGURE 2.10: Maille élémentaire de l'alumine- $\kappa$ FIGURE 2.11: Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine- $\kappa$ 

Dans cette structure (figure 2.11), nous voyons que l'empilement des polyèdres de coordination composés de tétraèdres et d'octaèdres s'ordonne en couches successives. Suivant la description de Ollivier *et al.*, une couche [AB] contient seulement des octaèdres et se structure en double ligne en zigzag suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , séparée d'une ligne en zigzag de sites inoccupés. Une seconde couche [AC] se compose d'une ligne d'octaèdres et d'une autre de tétraèdres toujours suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  de la maille. Les tétraèdres se placent au dessus de la ligne de sites inoccupés

de la couche [AB] et partagent donc un sommet avec un octaèdre de chaque côté. La couche au dessus de [AC], [AB]', est décalée par rapport à son homologue située deux couches en dessous de sorte que le sommet du tétraèdre inférieur se partage avec deux octaèdres de la double ligne d'octaèdres.

### 2.1.5 Synthèse

Le tableau 2.1 récapitule les principales caractéristiques des structures des polymorphes de l'alumine étudiés dans cette thèse.

	Maille	Symétrie	Atome/ maille	Structure oxygène	Coordinance oxygène	Site cristallo.	Octa : Tétra
$\alpha$ - $Al_2O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}c$	30	hcp	4	O : 1 ; Al : 1	1 : 0
$\theta$ - $Al_2O_3$	Monoclinique	$C2/m$	20	cfc	3 et 4	O : 3 ; Al : 2	1 : 1
$\gamma$ - $Al_2O_3$	Monoclinique	$P21/m$	40	cfc	3 et 4	O : 8 ; Al : 6	2 : 1
$\kappa$ - $Al_2O_3$	Orthorhombique	$Pna2_1$	40	hcp	3, 4 et 5	O : 6 ; Al : 4	3 : 1

TABLE 2.1: Tableau récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine considérés dans cette étude.

## 2.2 Structure électronique des alumines

La figure 2.12 représente schématiquement la formation de la structure de bandes dans MgO pris comme exemple d'un oxyde isolant à grand gap. Lorsque les ions sont positionnés dans un réseau, les niveaux d'énergie des orbitales atomiques externes des ions dans l'état libre (a) sont inversés en raison des interactions électrostatiques (champ de Madelung) (b). L'écart d'énergie entre les orbitales des deux ions est alors diminué par la déformation du nuage électronique (polarisation) due au champs cristallin (c) ainsi que par le recouvrement des orbitales (d) qui forment des bandes d'énergie permises pour les électrons, séparées par un gap. Les études théoriques sur la structure électronique des oxydes montrent que la description purement ionique de la liaison chimique est insuffisante pour en avoir une vision complète y compris pour les oxydes à grand gap [JMC189]. Le recouvrement et l'hybridation des orbitales des anions et des cations a pour conséquence la délocalisation d'une partie des électrons externes des oxygènes sur les cations. Par conséquent, la contribution des orbitales cationiques dans la bande de valence doit être prise en compte dans la description énergétique de l'oxyde via un terme d'énergie covalente [Nog95]. Ce terme dépend donc évidemment des orbitales mises en jeu dans la liaison chimique.

L'oxygène, de structure électronique  $[He] : 2s^2 2p^4$  fait intervenir ses orbitales  $s$  et  $p$  dans la liaison chimique de l'oxyde. Parmi les métaux qui peuvent lui être associé, on observe deux groupes : les métaux de transition et les métaux de non-transition. Parmi ces derniers on distinguera, selon leur classification dans le tableau des éléments, les métaux placés avant les métaux de transition et ceux placés après.

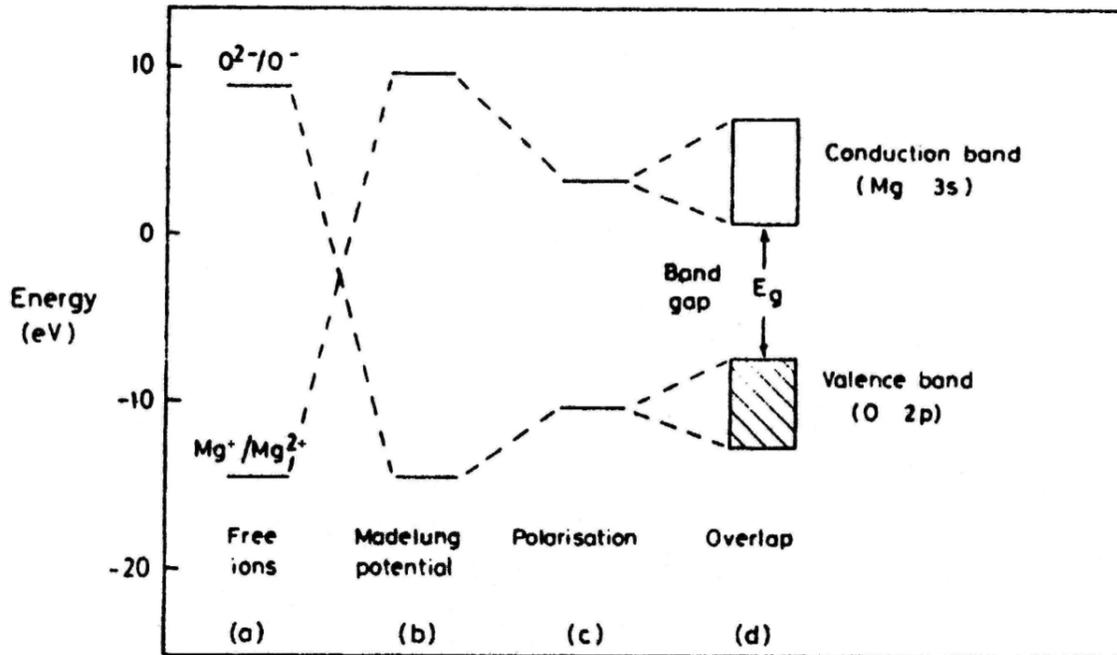


FIGURE 2.12: Formation schématique des bandes de valence et de conduction dans  $MgO$  d'après Heinrich et Cox [HC94].

Le premier groupe, les métaux de transition, se caractérise par la présence d'orbitales  $d$  dans la couche externe, participant à la liaison chimique de l'oxyde. Plusieurs phénomènes en découlent : (i) un degré d'oxydation variable pour les cations qui a pour conséquence l'existence de plusieurs structures d'oxydes de stœchiométries différentes, (ii) la présence de bandes d'énergie étroites, voire d'états localisés ou (iii) la possibilité d'un éclatement en plusieurs niveaux d'énergies sous l'effet du champ cristallin des anions.

Dans le deuxième groupe, les métaux de non-transition se caractérisent par le partage des orbitales  $s$  et  $p$  de leurs couches externes. Ceux placés avant les métaux de transition, les métaux alcalins, alcalino-terreux ainsi que l'aluminium, donnent des oxydes isolants à grand gap supérieur à  $6\text{ eV}$  et sont considérés comme très ioniques. Les métaux placés après les métaux de transition forment des oxydes avec un gap plus faible de l'ordre de  $3 - 4\text{ eV}$  et peuvent avoir des propriétés semi-conductrices, voire métalliques suivant la sous stœchiométrie en oxygène. Ces oxydes sont considérés comme plus covalents au vue de la part des orbitales cationiques dans la bande de valence.

L'alumine fait donc partie du groupe des oxydes métalliques isolants à grand gap. Typiquement la mesure expérimentale donne un gap pour l'alumine- $\alpha$  de  $8,8\text{ eV}$  [Fre90]. Les études comparatives théoriques effectuées entre les structures métastables  $\kappa - Al_2O_3$  [HAY<sup>+</sup>99, WH00],  $\gamma - Al_2O_3$  [AOGdA<sup>+</sup>04, CORY08],  $\theta - Al_2O_3$  [MC98, WH00] et l'alumine- $\alpha$  [LCL<sup>+</sup>07] montrent que les structures électroniques des polymorphes sont très similaires et les modèles de l'alumine- $\gamma$  proposés dans la littérature [MPG05, KRG<sup>+</sup>01, DSR<sup>+</sup>04] présentent les mêmes tendances [FMK<sup>+</sup>11, CORY08]. Les états de valence se composent de deux bandes : la plus basse en énergie est associée à l'orbitale  $2s$  de l'oxygène et la plus haute en énergie est composée essentiellement des orbitales  $2p$  de l'oxygène

hybridées avec les orbitales  $3s$  et  $3p$  de l'aluminium dans les basses énergies de la bande, le haut de la bande ayant essentiellement un caractère  $O 2p$ . La bande de conduction tient son caractère des orbitales  $Al 3s$  avec une petite contribution de  $O 2p$ . Enfin, certaines études montrent une faible participation des orbitales  $3d$  de l'aluminium dans la liaison chimique [AROC11, MPG05, PGK10].

Par un calcul théorique en DFT (Density Functional Theory) utilisant une approximation locale de la densité d'états électroniques (LDA), le gap calculé pour l'alumine- $\alpha$  est situé vers 6,2 - 6,6 eV [LCL<sup>+</sup>07, MC98, HAY<sup>+</sup>99]. Néanmoins, l'utilisation de fonctionnelles hybrides [RXC06] permet de retrouver une valeur proche de celle de l'expérience [LCR10]. Les gaps des structures métastables suivent l'ordre  $\alpha > \kappa > \theta > \gamma$ . Cette hiérarchie de gaps entre les différentes phases est associée à la présence d'aluminium dans les sites tétraédriques, ce qui a pour conséquence de diminuer la longueur de la liaison Al-O, de polariser un peu plus le nuage électronique de l'oxygène et de rendre les orbitales en bas de la bande de conduction plus stables. De plus, la structure lacunaire de l'alumine- $\gamma$  entraîne une montée des états  $2p$  de l'oxygène au sommet de la bande de valence et diminue ainsi le gap. Enfin, la stabilité entre les phases de l'alumine dépend de la méthode de calcul utilisée. En effet, les calculs effectués en DFT-LDA donnent une hiérarchie des énergies des phases :  $\alpha < \kappa < \theta < \gamma$  [LCL<sup>+</sup>07] en accord avec les valeurs des gaps, tandis que les calculs obtenus par DFT-GGA [LHPA11] donnent :  $\alpha < \theta < \kappa < \gamma$ . Il demeure donc un doute sur la stabilité relative des deux structures  $\theta$  et  $\kappa$ .

## 2.3 Grandeurs physico-chimiques et mécaniques des alumines

Nous présentons ici quelques grandeurs physico-chimiques qui seront utilisées par la suite, soit pour paramétrer le potentiel, soit pour en vérifier la transférabilité.

### 2.3.1 Enthalpies de formation et de cohésion du cristal parfait d'alumine

Rigoureusement, nous devrions parler d'enthalpie et non pas d'énergie lorsqu'on aborde la cohésion d'un cristal ou la formation d'une lacune. L'énergie  $U$  concerne les processus à volume constant alors que l'enthalpie  $H$  prend en compte la variation de volume,  $H = U + PV$ . Néanmoins, les réactions concernant les solides étant généralement à faible pression, la variation d'énergie due à la variation de volume peut être négligée. On utilisera donc souvent le terme énergie par la suite.

En simulation, nous avons accès directement à l'enthalpie de cohésion du composé,  $\Delta_C H_{Al_2O_3}^0(T)$ , dont la valeur peut être déduite de quantités mesurables expérimentalement. La figure 2.13 représente le cycle de Born-Haber de l'alumine. L'enthalpie de cohésion d'un composé correspond à l'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des éléments qui le

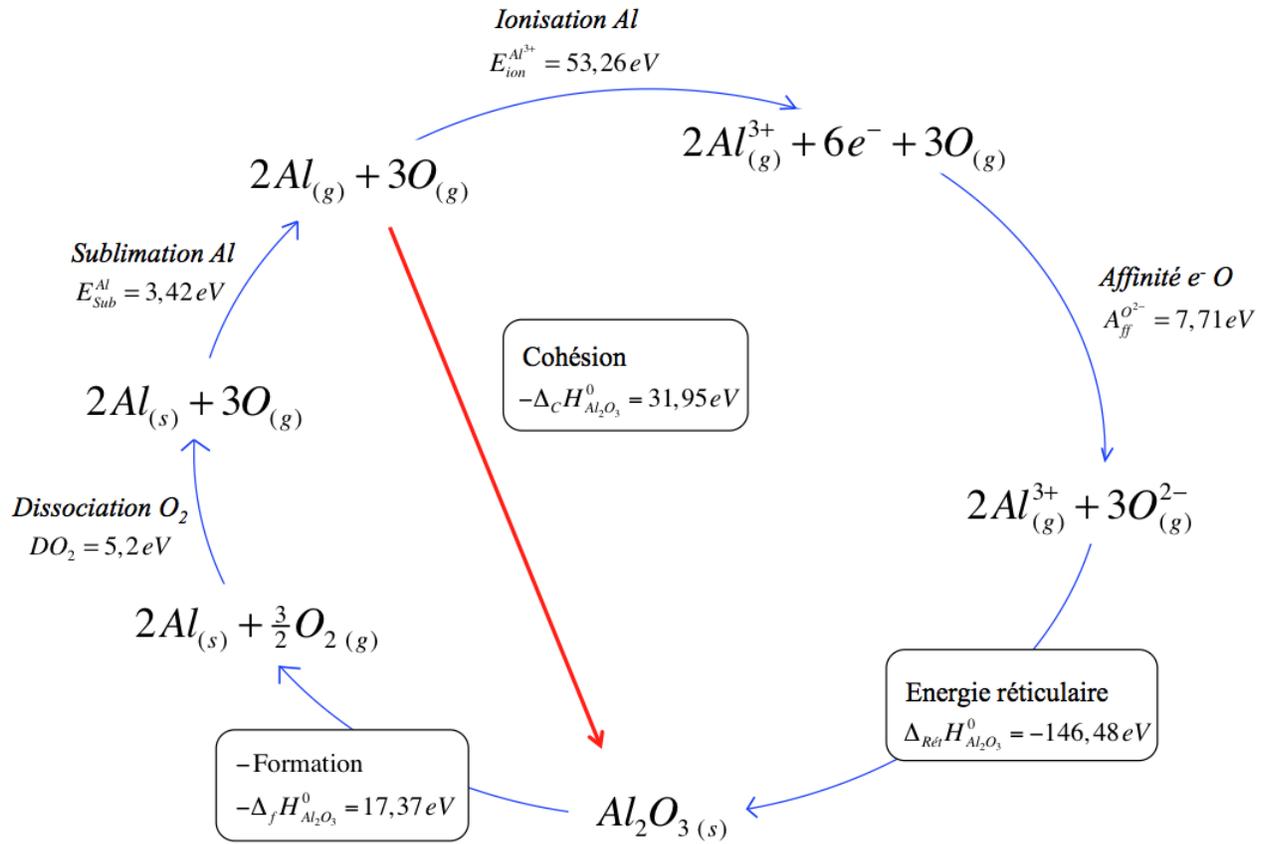


FIGURE 2.13: Cycle de Born-Haber de l'oxyde d'aluminium.

constituent, pris dans leur état atomique gazeux qui correspond au zéro de l'énergie :



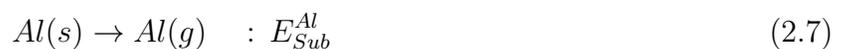
Les techniques expérimentales ne permettent pas de mesurer directement l'enthalpie de cohésion qui, en revanche, peut être déduite de la succession de plusieurs transformations chimiques mises en évidence dans le cycle de Born-Haber (figure 2.13). La première de ces transformations est la formation d'alumine à partir des éléments qui la constituent, pris dans leurs états standards à T : à l'état de solide pour l'aluminium et à l'état de dioxygène gazeux pour l'oxygène :



La différence entre les équations (2.4) et (2.5) est l'état des réactifs de départ. Il faut donc prendre en compte l'énergie de dissociation de la molécule de dioxygène d'une part :



et l'énergie de sublimation de l'aluminium d'autre part :



L'enthalpie de cohésion de l'alumine est la somme des enthalpies mises en jeu lors de ces différents processus, sans oublier le sens dans lequel ils sont effectués.

$$\Delta_C H_{Al_2O_3}^0(T) = \Delta_f H_{Al_2O_3}^0 - \frac{3}{2} D_{O_2} - 2E_{Sub}^{Al} \quad (2.8)$$

L'enthalpie de formation  $\Delta_f H_{Al_2O_3}^0(T)$  est une grandeur expérimentale répertoriée dans les tables thermodynamiques JANAF[JAN65], qui donnent la valeur  $(-17,369 \pm 0,013)eV$  à température ambiante (298,15 K). Les énergies de dissociation de l'oxygène et de sublimation de l'aluminium sont répertoriées dans le HandBook of chemistry and physics [Han09] :  $D_{O_2} = 5,16 eV$  et  $E_{Sub}^{Al} = 3,42 eV$ . Nous obtenons alors une enthalpie de cohésion  $\Delta_C H_{Al_2O_3}^0(298,15 K) = -31,95 eV$ , qui est très proche des valeurs trouvées dans la littérature [Han84],  $-32 eV$ .

### 2.3.2 Enthalpie de formation d'une surface

La stabilité d'une surface d'orientation donnée peut être quantifiée par le nombre de liaisons coupées à la surface et par les caractéristiques électrostatiques du motif à la surface. Ces dernières sont classées en trois types selon Tasker [Tas79]. Les surfaces de types 1 sont caractérisées par une charge globalement neutre pour chaque plan parallèle à la surface et se composent du même nombre de cations et d'anions. Les surfaces de type 2 sont celles dont les charges de chaque plan sont non nulles en raison de la non coplanéarité des anions et des cations. Toutefois, la séquence des plans est telle que le moment dipolaire totale du motif est nul. Les surfaces de type 3 sont dites polaires et ont un moment dipolaire non nul. Cette dernière classe est généralement moins stable que les deux autres.

L'énergie d'une surface s'obtient en considérant l'énergie perdue par les liaisons coupées à la surface que l'on désignera par une tension de surface  $T_s$ . L'énergie de formation de surface que l'on notera  $E_s$  se déduit alors de la tension de surface  $T_s$  qui représente ici une énergie par molécule :

$$E_s(J.m^{-2}) = T_s(J) \frac{N_{mlc}^s}{A(m^2)}, \quad (2.9)$$

avec  $N_{mlc}^s$  le nombre de molécules à la surface et  $A$  l'aire de la surface. La boîte de simulation pour la modélisation d'une surface comporte des molécules de volume (bulk) et des molécules dans le plan de surface. L'énergie de la boîte obtenue s'écrit alors :

$$E_{boite}^s = N_{mlc}^{boite} E_{mlc}^{bulk} + N_{mlc}^s T_s. \quad (2.10)$$

Cette relation nous permet de calculer la tension de surface et de déduire l'énergie de surface suivant la relation (2.9). Les énergies étant calculées en  $eV$  et les longueurs étant en *Angström* un facteur multiplicatif 16,022 est nécessaire à la conversion en  $J.m^{-2}$ . Il vient alors :

$$E_s(J.m^{-2}) = \frac{E_{boite}^s - N_{mlc}^{boite} E_{mlc}^{bulk}}{A} \frac{16,022}{N_s}, \quad (2.11)$$

$N_s$  étant le nombre de surfaces dans la boîte de simulation qui peut varier suivant la géométrie choisie (2 pour un slab, et 1 pour une boîte semi infinie).

Surface	Exp.[CK97] (relative)	Exp.[KG02] (relative)	GGA[MP04] (relative, $J.m^{-2}$ )	LDA[MG95] (relative, $J.m^{-2}$ )	GGA[KUO10] (relative, $J.m^{-2}$ )	HF(LCAO)[SSM06] (relative, $J.m^{-2}$ )
(0001)	1,0	1,0	1,0 (1,98)	1,0 (1,76)	1,0 (1,65)	1,0 (1,85)
(1 $\bar{1}$ 02)	1,05	0,85	1,03 (2,04)	1,12 (1,97)	1,05 (1,76)	1,15 (2,14)
(11 $\bar{2}$ 0)	1,12	0,97	1,18 (2,34)	1,06 (1,86)	...	1,29 (2,39)
(10 $\bar{1}$ 0)	1,16	1,01	1,29 (2,56)	0,8 (1,40)	1,22 (2,02)	1,31 (2,44)

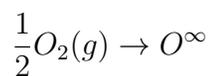
TABLE 2.2: *Energies de surface relatives et en  $J.m^{-2}$  pour les quatre surfaces les plus stables de l'alumine  $\alpha$ .*

Les orientations cristallographiques des surfaces de l'alumine- $\alpha$  les plus fréquemment rencontrées sont les orientations  $c$ –(0001),  $r$ –(1 $\bar{1}$ 02),  $a$ –(11 $\bar{2}$ 0) et  $m$ –(10 $\bar{1}$ 0). Comme le montre le tableau 2.2, la stabilité relative entre les différentes surfaces a été étudiée expérimentalement et théoriquement. Les tendances montrent une grande stabilité des orientations  $c$  et  $r$ , suivies des surfaces  $a$  et  $m$ . Dans notre étude, nous nous intéresserons aux stabilités relatives entre les orientations de ces différentes surfaces, ainsi qu'aux relaxations atomiques.

### 2.3.3 Enthalpie de formation d'une lacune

Dans la nature, les cristaux ne sont jamais parfaits. Ils contiennent toujours des défauts : lacunes, interstitiels.... Nous allons ici nous focaliser sur les lacunes d'oxygène et d'aluminium.

L'enthalpie de formation d'une lacune est attachée à un processus de formation et dépend donc de l'état de référence que l'on choisit. Nous pouvons considérer l'oxygène moléculaire gazeux,  $O_2(g)$ , à la température  $T$ , ou bien l'oxygène atomique au repos, infiniment dilué et dans son état d'énergie le plus bas, qui sera noté  $O_\infty$ . L'énergie correspondant à la dissociation de l'oxygène :



est  $1/2 DO_2 = 2,6$  eV . Afin de pouvoir comparer les enthalpies de formation de différents défauts entre elles, ce qui est nécessaire pour déterminer le défaut prédominant, nous devons toujours garder la même référence. Dans nos simulations, nous choisissons l'oxygène atomique. La formation d'une lacune d'oxygène dans un oxyde  $M_mO_n$  correspond au processus :



Ici,  $O_O^x$  est un oxygène dans l'oxyde en position normal,  $V_O^{\cdot\cdot}$  une lacune d'oxygène 2 fois ionisée par rapport au réseau (le site était auparavant occupé par un ion oxygène) et  $e^-$  un électron (l'oxygène avant de quitter le réseau laisse deux électrons). De ce point de départ, plusieurs situations peuvent être envisagées : un ou deux électrons peuvent être piégés dans le site de la lacune pour former une lacune une fois ionisée ( $V_O^{\cdot}$ ) ou neutre ( $V_O^x$ ). Nous considérerons ici que les deux électrons sont répartis sur les cations voisins de la lacune, dont la charge va diminuer. Cette répartition se fera

naturellement au cours du processus QEq. L'ensemble lacune-cations réduits peut être assimilé à une lacune neutre. Le problème posé par les lacunes chargées est compliqué et ne sera pas traité ici. Le processus 2.12 s'effectue à nombre de sites cristallins constant et l'enthalpie mise en jeu sera tout simplement la différence d'énergie de cohésion entre la boîte de simulation avec défaut,  $E_{coh}^D$ , et la boîte parfaite,  $E_{coh}^P$ , les deux boîtes contenant le même nombre d'atomes :

$$\Delta H_f(V_O) = E_{coh}^D - E_{coh}^P. \quad (2.13)$$

La formation de  $n$  lacunes métalliques, en gardant toujours l'oxygène atomique comme référence, s'écrit :



Les charges seront, là aussi, réparties sur les sites voisins de la lacune par le processus QEq. Le processus 2.14 se fait avec création de sites ( $m/n$  par lacune) et l'enthalpie mise en jeu est cette fois la différence entre l'énergie de cohésion d'une boîte avec défaut contenant  $N$  unités  $M_mO_n$  et d'une boîte parfaite contenant  $N - 1$  unités  $M_mO_n$ , ramenée à une lacune. Il y a donc une énergie de cohésion d'une unité  $M_mO_n$  à prendre en compte :

$$\Delta H_f(V_M) = \frac{1}{n} (E_{coh}^D(N) - E_{coh}^P(N - 1)). \quad (2.15)$$

Défaut	2004	2005	2013
$V_O$ (eV)	10.28 [CGI04] 9.07 [JEBJ04] 10.14 [CLI04]	10.2[CLI05]	6.8 [LGDW13]
$V_{Al}$ (eV)	15.5 [CGI04]		12.13 [LGDW13]

TABLE 2.3: *Energies de formation de lacunes dans  $\alpha - Al_2O_3$  par diverses approches en DFT.*

Dans le cas de l'alumine, l'essentiel des données sur les énergies de lacunes provient de calculs *ab-initio* effectués dans la majorité des cas grâce à la DFT en considérant différentes approximations (GGA, LDA, ...). Le tableau 2.3 regroupe un ensemble de valeurs calculées par DFT. Dans les études [CGI04, CLI05, JEBJ04, LGDW13, CLI04] les références sont, d'une part l'oxygène moléculaire pour la lacune d'oxygène et, d'autre part, l'aluminium atomique pour la lacune d'aluminium. Les valeurs de l'énergie de dissociation du dioxygène sont recalculées en DFT. La méthode DFT étant mal adaptée aux molécules, une disparité des énergies de dissociation de la molécule d'oxygène est obtenue selon les approximations utilisées lors du calcul.

La comparaison de nos résultats avec les calculs *ab initio* devra prendre en compte les différentes références (généralement les valeurs de potentiel chimique de l'oxygène) utilisées pour chacune de ces approches.

### 2.3.4 Propriétés mécaniques de l'alumine

En plus de l'énergie de cohésion, une bonne description des propriétés mécaniques d'un matériau est un gage de fiabilité des potentiels interatomiques utilisés. Ces propriétés nous donnent une information sur la forme du potentiel au voisinage de l'équilibre, dont dépend aussi le comportement du système en température.

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{14}$	$C_{44}$
497	164	111	498	-24	147

TABLE 2.4: *Les six constantes élastiques, en GPa, de l'alumine  $\alpha$ . [JBWTDGLS60]*

La théorie de l'élasticité permet de décrire les déformations dans un matériau sous forme de tenseurs et de remonter à la densité d'énergie de déformation accessible en simulation. Finalement, pour de faibles déformations et après linéarisation du tenseur de déformation, l'énergie interne d'un matériau peut s'écrire :

$$E(V, \epsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_{i,j=1}^3 (\sigma_{ij})_0 \epsilon_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (2.16)$$

où  $V_0$ ,  $(\sigma_{ij})_0$  et  $E(V_0, 0)$  sont respectivement le volume, les contraintes et l'énergie du matériau non déformé. Les  $\epsilon_{ij}$  sont les déformations appliquées au matériau selon les coordonnées  $i$  et  $j$  du tenseur et les  $C_{ijkl}$  sont les composantes du tenseur de raideur qui sont par définition :

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad (2.17)$$

Nous les nommerons constantes élastiques et les écrirons dans la notation de Voigt par la suite. Pour un cristal, la symétrie se retrouve directement dans les tenseurs et selon la symétrie, seulement quelques constantes élastiques seront indépendantes. La maille primitive de l'alumine- $\alpha$  étant trigonale, elle possède six constantes élastiques indépendantes, dont les valeurs sont indiquées dans le tableau 2.4. Ces constantes seront calculées grâce à l'équation (2.17), en sélectionnant les directions de déformation dans la maille hexagonale.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre est présenté les principales données cristallographiques et énergétiques qui serviront de références pour valider la description de la liaison Al-O du potentiel SMTB-Q présenté dans le chapitre 3. Ce potentiel devra décrire convenablement la liaison Al-O dans une grande variété de configurations atomiques.

Les structures cristallographiques et électroniques de divers polymorphes de l'alumine ont d'abord été présentées. Ensuite, les grandeurs énergétiques spécifiques à l'alumine- $\alpha$  ont été résumées. En

particulier, il a été présenté le calcul de l'énergie de cohésion, les différentes surfaces observées expérimentalement et leurs stabilités, les énergies de lacunes et les constantes élastiques.

## Bibliographie

- [AKW<sup>+</sup>97] S. Ansell, S. Krishnan, J. K. Richard Weber, J. J. Felten, P. C. Nordine, M. A. Beno, D. L. Price, and M.-L. Saboungi. Structure of liquid aluminum oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 78(3) :464, 1997.
- [AOGdA<sup>+</sup>04] R. Ahuja, J. M. Osorio-Guillen, J. Souza de Almeide, B. Holm, W. Y. Ching, and B. Johansson. Electronic and optical properties of  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  from ab initio theory. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :2891, 2004.
- [AROC11] S. Aryal, P. Rulis, L. Ouyang, and W. Y. Ching. Structure and properties of the low-density phase  $\iota\text{-Al}_2\text{O}_3$  from first principles. *Phys. Rev. B*, 84 :174123, 2011.
- [BFL<sup>+</sup>09] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, and R. Tétot. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite : An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.*, 182 :1171, 2009.
- [CGI04] J. Carrasco, J. R. B. Gomes, and F. Illas. Theoretical study of bulk and surface oxygen and aluminum vacancies in  $\alpha$ -alumina. *Phys. Rev. B*, 69(064116), 2004.
- [CK97] J. H. Choï and D. Y. Kim. Equilibrium shape of internal cavities in sapphire. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(1) :62, 1997.
- [CLI04] J. Carrasco, N. Lopez, and F. Illas. First principle analysis of the stability and diffusion of oxygen vacancies in metal oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 93(225505), 2004.
- [CLI05] J. Carrasco, N. Lupez, and F. Illas. On the convergence of isolated neutral oxygen vacancy and divacancy properties in metal oxides using supercell models. *J. Chem. Phys.*, 122 :224705, 2005.
- [CORY08] W. Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, and H. Yao. Ab initio study of the physical properties of  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  : Lattice dynamics, bulk properties, electronic structures, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra. *Phys. Rev. B*, 78 :014106, 2008.
- [DSR<sup>+</sup>04] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat. Use of DFT to achieve rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. *J. Catal*, 226(1) :54, 2004.
- [FH78] L. W. Finger and R. M. Hazen. Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar. *J. Appl. Phys.*, 49 :5823, 1978.
- [FMK<sup>+</sup>11] A. R. Ferreira, M. J. F. Martins, E. Konstantinova, R. B. Capaz, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, and A. A. Leitão. Direct comparison between two  $\gamma$ -alumina structural models by DFT calculations. *J. Solid State Chem.*, 184 :1105, 2011.

- [Fre90] R. H. French. Electronic band structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , with comparaiso to AlON and AlN. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3) :477–489, 1990.
- [Han84] *Handbook of Chemistry and Physics*. R. C. Weast (CRC, Boca Raton, FL, 1984), 1984.
- [Han09] *Handbook of Chemistry and Physics*. R. C. Weast (CRC, Boca Raton, FL, 2009), 2009.
- [HAY<sup>+</sup>99] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johansson, and B. I. Lundqvist. Elastic and optical properties of  $\alpha$ - and  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 59(20) :12777, 1999.
- [HC94] V. E. Henrich and P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University press, 1994.
- [HFFF09] N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, and M. W. Finnis. Supercell size scaling of density functional theory formation energies of charged defect. *Phys. Rev. B*, 79(024112), 2009.
- [HLV95] M. Halvarsson, V. Langer, and S. Vuorinen. Determination of the thermal expansion of  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  by high temperature XRD. *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 :358, 1995.
- [JAN65] *JANAF Thermochemical tables first Addendum*. Stull, 1965.
- [JBWTDGLS60] Jr. J. B. Watchman, W. E. Tefft, Jr. D. G. Lam, and R. P. Stinchfield. Elastic constant of synthetic single crystal corundum at room temperature. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 64A(3) :213, May-June 1960.
- [JEBJ04] F. Janetzko, R. A. Evarestov, T. Bredow, and K. Jug. First-principle periodic and semiempirical cyclic cluster calculation for single oxygen vacancies in crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Stat. Sol. (b)*, 241(5) :1032, 2004.
- [JL89] V. Jayaram and C. G. Levi. The structure of  $\delta$ -alumina evolved from the melt and the  $\gamma$  to  $\delta$  transformation. *Acta Metall.*, 37(2) :569, 1989.
- [JMC189] J. P. Julien, D. Mayou, and F. Cyrot-lackmann. Tight-binding electronic structure of high Tc superconductors. *J. Phys. France*, 50 :2683, 1989.
- [KG02] M. Kitayama and A. M. Glaeser. The wulff shape of alumina. III, undoped alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(3) :611, 2002.
- [KRG<sup>+</sup>01] X. Krokidis, P. Raybuaud, A-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, and H. Touloat. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\gamma$ -alumina. *J. Phys. Chem. B*, 105 :5121–5130, 2001.

- [KTI08] S. Kondo, K. Tateishi, and N. Ishizawa. Structural evolution of corundum at high temperatures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 :616, 2008.
- [KUO10] T. Kurita, K. Uchida, and A. Oshiyama. Atomic and electronic structure of  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 82 :155319, 2010.
- [La98] I. Levin and al. Some metastable polymorphs and transient stages of transformation in alumina. *phys. stat. sol. (a)*, 166 :197, 1998.
- [LB64] B. C. Lippens and J. H. De Boer. Study of transformations during calcination of aluminas hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Crystallogr.*, 17 :1312, 1964.
- [LB98] I. Levin and D. Brandon. Metastable alumina polymorphs : Crystal structures and transition sequence. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(8) :1995, 1998.
- [LCL<sup>+</sup>07] C.-K. Lee, E. Cho, H.-S. Lee, K. S. Seol, and S. Han. Comparative study of electronic structure and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principle methods. *Phys. Rev. B*, 76 :245110, 2007.
- [LCR10] D. Liu, S. J. Clark, and J. Robertson. Oxygen vacancy levels and electron transport in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, 96 :032905, 2010.
- [LGDW13] Y. Lei, Y. Gong, Z. Duan, and G. Wang. Density functional calculation of activation energies for lattice and grain boundary diffusion in alumina. *Phys. Rev. B*, 87 :214105, 2013.
- [LHPA11] R. Lizàrraga, E. Holmström, S. C. Parker, and C. Arrouvel. Structural characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations. *Phys. Rev. B*, 83 :094201, 2011.
- [MC98] S.-D. Mo and W. Y. Ching. Electronic and optical properties of  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and comparison to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 57(24) :15219, 1998.
- [MG95] I. Manassidis and M. J. Gillan. Structure and energetics of alumina surfaces calculated from first-principle. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(2) :335, 1995.
- [MP04] A. Marmier and S. C. Parker. Ab initio morphology and surface thermodynamics of  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 69 :115409, 2004.
- [MPG05] E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez. Electronic properties of bulk  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 72 :035116, 2005.
- [Nog95] V. Noguera. *Physique et Chimie des Surface d'Oxydes*. Saclay, 1995.

- [ORL<sup>+</sup>97] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, and G. Férey. Crystal structure of  $\kappa$ -alumina : an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. *J. Mater. Chem.*, 7(6) :1049, 1997.
- [OY71] M. Okumiya and G. Yamaguchi. The formation of  $\kappa$ - and  $\kappa'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from the dehydration of tohdite  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 :418, 1971.
- [PBR<sup>+</sup>03] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, B. A. Hunter, R. D. Hart, J. V. Hanna, and L. T. Byrne. Tetragonal structure model for boehmite-derived  $\gamma$ -alumina. *Phys. Rev. B*, 68 :144110, 2003.
- [PGK10] T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, and V. V. Kaichev. Electronic structure of aluminium oxide : Ab initio simulations of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases and comparison with experiment for amorphous films. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 52 :30501, 2010.
- [PRBG05] G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, and J. D. Gale. Determination of the structure of  $\gamma$ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations : The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model. *Phys. Rev. B*, 71 :224115, 2005.
- [RXC06] J. Robertson, K. Xiong, and S. J. Clark. Band structure of functional oxides by screened exchange and the weighted density approximation. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 243(9) :2054, 2006.
- [SSM06] J. Sun, T. Stirner, and A. Matthews. Structure surface energy of low-index surfaces of  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Surf. Coat. Tech.*, 201 :4205, 2006.
- [Tas79] P. W. Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *J. Phys. C : Sol. State Phys.*, 12(22) :4977, 1979.
- [WH00] C. Wolverton and K. C. Hass. Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Phys. Rev. B*, 63 :024102, 2000.
- [Wil79] S. J. Wilson. Phase transformations and development of microstructure in boehmite-derived transition aluminas. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 28 :281, 1979.
- [ZS91] R-S. Zhou and R. L. Snyder. Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas. *Acta Cryst.*, B47 :617, 1991.

# Chapitre 3

## Le modèle SMTB-Q

### 3.1 Les modèles énergétiques et la liaison chimique dans les oxydes

La modélisation de la croissance d'un oxyde à partir d'un substrat métallique nécessite un modèle énergétique capable de décrire à la fois la liaison métallique dans le métal et la liaison iono-covalente métal-oxygène dans l'oxyde pour chaque atome en fonction de son environnement.

Les premiers modèles énergétiques empiriques conçus pour décrire les oxydes sont des modèles ioniques directement issus du modèle de Born [BH54]. La partie cohésive de l'énergie est purement électrostatique et une répulsion interatomique est ajoutée pour prendre en compte le principe de répulsion de Pauli et éviter un effondrement du matériau [Tos64]. L'énergie de cohésion totale du système s'écrit alors sous la forme :

$$E_{tot}(Q, R) = E_{ion}(Q) + E_{coul}(Q, R) + V^{cp}(R). \quad (3.1)$$

Le premier terme est l'énergie d'ionisation, le deuxième l'interaction coulombienne entre les ions et le dernier représente les interactions à courte portée ne dépendant que des distances interatomiques. Dans ces modèles ioniques, les charges sont fixes et ponctuelles et sont soit entières, égales aux charges formelles des ions [Tos64], soit partielles [MA91]. Ces modèles ont tendance à surestimer l'énergie électrostatique, ce qui doit être compensé par une forte répulsion à courte portée si l'on veut obtenir une énergie de cohésion correcte pour l'oxyde. La prise en compte de charges partielles diminue cet effet mais conduit toujours à une énergie électrostatique supérieure, en valeur absolue, à l'énergie de cohésion [Hal07]. En conséquence, on montre aisément qu'avec ces modèles purement ioniques, il est impossible d'obtenir en même temps une bonne description énergétique et structurale de l'oxyde. La polarisation du nuage électronique peut être prise en compte via le modèle de la « coquille » ou « shell model » [CJMS82, DWF<sup>+</sup>75], dans lequel l'ion est décrit en deux parties, une partie centrale contenant le noyau et les électrons de cœur et une autre, polarisable, contenant les électrons de valence. Ce type de modèle améliore la description des phonons [SSD93] mais ne modifie pas l'énergie de cohésion. Le modèle ionique asphérique (AIM) [JMW06] conduit

à la fois à une bonne description de la phase stable de l'alumine et des stabilités relatives avec d'autres polymorphes, sans toutefois préciser la valeur de l'énergie de cohésion. Ce modèle inclut les interactions dipole-dipole et dipole-quadrupole induites par la déformation du nuage électronique des oxygènes et une répulsion, conséquence du recouvrement des orbitales entre les ions. En résumé, les modèles purement ioniques, utilisés au départ pour la description des halogénures alcalins, ne sont pas bien adaptés pour les oxydes, car ils ne prennent pas en compte le caractère covalent de ces matériaux par transfert de charges. De plus les situations hétérogènes sont mal décrites en raison des charges fixes et/ou ponctuelles des ions.

Les approches *ab initio* fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et semi-empiriques, de type liaisons fortes, permettent de mieux comprendre les différentes composantes responsables de la cohésion des oxydes et par la même d'améliorer les modèles de potentiels interatomiques. Ainsi, des études en liaisons fortes auto-cohérentes [MN93] sur des oxydes isolants ont montré l'importance du caractère covalent dans certains oxydes considérés jusqu'alors comme très ioniques, tels que  $MgO$  ou  $TiO_2$ . Le calcul des charges par l'analyse de la répartition des électrons selon Mulliken [Mul55] ou Bader [Bad91] montre que le concept de charge formelle ne se justifie plus dans la matière condensée, en raison de la contribution covalente dans la liaison métal-oxygène. La densité de charges sur les différents ions dans l'oxyde respecte le principe de l'égalité des potentiels électroniques (ou électronégativité) qui a été mis en évidence à partir du formalisme de la DFT [PDL78]. Ce principe stipule que la distribution de charges qui minimise l'énergie du système correspond à celle qui égalise les électronégativités de chaque site ou de chaque molécule. L'application de ce principe dans les modèles empiriques a donné naissance à une famille de potentiels interatomiques, les potentiels à « charges variables ». De nombreuses méthodes ont été mises au point pour appliquer ce principe dans différentes situations [MGG85, MGS86, RG91]. Pour ce faire, la distribution de charges sur un ion n'est plus ponctuelle, mais décrite par une orbitale  $s$  de Slater dont la taille peut varier d'un élément à un autre en fonction d'un rayon effectif, situé entre le rayon ionique et le rayon covalent. De cette façon, les interactions coulombiennes sont écrantées à courte distance, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie électrostatique dans l'oxyde.

Dans le prochain paragraphe, nous allons décrire la mise en oeuvre du formalisme à charges variables.

## 3.2 Principe d'égalité des électronégativités

Dans les composés ioniques, la distribution de charges est un degré de liberté supplémentaire et entre donc dans la minimisation de l'énergie du système. Soit la différentielle de l'énergie dans l'état fondamental :

$$dE = \sum_i \frac{\partial E}{\partial Q_i} dQ_i + \sum_i \frac{\partial E}{\partial R_i} dR_i = 0. \quad (3.2)$$

Ici, nous considérons les deux degrés de liberté que sont la variation des charges ( $dQ_i$ ) et la variation des positions atomiques ( $dR_i$ ). L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de séparer le traitement des charges de celui des positions des atomes et nous posons  $dR = 0$ , le temps que les charges se mettent à l'équilibre. La quantité  $\frac{\partial E}{\partial Q_i} = \chi_i$  est l'électronégativité de l'atome  $i$ . Ecrivons l'expression 3.2 dans le cas d'un oxyde  $C_nO_m$  homogène où nous différencions les cations des oxygènes (tous les cations sont équivalents, ainsi que tous les anions) :

$$dE = n\chi_C dQ_C + m\chi_O dQ_O = 0. \quad (3.3)$$

Les charges sont distribuées positivement sur les cations et négativement sur les oxygènes, en gardant la neutralité électrique  $\sum_i Q_i = 0$ , ce qui revient à écrire, en considérant la stœchiométrie de l'oxyde,  $nQ_C = -mQ_O$ . La variation de charge  $dQ_i$  d'un ion  $i$  devra conserver la condition de neutralité et entraînera une variation de la charge d'autres ions selon la relation  $ndQ_C = -mdQ_O$ . Cette dernière relation introduite dans (3.3) conduit à :

$$dE = n(\chi_C - \chi_O) dQ_C = 0. \quad (3.4)$$

Un extremum de la fonction énergie correspond donc à l'égalité entre l'électronégativité du cation et de l'oxygène. En généralisant cette relation à un système quelconque contenant  $N_{at}$  atomes, on obtient :

$$\forall i \in N_{at} \quad \chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_i = \dots = \chi_{N_{at}} = \chi. \quad (3.5)$$

Soit  $z$ , le nombre d'électrons sur l'atome neutre et  $n$ , le nombre d'électrons portés par l'atome ionisé, alors nous pouvons relier la charge à ces deux grandeurs :

$$Q = -(n - z). \quad (3.6)$$

Le potentiel chimique électronique est la dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \mu_e^i$  et est donc égal au signe près à l'électronégativité :

$$\chi = -\mu_e \quad (3.7)$$

Nous allons maintenant exprimer les différentes composantes de l'énergie de notre système qui sont fonction des charges.

### 3.3 Energie électrostatique

La partie électrostatique sera traitée selon le formalisme QEq (Charge Equilibration) de Rappé et Goddard [RG91]. L'énergie électrostatique se compose d'une contribution ionique et d'une interaction coulombienne.

### 3.3.1 Energie ionique

L'énergie ionique décrit la variation d'énergie due à un excès ou un déficit de charge d'un ion par rapport à l'atome neutre. Les énergies d'ionisation d'un élément donné pour différents degrés d'ionisation décrivent généralement une courbe de forme quadratique avec des discontinuités lors des changements de niveaux  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , .... Pour chaque niveau nous pouvons ajuster la courbe d'énergie par un développement de Taylor à partir de l'énergie de l'atome neutre  $A^0$  :

$$E_A(Q) = E_{A^0} + Q_A \left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} + \frac{1}{2} Q_A^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0} + \dots \quad (3.8)$$

Les deux premiers ordres du développement suffisent à décrire l'énergie des différents degrés d'ionisation. Les énergies autour de la position neutre, pour les charges  $Q = -1$  et  $Q = 1$ , qui représentent respectivement l'opposé de l'affinité électronique  $A_e$  et l'énergie de première ionisation  $I_1$ , s'écrivent :

$$\begin{aligned} E_A(-1) &= E_{A^0} - \left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0}, \\ E_A(1) &= E_{A^0} + \left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Nous en déduisons deux relations pour les dérivées première et seconde :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A^0} = \frac{1}{2} (I_1 + A_e) = \chi_A^0, \quad (3.10)$$

où  $\chi_A^0$  est l'électronégativité de l'atome  $A$  et :

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A^0} = I_1 - A_e. \quad (3.11)$$

La signification physique de la dérivée seconde peut s'expliquer comme suit. Si l'atome  $A$  dans son état neutre possède un électron dans l'orbital  $\phi_A$ , elle sera doublement occupée lorsque l'atome est ionisé négativement et vide si l'atome est ionisé positivement. Ainsi la quantité  $I_1 - A_e$  représente la répulsion coulombienne entre deux électrons occupant la même orbitale  $\phi_A$ . Nous noterons alors

$$I_1 - A_e = J_A^0. \quad (3.12)$$

Les paramètres  $\chi_A^0$  et  $J_A^0$  peuvent être théoriquement déduits des valeurs expérimentales des énergies d'ionisation. Toutefois, ces valeurs correspondant aux éléments à l'état gazeux, des corrections doivent être apportées (voir plus loin chapitre 3) pour les molécules ou la matière condensée. Finalement, l'énergie ionique de l'atome  $A$  s'écrit :

$$E_A(Q_A) = E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_A^0 Q_A^2. \quad (3.13)$$

### 3.3.2 Energie coulombienne

L'énergie coulombienne totale pour un système de  $N$  ions est la somme des interactions entre paires de charges :

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} Q_A Q_B J_{AB}, \quad (3.14)$$

où  $J_{AB}$  représente l'interaction coulombienne entre les ions  $A$  et  $B$ , qui est une fonction de la distance interatomique  $r_{AB}$ . Aux grandes distances, on retrouve la loi de Coulomb classique entre charges ponctuelles :

$$J_{AB} = \frac{14.4}{r_{AB}}, \quad (3.15)$$

où  $J_{AB}$  est en eV et  $r_{AB}$  en Å. A courte distance, lorsque  $r_{AB} \rightarrow 0$ , cette loi n'est plus valide et l'interaction coulombienne diverge vers l'infini. Or,  $J_{AB}$  doit tendre vers une valeur finie en relation avec les paramètres atomiques  $J_A^0$  et  $J_B^0$ . La solution adoptée par Rappé et Goddard [RG91] est de décrire les nuages électroniques des ions par une orbitale de Slater, où le nombre quantique  $n$  représente le niveau des électrons externes :

$$\Phi_{n\zeta} = N_n r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (3.16)$$

Le paramètre  $\zeta$  représente le facteur d'expansion de l'orbitale et se définit comme :

$$\zeta = \frac{2n + 1}{4R_{eff}(A)}, \quad (3.17)$$

où la variable  $R_{eff}(A)$  représente le « rayon de covalence » de l'ion  $A$ . C'est un paramètre ajustable dont la valeur se situe généralement entre le rayon atomique et le rayon ionique. Ainsi, aux faibles distances, l'interaction de Coulomb prend l'expression :

$$J_{AB}(r) = \int |\Phi_A(r_A)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B - \vec{r}|} |\Phi_B(r_B)|^2 dr_A dr_B \quad (3.18)$$

et se confond avec la loi classique en  $\frac{1}{r}$  au delà de 4 Å environ.

Finalement, l'énergie électrostatique est la somme de l'énergie d'ionisation des atomes et de leurs interactions coulombiennes :

$$E_{ES} = \sum_A^N E_A(Q_A) + \sum_{B>A}^N Q_A Q_B J_{AB}. \quad (3.19)$$

### Transfert de charges

Dans la plupart des modèles à charges variables, les deux composantes de l'énergie électrostatique sont les seules dépendantes de la charge. Les charges à l'équilibre s'obtiennent par l'égalisation des électronégativités :

$$\chi_A = \frac{\partial E_{ES}}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + J_A^0 Q_A + \sum_{B \neq A} Q_B J_{AB}, \quad (3.20)$$

ce qui fournit  $N - 1$  équations auxquelles il convient d'ajouter la condition d'électroneutralité :  $\sum_i^{Nat} Q_i = 0$ . Dans le cas d'un matériau ionique binaire  $C_nA_m$  homogène, la condition d'électroneutralité s'exprime par :  $nQ_C = -mQ_A$ . Nous obtenons alors une expression analytique de la charge de l'anion :

$$Q_A = \frac{\chi_A^0 - \chi_C^0}{(J_{CA}^\Sigma - J_{AA}^\Sigma) - \frac{m}{n}(J_{CC}^\Sigma - J_{AC}^\Sigma)}, \quad (3.21)$$

avec  $J_{CA}^\Sigma = \sum_A J_{CA}$ ,  $J_{AC}^\Sigma = \sum_C J_{AC}$ ,  $J_{AA}^\Sigma = \sum_A J_{AA}$ ,  $J_{CC}^\Sigma = \sum_C J_{CC}$ .

### 3.4 Energie covalente

L'application du formalisme à charges variables QEq décrit plus haut a pour conséquence de diminuer fortement l'énergie électrostatique par rapport aux modèles ioniques, de deux façons. D'une part, par la prise en compte d'une distribution de charges au lieu de charges ponctuelles, ce qui a pour effet d'écranter la loi de Coulomb, notamment pour les plus proches voisins. D'autre part, le formalisme d'équilibre des électronégativités conduit à des charges ioniques inférieures aux charges formelles, de façon physiquement fondée. Ainsi, l'énergie électrostatique, qui rappelle le est cohésive, devient nettement inférieure (en valeur absolue) à l'énergie de cohésion. Il faut donc, naturellement, introduire des interactions globalement cohésives traduisant les effets de covalence liés au transfert de charges des anions vers les cations. L'énergie de cohésion s'écrit alors :

$$E_{tot}(Q, R) = E_{ion}(Q) + E_{coul}(Q, R) + E_{cov} + V^{cp}(R). \quad (3.22)$$

Plusieurs modèles ont été proposés dans ce sens et on peut distinguer parmi eux deux grandes familles, selon que l'expression de l'énergie covalente dépend de la charge ( $E_{cov}(Q, R)$ ) ou non ( $E_{cov}(R)$ ). Dans le cas où elle en dépend, ce qui est en accord avec la description quantique d'une liaison iono-covalente, cette énergie doit être incluse dans le processus QEq. Dans ce qui suit, nous allons rapidement passer en revue les différentes approches, puis décrire de façon détaillée le modèle que nous avons choisi.

Dans les modèles les plus simples, l'énergie covalente a été décrite par des potentiels de Morse, qui sont des potentiels de paires, de la forme  $V_{ij}(r_{ij}) = -2D_{ij}e^{-a_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^0)}$  [EDaI99, SG00, SGD01, SMGH02]. Ce modèle, nommé MS-Q (Morse Strech-QEq) a été critiqué [HTB<sup>+</sup>06] et il a été montré que le potentiel de Morse n'était pas adapté, en raison notamment de son caractère de paire. Il est en effet connu que, pour rendre compte des relaxations atomiques en surface, il est préférable d'utiliser des potentiels à N-corps [SM94a, SM94b]. De tels potentiels ont été utilisés pour décrire des composés métalliques et covalents : potentiels EAM (Embedded Atomic Model), potentiels BO (Bond Order). Les potentiels de type EAM [DB84, Bas87] déterminent l'énergie que coûte l'insertion d'un atome dans une densité électronique. Ils sont déclinés sous plusieurs formes avec ou sans terme angulaire [Bas96, LT12]. Les potentiels BO considèrent les différents types de liaisons

$\sigma$  et  $\pi$  avec des termes angulaires. Ces potentiels sont utilisés dans le modèle ReaxFF développé au départ pour les hydrocarbures [DDLI01] et ont montré leur efficacité pour les oxydes [ZCDI04]. Ces deux formalismes ont beaucoup de points communs [Bra89]. Ces modèles énergétiques ont obtenu un certain nombre de succès dans la description des propriétés énergétiques et structurales d'oxydes et d'interfaces métal/oxyde grâce à un formalisme possédant un grand nombre de degrés de liberté dans les paramètres d'optimisations. Malgré cela, il est possible dans certaines situations hétérogènes, que la charge de certains ions dépasse la charge formelle. Pour éviter ce phénomène non physique, Zhou *et al.* ont proposé de borner, par des fonctions tangentielles, les charges ioniques par les valeurs formelles [ZWFN04], ce qui a eu l'effet escompté. Toutefois, une étude sur les surfaces d'alumine a mis en évidence des incohérences dans le transfert de charges, malgré de bonnes relaxations atomiques en surface [Nal12]. De plus, un problème qui persiste dans tous ces modèles est l'impossibilité de prédire des propriétés énergétiques et structurales de polymorphes d'oxyde pour lesquels ils n'ont pas été optimisés. Ce problème vient du fait que l'énergie covalente ne dépend que de la distance entre atomes sans tenir compte de la charge ionique qui varie avec l'environnement (volume, surface...). Et ceci est encore plus révélateur lorsque le potentiel est optimisé pour les interfaces métal/oxyde, où l'interaction métallique présente dans le métal subsiste entre les cations, y compris lorsque ceux-ci sont dans l'oxyde, ce qui n'a pas de justification physique.

Pour comprendre la dégradation de certains matériaux sous atmosphère, Yasukawa a proposé une reformulation du potentiel BO en incluant la dépendance de l'énergie covalente en fonction des charges ioniques [Yas96] :

$$E_{tot}(Q, R) = E_{ion}(Q) + E_{coul}(Q, R) + E_{cov}(Q, R) + V^{cp}(R). \quad (3.23)$$

Le potentiel de Yasukawa est repris dans le potentiel COMB (Charge optimized many-body) [YSP07, SDK<sup>+</sup>10, DSC<sup>+</sup>11] qui réussit à prédire la bonne hiérarchie énergétique entre les différents polymorphes de la silice (SiO<sub>2</sub>) [YSP07] et de l'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O) [DSC<sup>+</sup>11]. Toutefois, ce potentiel contient un très grand nombre de paramètres ajustables et ne donne pas de bons résultats pour les surfaces de TiO<sub>2</sub> rutile [Mar13].

Depuis quelques années, R. Tétot et ses collaborateurs développent une autre forme de potentiel dépendant de la charge ionique, basée sur un formalisme en liaisons fortes dans son approximation au second moment. C'est le modèle *SMTB-Q* (Second Moment Tight-Binding - QEq) que nous avons utilisé dans ce travail. De très bons résultats en volume et en surface ont été obtenus avec ce modèle pour de nombreux oxydes isolants (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>) [HTB<sup>+</sup>06, THCB08, HALT11, TSLA13]. Certains aspects du modèle SMTB-Q ont été améliorés au cours de cette thèse, notamment lorsque des cations ou anions présentent plusieurs coordinences dans le système étudié, ce qui est le cas pour les alumines de transition, ainsi qu'en présence de défauts. Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter en détail le modèle du réseau alterné sur lequel s'appuie le potentiel SMTB-Q.

## 3.5 Le modèle du réseau alterné

### 3.5.1 Fonctions propres et valeurs propres

La description d'un oxyde binaire simple  $C_nA_m$  (tous les sites anioniques sont équivalents cristallographiquement, ainsi que tous les sites cationiques) sous la forme d'un réseau alterné d'oxygène et de métal [JMCL89, BL79] conduit, par le formalisme des liaisons fortes au second moment, à une expression analytique de l'énergie covalente en fonction des charges ioniques [GN94a, GN94b, Nog95], ce qui permet de l'introduire aisément dans le formalisme QEq décrit plus haut. Le modèle du réseau alterné permet de simplifier l'hamiltonien du système en ne considérant que les sauts électroniques entre premiers voisins de natures différentes et d'obtenir une description approchée mais correcte des densités d'états [JMCL89, BL79]. Il est de plus nécessaire que le modèle de bandes soit valide pour l'oxyde considéré (ce qui élimine les oxydes fortement corrélés). Ce modèle repose sur deux hypothèses principales :

1. Les orbitales atomiques choisies pour décrire chaque ion sont toutes dégénérées et ont une énergie  $\epsilon_C(\epsilon_A)$  et une dégénérescences  $d_C(d_A)$  pour les cations et les anions respectivement. Il s'ensuit que le champ cristallin est négligé et que lorsque la couche externe est composée de plusieurs types d'orbitales,  $s$  et  $p$  par exemple, l'écart d'énergie entre ces orbitales sera négligé. Ainsi, pour l'alumine  $Al_2O_3$ , nous considérerons les orbitales  $3s$  et  $3p$  pour l'aluminium ( $d_C = 4$ ) et  $2p$  pour l'oxygène ( $d_O = 3$ ).
2. Seuls les sauts électroniques entre premiers voisins de nature opposée de type anion-cation sont considérés dans l'Hamiltonien (pour les applications, nous considérerons ensuite les sauts à plus longue portée, mais toujours entre ions de nature différente).

Soit  $|\Psi_k\rangle$  la fonction d'onde du système. Pour alléger l'écriture, l'indice  $k$  du vecteur de Bloch ne sera noté que lorsque cela sera nécessaire. La formulation du problème en liaisons fortes consiste à développer la fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, dont l'ensemble sera supposé orthonormé. Ces orbitales atomiques seront notées  $|A_m\rangle$  pour les anions et  $|C_n\rangle$  pour les cations :

$$|\Psi\rangle = \sum_m \alpha_m |A_m\rangle + \sum_n \gamma_n |C_n\rangle. \quad (3.24)$$

$|\Psi\rangle$  est ainsi la somme de deux composantes  $|\Psi^A\rangle$  et  $|\Psi^C\rangle$ , localisées respectivement sur les sous-réseaux  $A$  et  $C$  :

$$|\Psi^A\rangle = \sum_m \alpha_m |A_m\rangle \quad \text{et} \quad |\Psi^C\rangle = \sum_n \gamma_n |C_n\rangle, \quad (3.25)$$

avec  $\langle A_m | C_n \rangle = 0$  et  $\langle A_m | A_m \rangle = \langle C_n | C_n \rangle = 1$ .

Les fonctions propres  $|\Psi_k\rangle$  obéissent à l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle. \quad (3.26)$$

L'hamiltonien  $H$  peut être divisé en deux parties, un terme diagonal  $H_D$  contenant les énergies de site  $\epsilon_A(\epsilon_C)$  et un terme non diagonal  $H_{ND}$  qui décrit les probabilités de saut entre les sites premiers voisins de nature opposée. L'équation de Schrödinger devient :

$$(H_D + H_{ND}) (|\Psi^A \rangle + |\Psi^C \rangle) = E_k (|\Psi^A \rangle + |\Psi^C \rangle). \quad (3.27)$$

En regroupant les termes se rapportant respectivement au sous-réseau anionique et au sous-réseau cationique comme suit :

$$(H_D|\Psi^A \rangle + H_{ND}|\Psi^C \rangle) + (H_D|\Psi^C \rangle + H_{ND}|\Psi^A \rangle) = E (|\Psi^A \rangle + |\Psi^C \rangle), \quad (3.28)$$

on obtient deux équations couplées :

$$\begin{aligned} H_{ND}|\Psi^A \rangle &= (E - \epsilon_C) |\Psi^C \rangle \\ H_{ND}|\Psi^C \rangle &= (E - \epsilon_A) |\Psi^A \rangle. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Finalemnt, la multiplication de chacune de ces équations par  $H_{ND}$  mène à deux formes équivalentes de l'équation de Schrödinger sur chacun des sous-réseaux :

$$\begin{aligned} H_{ND}^2|\Psi^A \rangle &= (E - \epsilon_A)(E - \epsilon_C) |\Psi^A \rangle \\ H_{ND}^2|\Psi^C \rangle &= (E - \epsilon_A)(E - \epsilon_C) |\Psi^C \rangle. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Le problème se résume donc à la recherche, pour chaque  $k$ , des fonctions propres  $|\Psi^A \rangle$  et  $|\Psi^C \rangle$  de  $H_{ND}^2$  et de leurs valeurs propres :

$$F = (E - \epsilon_A)(E - \epsilon_C) \text{ avec } F \geq 0 \in [F_{min}, F_{max}], \quad (3.31)$$

sur chaque sous-réseau. A chaque valeur propre  $F$  correspond deux valeurs d'énergie  $E^\pm$  :

$$E^\pm = \frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4F}. \quad (3.32)$$

Pour un oxyde  $C_nA_m$  et pour un  $k$  donné, la dégénérescence de  $F$  sur le réseau des cations est  $nd_C$  et  $md_A$  sur le réseau des anions. Si  $nd_C \neq md_A$ , il y a :

$$n_0 = \min(nd_C, md_A) \quad (3.33)$$

solutions non triviales et :

$$n_1 = \max(nd_C, md_A) - n_0 \quad (3.34)$$

solutions pour lesquelles  $|\Psi^A \rangle$  (si  $md_A < nd_C$ ) ou  $|\Psi^C \rangle$  (si  $md_A > nd_C$ ) s'annule. Les énergies propres de ces solutions sont respectivement  $\epsilon_A$  ou  $\epsilon_C$ . Dans la suite, nous considèrerons le cas de l'alumine pour lequel  $md_A (= 3 \times 3) > nd_C (= 2 \times 4)$ . On aura donc  $n_0 = 8$  solutions et  $n_1 = 1$  état d'énergie  $\epsilon_A$ .

### 3.5.2 Les densités d'états

Soit  $M(F)$  la densité d'états (DOS) se rapportant à  $F$ ,  $M(E)$  la transposition de  $M(F)$  en changeant  $F$  en  $E$  (figure 3.1),  $N(E)$ , la DOS se rapportant à  $E$ .  $N_A(E)$  et  $N_C(E)$  seront les densités d'états locales (LDOS) sur les sous-réseaux des anions et des cations respectivement. Le nombre d'états entre  $F$  et  $F + dF$  est le même que le nombre d'états entre  $E$  et  $E + dE$  :

$$N(E)dE = M(F)dF. \quad (3.35)$$

La relation quadratique (3.31) entre  $F$  et  $E$  permet d'obtenir :

$$dF = 2 \left[ E - \frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} \right] dE. \quad (3.36)$$

On peut donc déduire la densité d'états totale :

$$N(E) = 2 \left| E - \frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} \right| M(E) + n_1 \delta(E - \epsilon_A). \quad (3.37)$$

Pour calculer les LDOS,  $N_A(E)$ , et  $N_C(E)$ , nous partons de la définition de la densité d'état totale qui représente le spectre des états  $|\Psi_k\rangle$  et qui peut s'écrire sous la forme :

$$N(E) = \sum_k \delta(E - E_k). \quad (3.38)$$

Les densités d'états locales s'obtiennent par la projection de chaque état  $|\Psi_k\rangle$  sur le réseau voulu :

$$\begin{aligned} N_A(E) &= \sum_k |\langle \Psi^A | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) \\ N_C(E) &= \sum_k |\langle \Psi^C | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) \end{aligned} \quad (3.39)$$

où  $|\langle \Psi^A | \Psi_k \rangle|^2$  et  $|\langle \Psi^C | \Psi_k \rangle|^2$  sont respectivement les poids des contributions à la LDOS de l'état propre  $|\Psi_k\rangle$  aux sous-réseaux anionique et cationique.

A partir des équations (3.29), en multipliant la première par  $\langle \Psi^C |$  et la seconde par  $\langle \Psi^A |$  on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \Psi^C | H_{ND} | \Psi^A \rangle &= (E_k - \epsilon_C) \langle \Psi^C | \Psi^C \rangle \\ \langle \Psi^A | H_{ND} | \Psi^C \rangle &= (E_k - \epsilon_A) \langle \Psi^A | \Psi^A \rangle \end{aligned} \quad (3.40)$$

Ces deux quantités doivent être égales, ce qui nous amène, en utilisant la condition de normalisation :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi^A | \Psi^A \rangle + \langle \Psi^C | \Psi^C \rangle = 1, \quad (3.41)$$

aux expressions suivantes :

$$\langle \Psi^A | \Psi^A \rangle = \frac{E - \epsilon_C}{2E - \epsilon_A - \epsilon_C} \quad \text{et} \quad \langle \Psi^C | \Psi^C \rangle = \frac{E - \epsilon_A}{2E - \epsilon_A - \epsilon_C}. \quad (3.42)$$

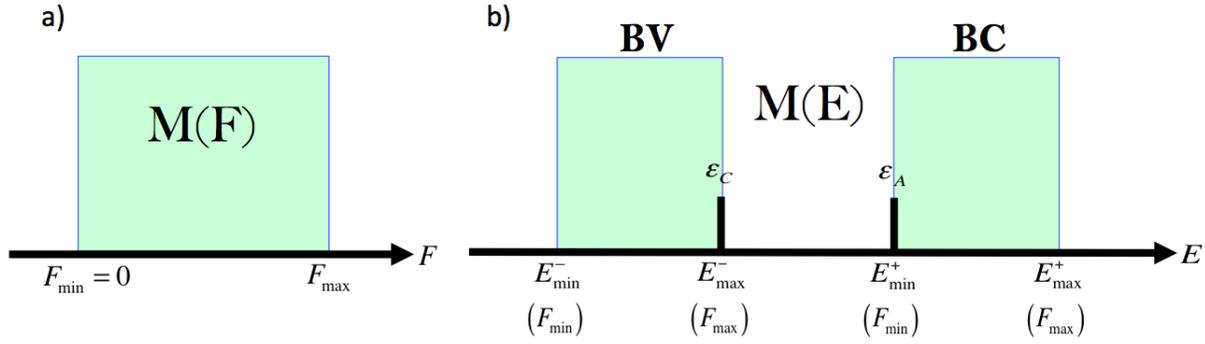


FIGURE 3.1: Schéma représentant : (a)  $M(F)$  constant entre  $F_{\min}$  et  $F_{\max}$  avec  $F_{\min} = 0$  et (b) la transposée  $M(E)$  de  $M(F)$  dans les conditions citées en a).

Or, on peut montrer aisément que  $\langle \Psi^A | \Psi^A \rangle$  est égal au coefficient  $|\langle \Psi^A | \Psi_k \rangle|^2$  entrant dans le calcul de la LDOS  $N_A(E)$  (eq. 3.39). Chacun de ces deux termes est en effet égal à  $\sum_m \alpha_m^2$ . De même  $|\langle \Psi^C | \Psi_k \rangle|^2 = \langle \Psi^C | \Psi^C \rangle = \sum_n \gamma_n^2$ .

Finalement, à partir des relations (3.37), (3.39) et (3.42), on obtient les densités d'états locales :

$$\begin{aligned} N_A(E) &= |E - \epsilon_C| M(E) + n_1 \delta(E - \epsilon_A) \\ N_C(E) &= |E - \epsilon_A| M(E) \end{aligned} \quad (3.43)$$

On vérifie bien que  $N_A(E) + N_C(E) = N(E)$  donnée par l'équation (3.37).

La figure 3.2 illustre le comportement des densités d'états locales décrites sous la forme obtenue par la méthode du réseau alterné (3.43). Ainsi l'apport de chaque réseau à la densité d'états totale croît linéairement à mesure que l'énergie s'éloigne du niveau atomique du sous-réseau voisin et est nulle au niveau de celui-ci. Les positions relatives des énergies des anions et des cations fait que la bande de valence est principalement composée des orbitales des anions et la bande de conduction des orbitales des cations [GN94a, GN94b, Nog95].

Rappelons que nous ne sommes intéressés ici que par le calcul de l'énergie covalente d'un oxyde isolant en fonction des charges ioniques. Pour ce faire, il faut choisir une forme explicite pour la densité d'états  $M(F)$ . Etant donné que les charges ioniques et l'énergie covalente sont des grandeurs intégrées sur les bandes d'énergie (sur la bande de valence seule pour le cas isolant), elles sont indépendantes de la topologie de ces bandes. Nous pouvons donc choisir une forme extrêmement simple pour faciliter les calculs. La plus simple est un pic delta qui sera localisé à la valeur du premier moment de  $M(F)$ .

Rappelons que le  $p$ ième moment d'une densité d'états  $N(E)$  a la forme suivante :

$$M_p = \int E^p N(E) dE. \quad (3.44)$$

La description de la densité d'états de  $N(E)$  par ses moments est d'autant plus précise que le nombre de moments que l'on prend en compte est élevé. Pour ce dont nous avons besoin, les trois

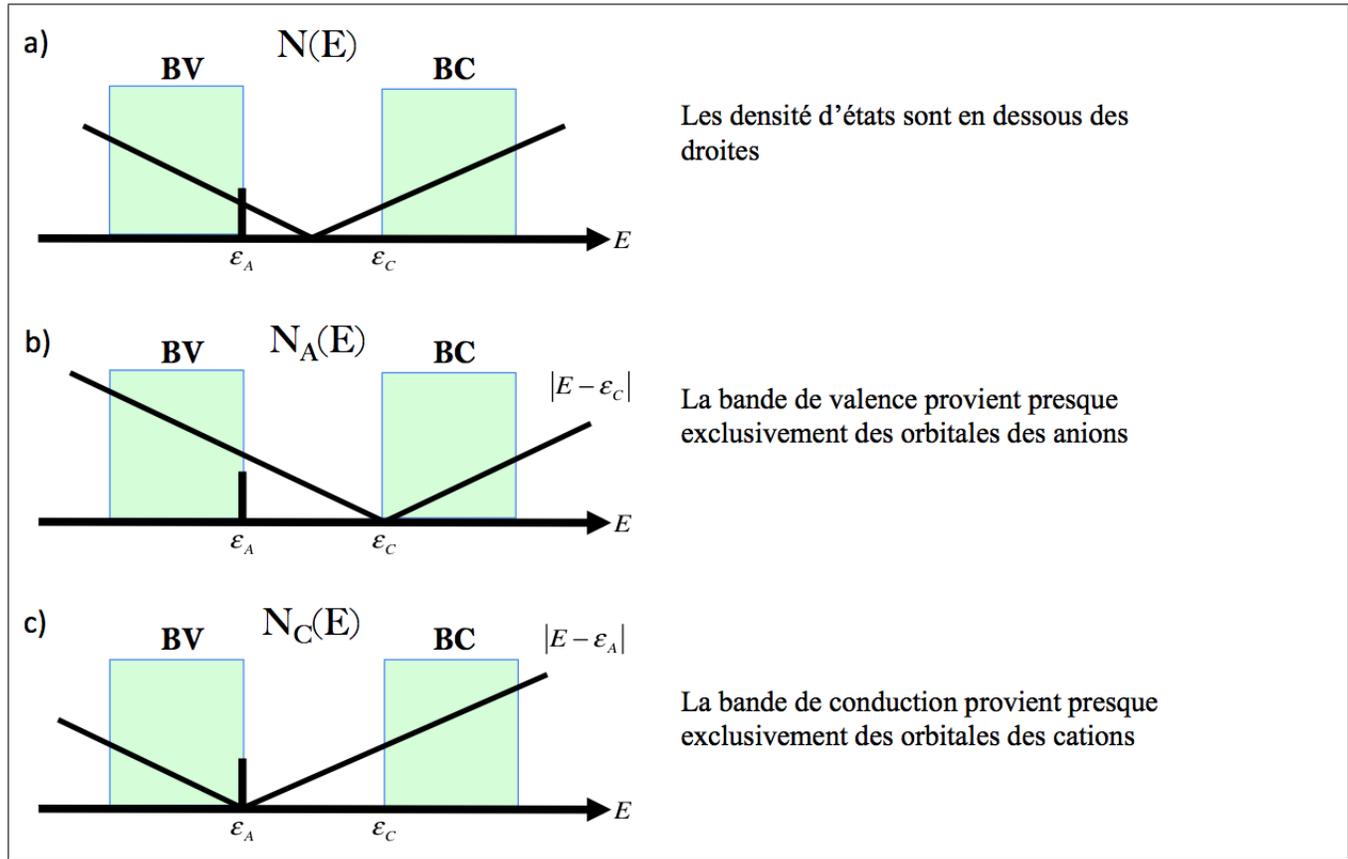


FIGURE 3.2: Représentation schématique de la variation de la densité d'états totale et des densités d'états locales sur chaque sous-réseau. Les états sont distribués dans les domaines d'énergie délimités en vert sous les droites. (a) densité d'états totale  $N(E)$  avec les états localisés sur le sous-réseau anion en  $\epsilon_A$ . (b)  $N_A(E)$ . (c)  $N_C(E)$ .

premiers moments suffisent et ils ont une signification physique très simple. Le moment d'ordre zéro ( $M_0$ ) représente le nombre d'états dans la bande, soit sa dégénérescence. Le moment d'ordre 1 (normalisé), ( $\frac{M_1}{M_0}$ ) est égal au centre de gravité de la bande et le deuxième moment, une fois centré et normalisé :

$$M'_2 = \int \left( E - \frac{M_1}{M_0} \right)^2 N(E) dE \quad (3.45)$$

est égal au carré de la largeur de bande.

Ces mêmes relations s'appliquent aux densités d'états locales. Rappelons que toutes les orbitales que l'on considère pour un ion donné sont dégénérées et que les sauts ne concernent que les premiers voisins de nature opposée. Ainsi, pour  $M_0$  et  $M_1$ , on obtient :

$$\begin{aligned} M_{0A} &= d_A \\ M_{0C} &= d_C \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{M_{1A}}{M_{0A}} &= \frac{1}{d_A} \sum_{\lambda} \epsilon_{A\lambda} = \epsilon_A \\ \frac{M_{1C}}{M_{0C}} &= \frac{1}{d_C} \sum_{\mu} \epsilon_{C\mu} = \epsilon_C \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$M'_{2A} = \int \left( E - \frac{M_{1A}}{M_{0A}} \right)^2 N_A(E) dE, \quad (3.48)$$

que nous développons grace à la relation (3.39) :

$$M'_{2A} = \sum_{k,m} \int (E - \epsilon_A)^2 |\langle A_m | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) dE$$

$$M'_{2A} = \sum_{k,m} (E_k - \epsilon_A)^2 |\langle A_m | \Psi_k \rangle|^2$$

$$M'_{2A} = \sum_{k,m} \langle A_m | (H_D + H_{ND} - \epsilon_A) | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | (H_D + H_{ND} - \epsilon_A) | A_m \rangle .$$

Etant donné la relation de cloture  $\sum_k |\Psi_k \rangle \langle \Psi_k| = I = \sum_\lambda |J_\lambda \rangle \langle J_\lambda|$ , où  $J = A, C$  et  $\lambda = m, n$ , il reste :

$$M'_{2A} = \sum_m [\langle A_m | (H_D - \epsilon_A) | A_m \rangle]^2 + \sum_{m,n} [\langle C_n | (H_{ND}) | A_m \rangle]^2. \quad (3.49)$$

Le premier terme est nul, car il n'y a qu'une orbitale atomique par site et le deuxième terme est limité aux sauts entre les  $Z_A$  premiers voisins cations d'un anion donné. Soit  $\beta_A$  l'intégrale de saut entre un anion et un cation premier voisin :

$$\beta_A = \langle A_m | (H_{ND}) | C_n \rangle .$$

On obtient finalement :

$$M'_{2A} = Z_A \beta_A^2$$

et, de façon équivalente :

$$M'_{2C} = Z_C \beta_C^2.$$

La largeur de la densité d'états locale  $N_{A(C)}$  est proportionnelle à la coordinnence  $Z_{A(C)}$  et au carré de l'intégrale de saut  $\beta_{A(C)}$ . Cette expression est identique à celle des métaux sous des hypothèses comparables. Dans le cadre des hypothèses du réseau alterné, les contributions des ions voisins de même nature ne sont pas prises en compte, quoique qu'elles jouent un rôle, toutefois faible. En effet, la liaison covalente oxygène-oxygène dans les oxydes, même faible, a pour effet d'élargir les bandes au détriment du gap.

$M(F)$  sera représentée sous la forme d'un pic de Dirac localisé à la valeur de son premier moment :  $M(F) = \delta(F - M_1(F))$ . Etant donnée la relation quadratique entre  $F$  et  $E$ , le premier moment

par rapport à  $F$  correspond au second moment par rapport à  $E$ . Si l'on diagonalise  $H_{ND}^2$  sur le sous-réseau des anions, alors il s'agit du second moment de  $N_A(E)$ ,  $Z_A\beta_A^2$ . La DOS  $M(F)$  s'écrit :

$$M(F) = n_0\delta(F - Z_A\beta_A^2). \quad (3.50)$$

Il y a donc des états uniquement lorsque  $F = Z_A\beta_A^2$ , soit pour :

$$E^\pm = \frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_A\beta_A^2}. \quad (3.51)$$

On en déduit naturellement les densités d'états totales  $N(E)$  et locales,  $N_A(E)$  et  $N_C(E)$  grâce à l'expression (3.39). Pour simplifier l'écriture il sera pris comme origine de l'énergie  $E$  la valeur moyenne des énergies atomiques,  $\frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} = 0$ , et nous poserons  $x = \epsilon_C - \epsilon_A$ , soit  $\epsilon_A = -x/2$  et  $\epsilon_C = x/2$ . La densité d'états totale s'écrit donc :

$$N(E) = n_0\delta\left(E + \frac{1}{2}\sqrt{x^2 + 4Z_A\beta_A^2}\right) + n_0\delta\left(E - \frac{1}{2}\sqrt{x^2 + 4Z_A\beta_A^2}\right) + n_1\delta(E + x/2). \quad (3.52)$$

Pour encore plus de commodité, nous poserons  $\Delta = \sqrt{x^2 + 4Z_A\beta_A^2}$ , ce qui nous amène à :

$$N(E) = n_0\delta(E + \Delta/2) + n_0\delta(E - \Delta/2) + n_1\delta(E + x/2) \quad (3.53)$$

et en utilisant la relation (3.37), nous déduisons les densités d'états locales :

$$N_A(E) = n_0\left(\frac{\Delta + x}{2\Delta}\right)\delta(E + \Delta/2) + n_0\left(\frac{\Delta - x}{2\Delta}\right)\delta(E - \Delta/2) + n_1\delta(E + x/2) \quad (3.54)$$

$$N_C(E) = n_0\left(\frac{\Delta - x}{2\Delta}\right)\delta(E + \Delta/2) + n_0\left(\frac{\Delta + x}{2\Delta}\right)\delta(E - \Delta/2). \quad (3.55)$$

Les coefficients représentant la part des LDOS de chaque sous-réseau dans la DOS totale sont  $\alpha^2 = \left(\frac{\Delta + x}{2\Delta}\right)$  et  $\gamma^2 = \left(\frac{\Delta - x}{2\Delta}\right)$ . La figure 3.3 donne une représentation schématique des équations (3.54) et (3.55). La hauteur de chaque pic de Dirac est proportionnelle aux facteurs  $\alpha^2$  et  $\gamma^2$  pour les sous-réseaux des anions et des cations respectivement et sont positionnés à  $\pm\frac{1}{2}\Delta$ , qui désigne les centres de gravité des bandes de valence et de conduction. Nous pouvons maintenant calculer les grandeurs qui nous intéressent, les charges ioniques d'une part et l'énergie covalente d'autre part.

### 3.5.3 Calcul des charges ioniques

Le nombre d'électrons sur chaque sous-réseau est obtenu par intégration de la LDOS du réseau en question jusqu'au niveau de Fermi, ce qui revient, dans le cas isolant, à intégrer sur la bande de valence. Ainsi, le nombre d'électrons sur un anion de l'oxyde  $C_nA_m$  s'écrit, en prenant en compte les deux états de spin des électrons :

$$n_{e^-}^A = \frac{2}{m} \int_{BV} N_A(E) dE = 2\frac{n_0}{m}\alpha^2 + 2\frac{n_1}{m} = 2\frac{n_0}{m}\left(\frac{\Delta + x}{2\Delta}\right) + 2\frac{n_1}{m}. \quad (3.56)$$

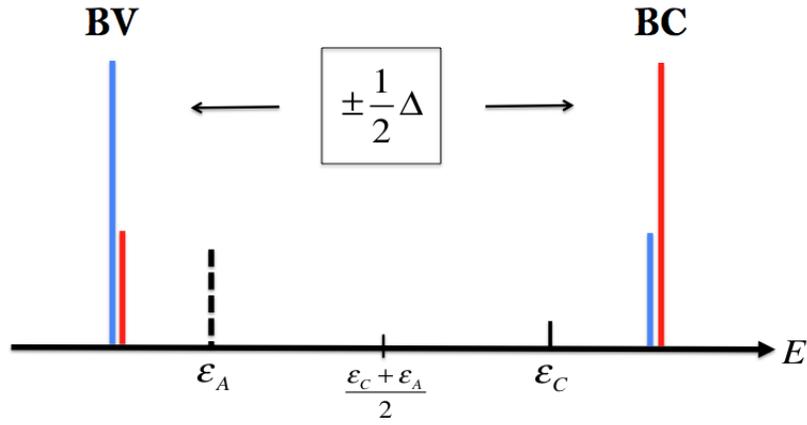


FIGURE 3.3: Représentation de la contribution du réseau anionique (bleu) et du réseau cationique (rouge) à la densité d'états totale dans le modèle du réseau alterné. Le trait en pointillé représente les  $n_1$  états qui ne participent pas aux liaisons covalentes et sont localisés à  $\epsilon_A$ , l'énergie de l'orbitale de l'anion.

Par rapport à la situation purement ionique ( $|Q_A| = Q = 2$ ) qui correspond à la limite  $x \gg \beta$ , pour laquelle  $\alpha^2 = 1$ , on a donc une délocalisation, ou un transfert d'électrons  $\delta Q$  des anions vers les cations :

$$\delta Q = 2 - Q = 2 \frac{n_0}{m} (1 - \alpha^2) = \frac{n_0}{m} \left( \frac{\Delta - x}{\Delta} \right). \quad (3.57)$$

De même, le nombre d'électrons sur un cation est :

$$n_{e^-}^C = \frac{2}{n} \int_{BV} N_C(E) dE = 2 \frac{n_0}{n} \gamma^2.$$

Dans ce cas, la situation purement ionique ( $Q_C = Q^F$ ), où  $Q^F$  est la charge formelle du cation, correspond à  $\gamma^2 = 1 - \alpha^2 = 0$ . Le transfert d'électrons sur le cation s'écrit :

$$\delta Q_C = Q^F - Q_C = 2 \frac{n_0}{n} (1 - \alpha^2) = \frac{n_0}{n} \left( \frac{\Delta - x}{\Delta} \right). \quad (3.58)$$

On vérifie bien la condition de neutralité électrique :  $m\delta Q = n\delta Q_C$ .

Il apparait dans les expressions (3.57) et (3.58) que la délocalisation des électrons dépend d'une part du nombre d'états partagés entre les deux sous-réseaux,  $n_0$ , et d'autre part du rapport :

$$\left( \frac{\Delta - x}{\Delta} \right) = \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4Z_A\beta_A^2}{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2}}} \right).$$

Le paramètre pertinent qui détermine la ionicité de la liaison est donc le rapport  $\frac{\sqrt{Z_A\beta_A}}{(\epsilon_C - \epsilon_A)}$ . Lorsque ce rapport tend vers 0, le composé est purement ionique et les transferts de charges sont nuls.

### 3.5.4 Calcul de l'énergie covalente

L'énergie provenant de la délocalisation des électrons, ou énergie covalente, s'obtient en intégrant sur la bande de valence la différence d'énergie entre les états hybridés occupés  $EN(E)$  et les états occupés avant l'hybridation :

$$E_{cov} = 2 \int_{BV} (EN(E) - \epsilon_C N_C(E) - \epsilon_A N_A(E)) dE \quad (3.59)$$

$$E_{cov} = 2 \int_{BV} N_A(E) (E - \epsilon_A) dE + 2 \int_{BV} N_C(E) (E - \epsilon_C) dE$$

$$E_{cov} = 2n_0 [\alpha^2 (E^- - \epsilon_A) + (1 - \alpha^2) (E^- - \epsilon_C)].$$

Le premier terme en  $\alpha^2$  est relatif au sous-réseau des anions et le second au sous-réseau des cations. En remplaçant les divers termes par leurs valeurs, on obtient :

$$E_{cov} = -n_0 \left[ \frac{(\Delta + x)}{2\Delta} (\Delta - x) + \frac{(\Delta - x)}{2\Delta} (\Delta + x) \right]. \quad (3.60)$$

Cette écriture montre que les composantes de l'énergie covalente sont égales sur les deux sous-réseaux. Cette constatation se révélera importante lorsque nous traiterons des systèmes inhomogènes et lors de la programmation du code Monte Carlo pour les relaxations atomiques. L'énergie covalente totale est :

$$E_{cov} = -n_0 \left( \frac{\Delta^2 - x^2}{\Delta} \right) = -n_0 \frac{4Z_A \beta_A^2}{\Delta},$$

soit :

$$E_{cov} = -4n_0 \frac{Z_A \beta_A^2}{\sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_A \beta_A^2}}. \quad (3.61)$$

En introduisant dans cette équation l'expression (3.57) donnant la charge de l'anion, on retrouve la relation (1.4.62) de [Nog95] :

$$E_{cov} = -2m \sqrt{Z_A \beta_A} \sqrt{\delta Q_A \left( 2 \frac{n_0}{m} - \delta Q_A \right)}, \quad (3.62)$$

où  $\beta_A > 0$ , que l'on réécrira par souci de simplification :

$$E_{cov} = -2m \sqrt{Z_A \beta_A} \sqrt{\Delta Q_A},$$

avec :

$$\sqrt{\Delta Q_A} = \sqrt{\delta Q_A \left( 2 \frac{n_0}{m} - \delta Q_A \right)}.$$

L'énergie covalente est, à charge constante, proportionnelle à  $\sqrt{Z_A}\beta_A$  comme dans les métaux. Comme indiqué précédemment, cette écriture de l'énergie covalente est mal adaptée à l'application du formalisme QEq. En effet, pour appliquer le principe d'égalité des électronégativités, il est nécessaire de calculer la dérivée de l'énergie par rapport à la charge de chaque site du système. Ce calcul pour un site cationique avec l'expression (3.62) n'est pas trivial, puisque le lien avec la charge de ce dernier n'est pas explicite. Il est donc préférable de conserver une écriture faisant apparaître l'ensemble des sous-réseaux, au nombre de deux pour un oxyde binaire simple en volume. L'énergie covalente calculée ne doit pas dépendre du sous-réseau, anionique ou cationique, sur lequel on diagonalise l'hamiltonien. Cette condition impose la relation :

$$Z_A\beta_A^2 = Z_C\beta_C^2. \quad (3.63)$$

Dans le cas idéal où tous les cations ont un environnement identique et de même pour les anions, la connectivité entre les sous-réseaux se traduit par la relation  $nZ_C = mZ_A$ . Nous pouvons donc déduire de cette relation que :

$$\frac{\beta_A^2}{m} = \frac{\beta_C^2}{n} = (\beta^0)^2 \quad (3.64)$$

La contribution d'un réseau à l'énergie covalente sera calculée à partir des densités d'états locales et totales diagonalisées sur le réseau en question. Ainsi, nous obtenons :

$$E_{cov} = -2n_0 \left( \frac{Z_A\beta_A^2}{\sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_A\beta_A^2}} + \frac{Z_C\beta_C^2}{\sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_C\beta_C^2}} \right), \quad (3.65)$$

expression équivalente à la relation 3.60. En introduisant dans cette expression les charges sur chaque sous-réseau, nous obtenons :

$$E_{cov} = -m\sqrt{Z_A}\beta_A\sqrt{\delta Q_A \left(2\frac{n_0}{m} - \delta Q_A\right)} - n\sqrt{Z_C}\beta_C\sqrt{\delta Q_C \left(2\frac{n_0}{n} - \delta Q_C\right)}. \quad (3.66)$$

Cette expression obtenue dans le cadre de cette thèse, nous permettra donc d'accéder à la dérivée de l'énergie par rapport à la charge d'un site quelconque de manière simple.

Dans l'encadré ci-dessous, nous avons résumé les principaux points mentionnés dans les paragraphes précédents.

## Résumé des paragraphes 15.1 à 1.5.4 :

**Soit un oxyde binaire simple**  $C_nA_m$  ( $A \equiv O$ ) :

$Z_A(Z_C)$ ,  $\beta_A(\beta_C)$ ,  $\epsilon_A(\epsilon_C)$ ,  $d_A(d_C)$  : coordinence, intégrale de saut, énergie et dégénérescence des orbitales de l'anion (du cation)

$n_0 = \min(md_A, nd_C)$  : nombre d'états électroniques hybridés entre les deux sous-réseaux C et A

$n_1 = \max(md_A, nd_C) - n_0$  : nombre d'états non hybridés localisés à l'énergie  $\epsilon_A$  (on est dans le cas où  $md_A > nd_C$ )

A chaque valeur propre de l'hamiltonien correspond deux niveaux d'énergie  $E^\pm$ , le signe  $-$  correspond aux états de la bande de valence, le signe  $+$  aux états de la bande de conduction :

$$E^\pm = \frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_A\beta_A^2} \quad (Z_A\beta_A^2 = Z_C\beta_C^2)$$

$$\text{On pose : } \frac{(\epsilon_C + \epsilon_A)}{2} = 0, \quad (\epsilon_C - \epsilon_A) = x, \quad \sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_A\beta_A^2} = \Delta \Rightarrow E^\pm = \pm \frac{1}{2} \Delta$$

**DOS et LDOS** (figure 3.3) : on pose  $\alpha^2 = \frac{\Delta+x}{2\Delta}$

$$N(E) = n_0\delta(E - E^-) + n_0\delta(E - E^+) + n_1\delta(E - \epsilon_A)$$

$$N_A(E) = n_0\alpha^2\delta(E - E^-) + n_0(1 - \alpha^2)\delta(E - E^+) + n_1\delta(E - \epsilon_A)$$

$$N_C(E) = n_0(1 - \alpha^2)\delta(E - E^-) + n_0\alpha^2\delta(E - E^+)$$

**Charges ioniques, transfert de charges** ( $Q = |Q_A|$ ) :

$$\delta Q = 2 - Q = 2\frac{n_0}{m}(1 - \alpha^2) = \frac{n_0}{m} \left( \frac{\Delta-x}{\Delta} \right)$$

$$\delta Q_C = Q^F - Q_C = 2\frac{n_0}{n}(1 - \alpha^2) = \frac{n_0}{n} \left( \frac{\Delta-x}{\Delta} \right)$$

**Energie covalente** (également répartie sur les deux sous-réseaux) :

$$E_{cov} = -m\sqrt{Z_A}\beta_A\sqrt{\delta Q_A \left( 2\frac{n_0}{m} - \delta Q_A \right)} - n\sqrt{Z_C}\beta_C\sqrt{\delta Q_C \left( 2\frac{n_0}{n} - \delta Q_C \right)}$$

### 3.5.5 Système à coordinences multiples

Nous allons nous placer dans le cas d'un oxyde binaire stoechiométrique  $C_nA_m$  dans lequel les cations et/ou les anions présentent plusieurs coordinences. C'est le cas des aluminés de transition en volume ou encore en présence d'une surface. Le composé peut alors se représenter par la formule  $C_{n_1}C_{n_2}\dots C_{n_i}A_{m_1}A_{m_2}\dots A_{m_j}$  avec  $\sum_i n_i = n$  et  $\sum_j m_j = m$ . Les sites d'un sous-réseau cationique  $C_{n_i}$  ou anionique  $A_{m_j}$  ont un environnement différent des sites d'un autre sous-réseau de même nature. Il s'ensuit que les niveaux atomiques des cations,  $\epsilon_{C_i}$ , sont différents d'un sous-réseau à l'autre, de même pour les niveaux atomiques des anions,  $\epsilon_{A_j}$ , et ceci pour deux raisons principales : leurs charges sont différentes et ils sont soumis à des potentiels de Madelung différents, ce qui est d'ailleurs lié. Ainsi, dans l'approximation de Hartree (les termes d'échange sont négligés) ([Nog95], page 24), les niveaux atomiques s'écrivent :

$$\begin{cases} \epsilon_A = \epsilon_A^0 + U_A |Q_A| - V_A \\ \epsilon_C = \epsilon_C^0 - U_B Q_C - V_C \end{cases}, \quad (3.67)$$

où  $\epsilon_{A,C}^0$  sont les énergies des orbitales des atomes neutres,  $Q_{A,C}$  les charges ioniques,  $U_{A,C}$  les énergies de répulsion entre les électrons localisés sur le même site (équivalent des  $J_{A,C}^0$ ) et  $V_{A,C}$  les potentiels électrostatiques de Madelung créés par le réseau. Chaque sous-réseau donne alors une contribution aux LDOS faite de deux pics delta, l'un dans la bande de valence, l'autre dans la bande de conduction. Pour un oxyde binaire simple (un sous-réseau anionique et un sous-réseau cationique uniquement), nous avons obtenu les LDOS représentées sur la figure 3.3. et, en présence de plusieurs sous-réseaux, chaque pic est scindé en un nombre de pics égal au nombre de sous-réseaux, comme schématisé sur la figure 3.4. Comment, dans ce cas, calculer les charges ioniques et l'énergie covalente pour chaque sous-réseau ?

La fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  du système se décompose maintenant sur l'ensemble des sous-réseaux  $i$  et  $j$  :

$$|\Psi\rangle = \sum_j |\Psi_j^A\rangle + \sum_i |\Psi_i^C\rangle,$$

avec

$$|\Psi_j^A\rangle = \sum_{mj} \alpha_{mj} |A_{mj}\rangle$$

$$|\Psi_i^C\rangle = \sum_{ni} \gamma_{ni} |C_{ni}\rangle$$

De façon analogue à l'obtention de l'équation 3.30, l'application de l'équation de Schrödinger conduit aux deux équations couplées :

$$\begin{aligned} H_{ND}^2 \sum_j |\Psi_j^A\rangle &= H_{ND} \sum_i (E - \epsilon_{Ci}) |\Psi_i^C\rangle \\ H_{ND}^2 \sum_i |\Psi_i^C\rangle &= H_{ND} \sum_j (E - \epsilon_{Aj}) |\Psi_j^A\rangle \end{aligned} \quad (3.68)$$

Toutefois, contrairement au cas homogène, on ne peut pas aboutir à une solution simple du type équations 3.30 en raison de la dispersion des énergies  $\epsilon_{Ci}$  et  $\epsilon_{Aj}$ . Pour résoudre ce problème, nous allons faire l'hypothèse que les énergies  $\epsilon_{Ci}$  et  $\epsilon_{Aj}$  dans l'équation 3.68 peuvent être remplacées par les énergies moyennes  $\langle \epsilon_C \rangle_i$  et  $\langle \epsilon_A \rangle_j$ . Nous obtenons alors les deux équations :

$$\begin{aligned} H_{ND}^2 \sum_j |\Psi_j^A\rangle &= (E - \langle \epsilon_C \rangle_i) \sum_j (E - \epsilon_{Aj}) |\Psi_j^A\rangle \\ H_{ND}^2 \sum_i |\Psi_i^C\rangle &= (E - \langle \epsilon_A \rangle_j) \sum_i (E - \epsilon_{Ci}) |\Psi_i^C\rangle \end{aligned} \quad (3.69)$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien  $H_{ND}^2$  sont :

$$\begin{aligned} F_j &= (E - \langle \epsilon_C \rangle_i) (E - \epsilon_{Aj}) \\ F_i &= (E - \langle \epsilon_A \rangle_j) (E - \epsilon_{Ci}) \end{aligned}$$

pour les anions ( $j$ ) et les cations ( $i$ ) respectivement. Chaque sous-réseau donne une contribution aux LDOS faite de deux pics delta, l'un sur la bande de valence (signe -), l'autre sur la bande de conduction (signe +) (figure 3.4) :

$$\begin{aligned} E_j^\pm &= \frac{(\langle \epsilon_C \rangle_i + \epsilon_{Aj})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\langle \epsilon_C \rangle_i - \epsilon_{Aj})^2 + 4Z_{Aj}\beta_{Aj}^2} \\ E_i^\pm &= \frac{(\langle \epsilon_A \rangle_j + \epsilon_{Ci})}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\langle \epsilon_A \rangle_j - \epsilon_{Ci})^2 + 4Z_{Ci}\beta_{Ci}^2}, \end{aligned} \quad (3.70)$$

Contrairement au cas homogène, les couples d'équations 3.68 et 3.70 ne sont pas confondus en raison de la présence des énergies moyennes  $\langle \epsilon_C \rangle_i$  et  $\langle \epsilon_A \rangle_j$ . Afin de simplifier l'écriture, posons :

$$\begin{aligned} \frac{(\langle \epsilon_C \rangle_i + \langle \epsilon_A \rangle_j)}{2} &= 0 \\ \delta\epsilon_{Aj} &= \langle \epsilon_A \rangle_j - \epsilon_{Aj} \text{ et } \delta\epsilon_{Ci} = \langle \epsilon_C \rangle_i - \epsilon_{Ci} \\ x_i &= \epsilon_{Ci} - \langle \epsilon_A \rangle_j \text{ et } x_j = \langle \epsilon_C \rangle_i - \epsilon_{Aj} \\ \Delta_i &= \sqrt{(\langle \epsilon_A \rangle_j - \epsilon_{Ci})^2 + 4Z_{Ci}\beta_{Ci}^2} \text{ et } \Delta_j = \sqrt{(\langle \epsilon_C \rangle_i - \epsilon_{Aj})^2 + 4Z_{Aj}\beta_{Aj}^2} \end{aligned}$$

Chaque contribution aux LDOS,  $N_{Aj}(E)$  et  $N_{Ci}(E)$ , prend la forme :

$$N_{Aj}(E) = n_0 \frac{m_j}{m} \left[ \left( \frac{\Delta_j + x_j}{2\Delta_j} \right) \delta(E + \Delta_j/2) + \left( \frac{\Delta_j - x_j}{2\Delta_j} \right) \delta(E - \Delta_j/2) \right] + n_1 \frac{m_j}{m} \delta(E - \epsilon_i) \quad (3.71)$$

$$N_{Ci}(E) = n_0 \frac{n_i}{n} \left[ \left( \frac{\Delta_i - x_i}{2\Delta_i} \right) \delta(E + \Delta_i/2) + \left( \frac{\Delta_i + x_i}{2\Delta_i} \right) \delta(E - \Delta_i/2) \right]. \quad (3.72)$$

## Les charges ioniques

Le nombre d'électrons présents sur un sous-réseau anionique,  $n_{e-}^{Aj}$  s'obtient en intégrant la LDOS correspondante  $N_{Ci}(E)$  sur la bande de valence :

$$n_{e-}^{Aj} = \frac{2}{m_j} \int_{BV} N_{Aj}(E) dE = 2 \frac{n_0}{m} \left( \frac{\Delta_j + x_j}{2\Delta_j} \right) + 2 \frac{n_1}{m}. \quad (3.73)$$

Le transfert d'électrons des cations vers les anions est nul dans la limite ionique qui correspond à une charge  $Q = |Q_A| = 2$  sur tous les anions et à  $\left( \frac{\Delta_j + x_j}{2\Delta_j} \right) = 1$  ( $x_j \gg \beta_j$ ). Le transfert de charges dû à la covalence est :

$$\delta Q_{Aj} = \frac{n_0}{m} \left( \frac{\Delta_j - x_j}{\Delta_j} \right). \quad (3.74)$$

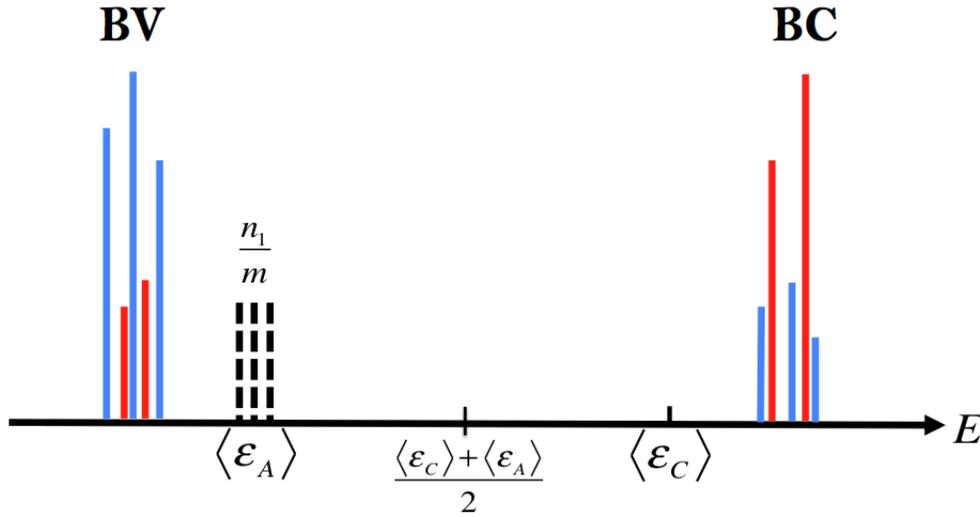


FIGURE 3.4: Représentation schématique des LDOS en présence de coordinences multiples (ici trois sous-réseaux anions et deux sous-réseaux cations).

De façon analogue, le nombre d'électrons présent sur un sous-réseau cationique s'obtient par l'intégration de la LDOS correspondante  $N_{Aj}(E)$  :

$$n_{e^-}^{Ci} = 2 \int_{BV} N_{Ci}(E) dE = 2 \frac{n_0}{n} \left( \frac{\Delta_i + x_i}{2\Delta_i} \right), \quad (3.75)$$

et le transfert d'électrons venant des anions est :

$$\delta Q_{Ci} = \frac{n_0}{n} \left( \frac{\Delta_i - x_i}{\Delta_i} \right). \quad (3.76)$$

L'électroneutralité impose que :

$$\frac{n_0}{m} \sum_j \left( \frac{\Delta_j - x_j}{\Delta_j} \right) = \frac{n_0}{n} \sum_i \left( \frac{\Delta_i - x_i}{2\Delta_i} \right). \quad (3.77)$$

Il faut souligner que le résultat exprimé par l'équation 3.76 est tout à fait comparable à celui obtenu par le modèle du transfert d'électrons par liaison (BETM) développé par C. Noguera [NPCF02, AFN99] par la méthode de la fonction de Green. En BETM, le transfert d'électrons sur un cation est exprimé comme la somme du transfert de chaque anion voisin :

$$\delta Q_{Ci} = \sum_{Aj} \Delta_{AjCi} \quad (3.78)$$

où le transfert par anion est :

$$\Delta_{AjCi} = \sum_{\lambda, \mu} \frac{\beta_{Aj\lambda, Ci\mu}^2}{\left( \sum_{Aj\nu} \beta_{Aj\nu, Ci\mu}^2 \right)} \left[ 1 - \frac{\epsilon_{Ci\mu} - \langle \epsilon_A \rangle_j}{\sqrt{\left( \epsilon_{Ci\mu} - \langle \epsilon_A \rangle_j \right)^2 + 4 \sum_{Aj\nu} \beta_{Aj\nu, Ci\mu}^2}} \right]. \quad (3.79)$$

Dans ce modèle, la description de l'oxyde, bien qu'également en liaisons fortes, est plus précise que celle que nous utilisons, en ce sens qu'un ensemble d'orbitales atomiques de valence est utilisé pour chaque type d'ion,  $|A_j\lambda\rangle$ , d'énergie  $\epsilon_{A_j}$  pour les anions et  $|C_i\mu\rangle$ , d'énergie  $\epsilon_{C_i}$  pour les cations, alors que nous considérons dans notre modèle une seule orbitale dégénérée par type d'ions. Il s'agit donc d'un modèle plus sophistiqué, nécessitant des temps de calcul beaucoup plus longs et plus difficile à inclure dans un modèle analytique à charges variables. Les orbitales en interaction sont couplées par les intégrales de saut  $\beta_{A_j\nu, C_i\mu}$ . Nous allons voir que les équations 3.78 et 3.79 conduisent à notre expression 3.76 lorsqu'on simplifie le modèle. Cet exercice, outre le fait de nous conforter dans notre démarche, éclaire le sens de certains paramètres. Remarquons tout d'abord que la moyenne des énergies  $\langle\epsilon_A\rangle_j$  apparaît dans l'expression 3.79 de la même façon que dans l'expression 3.69. Ensuite, la somme  $\sum_{A_j\nu} \beta_{A_j\nu, C_i\mu}^2$  se réduit, avec une seule orbitale par ion et en se limitant aux premiers voisins à  $Z_C\beta_C^2$ . Que devient, avec ces hypothèses, la somme sur  $\lambda, \mu$  concernant les orbitales  $\lambda$  et  $\mu$  couplées par une intégrale  $\beta_{A_j\nu, C_i\mu}$  non nulle? Plaçons nous sur un cation de l'oxyde simple  $C_nA_m$ . Ce cation partage avec l'entourage  $d_C$  orbitales ( $d_C$  est la dégénérescence de l'orbitale cationique) et reçoit de ses anions premiers voisins  $\frac{Z_C}{Z_A}d_A$  orbitales ou, de façon équivalente,  $\frac{m}{n}d_A$  orbitales. Le nombre d'états partagés entre un cation et ses anions voisins est de ce fait :  $\min(d_C, \frac{m}{n}d_A)$ , qui est égal à  $\frac{n_0}{n}$  selon la définition (3.33). La somme sur  $\lambda, \mu$  correspond donc à  $\frac{n_0}{n}$  états. Finalement, on obtient :

$$\Delta_{A_j C_i} = \frac{n_0}{n} \frac{1}{Z_C} \left[ 1 - \frac{\epsilon_{C_i\mu} - \langle\epsilon_A\rangle_j}{\sqrt{(\epsilon_{C_i\mu} - \langle\epsilon_A\rangle_j)^2 + 4Z_C\beta_C}} \right] = \frac{n_0}{n} \frac{1}{Z_C} \left( \frac{\Delta_i - x_i}{\Delta_i} \right), \quad (3.80)$$

ce qui conduit à l'expression :

$$\delta Q_{C_i} = \frac{n_0}{n} \left( \frac{\Delta_i - x_i}{\Delta_i} \right) \quad (3.81)$$

identique à (3.58). La différence entre les deux modèles, SMTB-Q et BETM tient essentiellement en un point. Dans le premier modèle, le couplage entre les cations et les anions se fait de façon moyenne sur  $n_0$  états partagés entre deux types d'orbitales dégénérées, par l'intermédiaire d'une intégrale de saut globale  $\beta_C$ , alors que dans le second, chaque couplage entre les différentes orbitales de valence est pris en compte. Cela aboutit au fait que, dans le modèle SMTB-Q, les intégrales de sauts cation/anion,  $\beta_C$ , et anion/cation,  $\beta_O$ , ne sont pas égales, mais que se sont les quantités  $\sqrt{Z_C}\beta_C$  et  $\sqrt{Z_O}\beta_O$  qui le sont. Nous verrons par la suite que c'est ce qui explique que les  $\beta_i$  dépendent de la coordinence et donc de la stoechiométrie de l'oxyde considéré.

## L'énergie covalente

L'énergie covalente se calcule de façon analogue à (3.59) :

$$E_{cov} = 2 \int_{BV} \sum_j N_{Aj}(E) (E - \epsilon_{Aj}) dE + 2 \int_{BV} \sum_i N_{Ci}(E) (E - \epsilon_{Ci}) dE. \quad (3.82)$$

Soit, en remplaçant les différents termes par leurs valeurs :

$$E_{cov} = -\frac{n_0}{m} \sum_j m_j \frac{(\Delta_j^2 - x_j^2)}{2\Delta_j} - \frac{n_0}{n} \sum_i n_i \frac{(\Delta_i^2 - x_i^2)}{2\Delta_i}, \quad (3.83)$$

où nous avons supposé  $\epsilon_{Aj} \cong -x_j/2$  et  $\epsilon_{Ci} \cong -x_i/2$ .

En introduisant les équations (3.74) et (3.76) dans l'équation (3.83), nous pouvons écrire une expression de l'énergie covalente fonction du transfert de charges par sous-réseaux :

$$E_{cov} = -\sum_j m_j \sqrt{Z_{Aj} \beta_A} \sqrt{\delta Q_{Aj} \left(2 \frac{n_0}{m} - \delta Q_{Aj}\right)} - \sum_i n_i \sqrt{Z_{Ci} \beta_C} \sqrt{\delta Q_{Ci} \left(2 \frac{n_0}{n} - \delta Q_{Ci}\right)}. \quad (3.84)$$

On retrouve l'équation 3.66 pour un oxyde simple avec un sous-réseau oxygène et un sous-réseau cationique. Rappelons que cette expression, approchée, a été obtenue en faisant l'hypothèse que les énergies  $\epsilon_{Aj}$  et  $\epsilon_{Cj}$  dans l'équation 3.68 peuvent être remplacées par leurs valeurs moyennes  $\langle \epsilon_A \rangle_j$  et  $\langle \epsilon_C \rangle_i$ , ce qui n'est pas une hypothèse drastique.

## 3.6 « Implémentation » numérique du modèle SMTB-Q

### 3.6.1 Les paramètres énergétiques

En résumé, dans le cadre du modèle SMTB-Q, l'énergie de cohésion s'écrit :

$$E_{coh} = E_{ion}(Q) + E_{coul}(Q, R) + E_{cov}(Q, R) + V_{AlO}(R) + V_{OO}(R). \quad (3.85)$$

Elle se décompose en une partie électrostatique (équation 3.19), composée de l'énergie ionique  $E_{ion}(Q)$  et de l'énergie coulombienne  $E_{coul}(Q, R)$ , de l'énergie covalente  $E_{cov}(Q, R)$  (équations 3.66 et 3.84) et de deux composantes répulsives  $V_{AlO}$  et  $V_{OO}$ . Deux rayons de coupure sont utilisés dans les simulations, un rayon de coupure longue portée  $r_c$  fixé à  $12\text{\AA}$  pour les interactions coulombiennes et un rayon de coupure  $r_c^{SM}$  ( $SM$  pour second-moment) à plus courte portée pour la liaison covalente et les liaisons répulsives, égal à la distance  $4^e$  voisin dans le réseau.

### Energie ionique

Pour chaque type d'ions, l'énergie ionique :

$$E_A(Q_A) = E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_A^0 Q_A^2 \quad (3.86)$$

dépend de deux paramètres,  $\chi_A^0$  et  $J_A^0$ . Ceux concernant l'oxygène ont été déterminés dans des études antérieures [TSLA13], ceux concernant l'aluminium ont été ajustés par une parabole sur les énergies d'ionisation de l'aluminium selon la procédure détaillée dans [Hal07].

## Interactions coulombiennes

Pour un jeu de rayons effectifs  $R_{eff}(i)$ , l'interaction de Coulomb 3.18 est calculée (puis tabulée) à l'aide du code GULP (General Utility Lattice Program) [GR03] et l'énergie coulombienne :

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} Q_A Q_B J_{AB}, \quad (3.87)$$

est déterminée par la méthode de neutralisation de charges [Wol92, WKPE99] qui est une alternative à la sommation d'Ewald [Ewa21] et permet de faire tous les calculs dans l'espace réel, ce qui représente un gain en temps de calcul considérable, notamment pour les systèmes hétérogènes. Les paramètres ajustables sont les deux rayons effectifs  $R_{eff}(i)$  des orbitales de Slater (équation 3.17). Notons que celui concernant l'oxygène, qui est fortement polarisable, dépend de la coordinence et ne peut donc être transposé tel quel d'un oxyde à l'autre.

## Interaction courte portée anion-cation

L'énergie d'interaction entre un anion (cation) et ses cations (anions) voisins,  $E^i$ , contient la partie covalente cohésive issue de l'équation (3.84) et une répulsion à courte portée, qui seront toutes deux exprimées selon l'approche classique des liaisons fortes en second moment [RGL89, CBTL00]. L'équation (3.84) est limitée à l'interaction entre premiers voisins, mais dans les simulations, nous allons étendre cette interaction jusqu'au rayon de coupure second-moment ( $\sim 4^e$  voisins) en faisant varier l'intégrale de saut  $\beta$  avec la distance de façon exponentielle. L'énergie  $E_{cov}$  de l'équation (3.84) pour un ion  $i$  va prendre alors la forme :

$$E_{cov}^i = - \left[ \eta_i (\beta^0)^2 \sum_j \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \Delta Q_i \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.88)$$

avec  $\Delta Q_i = \delta Q_i \left( 2 \frac{n_0}{\eta_i} - \delta Q_i \right)$  et  $\eta_i$  est la stoechiométrie du sous-réseau auquel appartient l'ion  $i$  (expression (3.64)). Le terme répulsif de paire, de type Born-Mayer, sera exprimé, pour des raisons d'homogénéité selon la même loi de dépendance en  $r$ . Au final,  $E^i$  prend la forme :

$$E^i = \sum_j A \cdot \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left[ \eta_i (\beta^0)^2 \sum_j \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \Delta Q_i \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.89)$$

Dans la volonté d'insérer ce travail dans la continuité des travaux précédents sur le potentiel SMTB-Q (cf. par exemple l'équation (19) de la référence [HALT11]), nous ne parlerons pas dans la suite de ce manuscrit de  $\beta^0$  mais de  $\xi^0$ , équivalent à  $\beta^0$  à une constante près ( $\beta^0 = \omega \xi^0$ ). Le changement de référentiel ne change en rien le formalisme du modèle mais est le résultat d'une évolution dans la manière de répartir l'énergie covalente. La relation entre ces deux grandeurs est expliquée dans l'annexe (annexe A). Finalement l'expression (3.89) devient :

$$E^i = \sum_j A \cdot \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left[ \eta_i (\omega \xi^0)^2 \sum_j \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \Delta Q_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.90)$$

où  $A$ ,  $p$ ,  $\xi^0$  et  $q$  sont des paramètres ajustables du potentiel et  $r_0$  la distance moyenne entre premiers voisins cation-anion. Dans un oxyde  $C_nO_m$ ,  $\omega = \frac{1}{2}(\sqrt{n} + \sqrt{m})$ , soit  $\omega = 1,573$  dans l'oxyde  $Al_2O_3$ .

### Interaction anion-anion

En raison de la forte densité d'électrons présents sur les ions oxygènes, une forte répulsion entre ces ions, traduisant le principe de Pauli, doit être prise en compte. Elle sera modélisée par un potentiel de Buckingham :

$$V_{OO}^{cp} = A_{Buck} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{Buck}}\right) - \frac{C_{Buck}}{r_{ij}^6}. \quad (3.91)$$

où  $A_{Buck}$ ,  $\rho_{Buck}$  et  $C_{Buck}$  sont des paramètres ajustables. Les paramètres concernant l'oxygène sont conservés pour tous les oxydes étudiés dans le cadre du modèle SMTB-Q [HALT11, HTB<sup>+</sup>06, THCB08, TSLA13].

### Paramètres du modèle

En résumé, le modèle SMTB-Q nécessite l'optimisation de huit paramètres pour décrire un oxyde particulier, quatre paramètres pour le potentiel second moment,  $A$ ,  $p$ ,  $\beta^0$  et  $q$ , les rayons des sphères de Slater  $R_{eff}(O)$  et  $R_{eff}(C)$  ainsi que l'électronégativité  $\chi_C^0$  et la dureté  $J_C^0$  du cation. C'est très peu par rapport à des modèles concurrents tel COMB [SDK<sup>+</sup>10], qui en comporte plusieurs dizaines. Les paramètres de l'interaction oxygène-oxygène et ceux de l'énergie ionique de l'oxygène sont reportés dans le tableau 3.1.

$O - O$		Paramètres ioniques	
$A_{Buck}$ (eV)	580,44	$\chi_O^0$ (eV)	6,57
$\rho_{Buck}$ (Å)	0,354	$J_O^0$ (eV)	10,22
$C_{Buck}$ (eV)	0,0		

TABLE 3.1: Paramètres du potentiel de Buckingham pour l'interaction oxygène-oxygène et du potentiel ionique de l'oxygène

### 3.6.2 Optimisation des charges

Comme montré dans le paragraphe 3.2, les charges à l'équilibre sont celles qui minimisent l'ensemble des contributions électrostatiques et covalentes de l'énergie totale du système, ce qui revient à égaliser l'électronégativité de chaque ion. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour ce faire et, dans ce travail, nous avons choisi la méthode dite de la fluctuation itérative des charges (IFC) [RSB94, MG06], bien adaptée à la dynamique moléculaire. Elle consiste à impulser une dynamique fictive dans la charge d'un ion proportionnelle à la différence de potentiel électrostatique du site par rapport à la valeur moyenne du potentiel alentour, au même titre que l'accélération d'une particule est proportionnelle à la résultante des forces qui lui sont appliquées. Elle permet de traiter chaque

site indépendamment et offre un gain de temps de calcul non négligeable. Cette méthode repose sur les principes suivants.

En tenant compte de la condition de neutralité électrique, le Lagrangien du système peut s'écrire sous la forme (équation (14) de [MG06]) :

$$\mathcal{L} = \sum_i^N \left( \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} M_Q \dot{Q}_i^2 \right) - U [Q, r] - \lambda \sum_i^N Q_i. \quad (3.92)$$

La dynamique des noyaux et celle des charges sont dissociées et un terme dissipatif, fonction de la vitesse des charges, est ajouté à la dynamique associée aux charges. L'équation d'Euler-Lagrange pour les charges s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{Q}_i} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q_i} - \gamma \dot{Q}_i. \quad (3.93)$$

Nous introduisons la condition de minimisation par l'intermédiaire du multiplicateur de Lagrange, l'égalité des électronégativités,  $\lambda = -\frac{1}{N} \sum_i^N \chi_i$ . Ainsi lors de l'application de l'équation d'Euler-Lagrange (3.93), l'équation du « mouvement » des charges est obtenue :

$$M_Q \ddot{Q}_i = \bar{\chi} - \chi_i - \gamma \dot{Q}_i. \quad (3.94)$$

La charge à l'instant  $t + dt$  se déduit donc de la double intégration en fonction du temps de cette relation (3.94) :

$$Q_i(t + dt) = Q_i(t) + [\bar{\chi}(t) - \chi_i(t)] a - b Q_i(t), \quad (3.95)$$

où  $a = \frac{dt^2}{M_Q}$  et  $b = \gamma dt$ . Le calcul des charges s'effectue de manière auto-cohérente. Nous partons d'une distribution de charges quelconque qui nous permet de calculer les potentiels électroniques de chaque site ainsi que la moyenne dans tout l'oxyde et ainsi de déterminer les charges au pas suivant. Le terme dissipatif force la convergence comme il est montré dans l'article [MG06]. Il est important de remarquer que nous avons affaire ici à une dynamique complètement décorrélée de celle des noyaux dans le cas d'une simulation en dynamique moléculaire. Les paramètres  $M_Q$ ,  $dt$  et  $\gamma$  n'ont donc rien de « physique » et doivent être choisis de telle sorte à optimiser le temps de calcul. L'algorithme de calcul est précisé dans la figure 3.5.

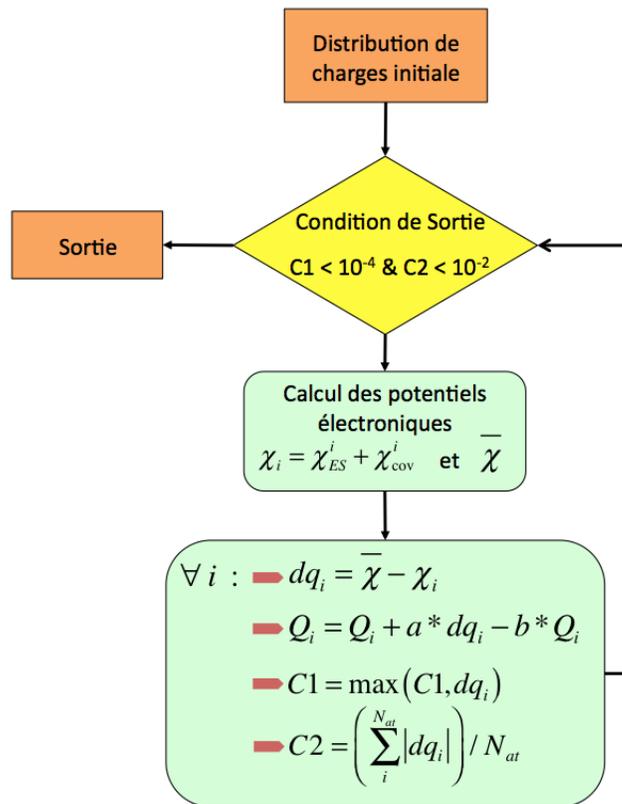


FIGURE 3.5: *Algorithme de calcul des charges selon la méthode de fluctuation itérative des charges (IFC)[MG06]. Dans notre travail, nous avons utilisé comme paramètres de la dynamique :  $a = 3,28 \cdot 10^{-4}$  et  $b = 0,07$ .*

### 3.6.2.1 Cas d'un oxyde binaire simple $C_nO_m$ .

Nous définissons par « simple » un oxyde binaire s'il ne contient que deux sites cristallographiquement différents, un pour les oxygènes et l'autre pour les cations, ce qui signifie que tous les cations (anions) ont le même environnement et donc la même charge. Nous avons deux électronégativités différentes :

$$\begin{aligned} \chi_C &= \chi_C^0 + J_C^0 Q_C + V_C^{Mad} + \beta_C \sqrt{Z_C} \left( \frac{n_0/n - \delta Q_C}{\sqrt{\Delta Q_C}} \right) \\ \chi_O &= \chi_O^0 + J_O^0 Q_O + V_O^{Mad} - \beta_O \sqrt{Z_O} \left( \frac{n_0/m - \delta Q_O}{\sqrt{\Delta Q_O}} \right). \end{aligned} \quad (3.96)$$

Les électronégativités sont composées d'une partie électrostatique que l'on notera  $\chi_{ES}^i = \chi_i^0 + J_i^0 Q_i + V_i^{Mad}$  et d'une partie covalente  $\chi_{cov} = \beta_i \sqrt{Z_C} \left( \frac{n_0/n - \delta Q_i}{\sqrt{\Delta Q_i}} \right)$ . Comme nous l'avons vu en début de chapitre, l'équilibre des charges s'obtient en égalisant les électronégativités entre chaque sites :  $\chi_C = \chi_O$ . La répartition égale de l'énergie covalente entre les cations et les anions, donnée par la relation (3.63), ainsi que la condition de neutralité des charges nous permettent d'écrire l'égalisation de l'électronégativité sous la forme suivante :

$$\chi_{ES}^C - \chi_{ES}^O = -2\beta_O \sqrt{Z_O} \left( \frac{n_0/m - \delta Q_O}{\sqrt{\Delta Q_O}} \right). \quad (3.97)$$

La résolution analytique de l'équation (3.97) revient à trouver les racines du polynôme suivant :

$$\delta Q_O^2 - 2\frac{n_0}{m}\delta Q_O + \left(\frac{n_0}{m}\right)^2 \frac{4\beta_O^2 Z_O}{(\chi_{ES}^C - \chi_{ES}^O)^2 + 4\beta_O^2 Z_O} = 0. \quad (3.98)$$

Ce polynôme a pour inconnue la délocalisation des charges de l'oxygène  $\delta Q_O$  et possède deux racines. La délocalisation  $\delta Q_i$  est comprise entre zéro et le nombre d'états partagés,  $\frac{n_0}{m}$  pour l'oxygène. Nous ne retiendrons que la racine qui remplit ces conditions :

$$\delta Q_O = \frac{n_0}{m} \left( 1 - \frac{|\chi_{ES}^C - \chi_{ES}^O|}{\sqrt{(\chi_{ES}^C - \chi_{ES}^O)^2 + 4\beta_O^2 Z_O}} \right). \quad (3.99)$$

Nous reconnaissons ici une écriture semblable à l'expression (3.57) obtenue par le modèle du réseau alterné. Notons que les niveaux d'énergies  $\epsilon_C$  et  $\epsilon_A$  des orbitales atomiques sont équivalentes aux électronégativités  $\chi_{ES}^C$  et  $\chi_{ES}^O$ . Ainsi le transfert de charges entre les réseaux cations et anions est guidé par le rapport  $\frac{Z_O \beta_O^2}{(\chi_{ES}^C - \chi_{ES}^O)^2}$ .

Le parallèle entre les énergies des orbitales atomiques et la partie électrostatique de l'électronégativité se comprend aisément lorsque l'on regarde cette formulation du point de vue du potentiel chimique électronique. Nous avons vu que ce dernier et l'électronégativité sont égaux à un signe près (cf. relation (3.7)). Ainsi lorsque l'on écrit la partie électrostatique du potentiel chimique électronique, nous constatons qu'elle prend la forme des termes diagonaux de l'hamiltonien en approximation de Hartree :

$$\begin{cases} \mu_e^{ES}(A) = -\chi_A^0 + J_A^0 |Q_A| - V_A^{Mad} \\ \mu_e^{ES}(C) = -\chi_C^0 - J_C^0 Q_C - V_C^{Mad} \end{cases} \quad (3.100)$$

où  $-\chi_i^0$  représente l'énergie de l'orbitale atomique de l'atome neutre ( $\epsilon_i^0$ ), et  $J_i^0$  la répulsion entre les électrons d'une même orbitale ( $U_i$ ).

### 3.6.2.2 Cas des oxydes à coordinence multiple.

Dans les situations hétérogènes, la distribution de charges obtenue pas la méthode IFC consiste à égaliser l'électronégativité de chaque ion,  $\chi_i$ , à la valeur moyenne de l'électronégativité,  $\bar{\chi}$ , pour tout l'oxyde. Nous écrivons donc :

$$\begin{aligned} \chi_{ES}^C + \beta_C \sqrt{Z_C} \left( \frac{n_0/n - \delta Q_C}{\sqrt{\Delta Q_C}} \right) &= \bar{\chi} \\ \chi_{ES}^O - \beta_O \sqrt{Z_O} \left( \frac{n_0/m - \delta Q_O}{\sqrt{\Delta Q_O}} \right) &= \bar{\chi}. \end{aligned} \quad (3.101)$$

A partir des expressions (3.101), nous pouvons appliquer un raisonnement similaire au paragraphe 3.6.2.1 et obtenir pour chaque site un polynôme d'ordre deux dont la variable est la délocalisation de la charge. Ainsi pour le cas d'un site oxygène nous obtenons l'expression suivante :

$$\delta Q_O^2 - 2\frac{n_0}{m}\delta Q_O + \left(\frac{n_0}{m}\right)^2 \frac{\beta_O^2 Z_O}{(\bar{\chi} - \chi_{ES}^O)^2 + \beta_O^2 Z_O} = 0, \quad (3.102)$$

qui admet pour racine la délocalisation de la charge de la forme :

$$\delta Q_O = \frac{n_0}{m} \left( 1 - \frac{|\bar{\chi} - \chi_{ES}^O|}{\sqrt{(\bar{\chi} - \chi_{ES}^O)^2 + \beta_O^2 Z_O}} \right). \quad (3.103)$$

Dans ces conditions, nous obtenons une délocalisation des électrons légèrement différentes de l'expression (3.99). Ainsi, la délocalisation de la charge d'un site oxygène est guidée par le rapport  $\frac{Z_O \beta_O^2}{(\bar{\chi} - \chi_{ES}^O)^2}$  et celle d'un site cationique est guidée par le rapport  $\frac{Z_C \beta_C^2}{(\chi_{ES}^C - \bar{\chi})^2}$ . Comme nous l'avons vu précédemment, la partie électrostatique de l'électronégativité,  $\chi_{ES}^i$ , joue le rôle de l'énergie de l'orbitale atomique du site  $i$  et  $\bar{\chi}$  joue alors le rôle de la moyenne de l'énergie des orbitales voisines. Cette description correspond à l'approximation qui nous a mené à l'expression (3.69). Cependant,  $\bar{\chi}$  est composé des parties électrostatiques et covalentes des électronégativités de chaque site de l'oxyde et s'écarte de la définition de l'énergie de orbitale atomique dans le potentiel SMTB-Q (cf. relation (3.100)). Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, le cas de l'oxyde « simple » se caractérise par une électronégativité moyenne égale à la moyenne des contributions électrostatiques des électronégativités de chaque site :  $\bar{\chi} = \frac{1}{2} (\chi_{ES}^O + \chi_{ES}^C)$ . Cette expression insérée dans la relation (3.103) nous permet de retrouver sur l'expression (3.99).

## 3.7 Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de synthétiser l'état de l'art concernant la description de la liaison dans les oxydes. Nous avons pu constater que la description complète de la liaison iono-covalente est une avancée encore récente. Considérée tout d'abord comme purement ionique, la liaison dans l'oxyde est désormais décrite à partir d'un modèle iono-covalent dont la compréhension s'améliore au fur et à mesure que la description quantique des matériaux évolue.

Les dernières évolutions en matière de potentiel interatomique ont été présentées. En général, la partie covalente est modélisée par un transfert de charges induit par le principe d'égalité des potentiels chimiques électroniques qui est équivalent au principe d'égalité de l'électronégativité. La partie électrostatique des potentiels est décrite selon le schéma de Rappé et Goddard. Les charges sont considérées comme des densités de charges modélisées par des orbitales de Slater et l'énergie ionique est vue comme un développement de Taylor de l'énergie de l'atome neutre pour une variation de sa charge. La distribution des charges est déterminée à partir de ces énergies ( $\chi_{ES}$ ) alors qu'une interaction covalente à N-corps, indépendante de la charge, a été ajoutée afin d'améliorer la description des oxydes.

Le potentiel SMTB-Q retenu dans ce travail couple un terme covalent avec la charge pour une description correcte des polymorphes de l'oxyde. Il utilise le schéma de Rappé et Goddard et le modèle du réseau alterné pour la partie covalente. Tout d'abord développé pour la description d'oxydes tels que TiO<sub>2</sub> ou MgO en simulation Monte-Carlo, le potentiel SMTB-Q a été généralisé dans ce chapitre pour l'application au cas de l'alumine en dynamique moléculaire. Pour cela,

nous avons modifié le formalisme du réseau alterné afin d'obtenir une description de l'énergie covalente pour chaque sous-réseau. Les charge des ions sont déterminées par la méthode des fluctuations itératives des charges (IFC) qui égalise l'électronégativité de chaque ion par rapport à l'électronégativité moyenne pour tout l'oxyde. Pour un oxygène, la délocalisation de sa charge est alors dirigée par le rapport  $\frac{\beta_O^2 Z_O}{(\chi_{ES}^C - \chi_{ES}^O)^2}$  dans dans une structure simple et par la rapport  $\frac{Z_O \beta_O^2}{(\bar{\chi} - \chi_{ES}^O)^2}$  dans les situations hétérogènes, où  $\bar{\chi}$  est l'électronégativité moyenne dans tout l'oxyde.

## Bibliographie

- [AFN99] T. Albaret, F. Finocchi, and C. Noguera. First principles simulations of titanium oxide clusters and surfaces. *Faraday Discuss.*, 114 :285, 1999.
- [Bad91] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its application. *Chem. Rev.*, 91 :893, 1991.
- [Bas87] M. I. Baskes. Application of the embedded-atom method to covalent materials : A semiempirical potential for silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 59(23) :2666, 1987.
- [Bas96] M. I. Baskes. Modified embedded atom method calculations of interfaces. *Sandia Nat. Lab.*, 1996.
- [BH54] M. Born and K. Huang. *Dynamic Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954.
- [BL79] M. Bensoussan and M. Lannoo. Trends in band structure of defect tetrahedral compound semiconductors : oxides and other systems with 4-2 local coordination. *J. Phys.*, 40 :749, 1979.
- [Bra89] D. W. Branner. Relationship between the embedded-atom method and Tersoff potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 63(9) :1022, 1989.
- [CBTL00] J. Creuze, F. Berthier, R. Tétot, and B. Legrand. Intergranular segregation and ordering effect : A mixed monte carlo mean-field approach. *Phys. Rev. B*, 62(4) :2813, 2000.
- [CJMS82] C. R. A. Catlow, R. James, W. C. Mackrodt, and R. F. Stewart. Defect energetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 25(2) :1006, 1982.
- [DB84] M. S. Daw and M.I. Baskes. Embedded-atom method. derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29(12) :6443, 1984.
- [DDL101] A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard III. ReaxFF : A reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, 105 :9396, 2001.
- [DSC<sup>+</sup>11] B. Devine, T.-R. Shan, Y.-T. Cheng, A. J. H. McGaughey, M. Lee, S. R. Philipot, and S. B. Sinnott. Atomic simulation of copper oxidation and Cu/Cu<sub>2</sub>O interface using charge-optimized many-body potentials. *Phys. Rev. B*, 84 :125308, 2011.
- [DWF<sup>+</sup>75] G.J. Dienes, D. O. Welch, C. R. Fischer, R. D. Hatcher, O. Lazareth, and M. Samberg. Shell-model calculation of some point-defect properties in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 11(8) :3060, 1975.

- [EDaI99] d T. Cagin E. Demiralp a and W. A. Goddard III. Morse stretch potential charge equilibrium force-field for ceramics. application to the quartz-stishovite phase transition and to silica glass. *Phys. Rev. Lett.*, 82(8) :1708, 1999.
- [Ewa21] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Physik (Leipzig)*, 64 :253, 1921.
- [GN94a] J. Gionakowski and C. Noguera. Electronic structure of clean insulating oxide surface. I. a numerical approach. *Surf. Sci.*, 319 :68, 1994.
- [GN94b] J. Gionakowski and C. Noguera. Electronic structure of clean insulating oxide surface. II. modification of the ionic-covalent bonding. *Surf. Sci.*, 319 :81, 1994.
- [GR03] J. D. Gale and A. L. Rohi. The general utility lattice program (GULP). *Mol. Simulation*, 29(5) :291–341, 2003.
- [Hal07] A. Hallil. *Simulation de systèmes hétérogènes à base d'oxydes à l'aide de modèles atomiques empiriques à charges variables. Application à TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>*. Physico-chimie des matériaux, Université Paris-Sud XI, Décembre 2007.
- [HALT11] A. Hallil, E. Amzallag, S. Landron, and R. Tétot. Properties of rutile TiO<sub>2</sub> surfaces from a tight-binding variable charge model. comparison with ab initio calculations. *Surf. Sci.*, 605 :738, 2011.
- [HTB<sup>+</sup>06] A. Hallil, R. Tétot, F. Berthier, I. Brems, and J. Creuze. Use of a variable-charge interatomic potential for atomistic simulations of bulk, oxygen vacancies, and surfaces of rutile TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 73 :165406, 2006.
- [JMCL89] J. P. Julien, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann. Tight-binding electronic structure of high Tc superconductors. *J. Phys. France*, 50 :2683, 1989.
- [JMW06] S. Jahn, P. A. Madden, and M. Wilson. Transferable interaction model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 74 :024112, 2006.
- [LT12] I. Lazic and B. J. Thijsse. An improved molecular dynamics potential for the Al – O system. *Comput. Mater. Sci.*, 53 :483, 2012.
- [MA91] M. Matsui and M. Akaogi. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO<sub>2</sub>. *Mol. Simulation*, 6(4-6) :239, 1991.
- [Mar13] E. Maras. Communication privée. Communication privée, 2013.
- [MG06] Y. Ma and S. H. Garofalini. Iterative fluctuation charge model : A new variable charge molecular dynamics method. *J. Chem. Phys.*, 124 :234102, 2006.
- [MGG85] W. J. Mortier, K. Van Genechten, and J. Gasteiger. Electronegativity equalization. application and parametrization. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(829), 1985.

- [MGS86] W. J. Mortier, S. K. Gosh, and S. Shankar. Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(15) :4315, 1986.
- [MN93] S. Moukouri and C. Noguera. The mixed ionocovalent bonding in small insulating clusters. *Z. Phys. D*, 27 :79, 1993.
- [Mul55] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO – MO molecular wave function. *J. Chem. Phys.*, 23(10) :1833, 1955.
- [Nal12] K. Nalepka. Efficient approach to metal/metal oxide interfaces within variable charge model. *Eur. Phys. J. B*, 85 :45, 2012.
- [Nog95] C. Noguera. *Physique et chimie des surfaces d’oxydes*. ed. Eyrolles/CEA, Saclay, 1995.
- [NPCF02] C. Noguera, A. Pojani, P. Casek, and F. Finocchi. Electron redistribution in low-dimensional oxide structure. *Surf. Sci.*, 507-510 :245, 2002.
- [PDLP78] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke. Electronegativity : The density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.*, 68 :3801, 1978.
- [Per08] A. Perron. *Apport de la dynamique moléculaire et de techniques expérimentales à une échelle locale pour l’étude de surfaces d’aluminium déformées et/ou oxydées*. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, 2008.
- [RG91] Anthony K. Rappé and William A. Goddard. Charge equilibration for molecular dynamic simulation. *J. Phys. Chem.*, 95 :3358–3363, 1991.
- [RGL89] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Phil. Mag. A*, 59(2) :321, 1989.
- [RSB94] S. W. Rick, S. J. Stuart, and J. Berne. Dynamical fluctuating charge force fields : Application to liquid water. *J. Chem. Phys.*, 101 :6141, 1994.
- [SDK<sup>+</sup>10] T.-R. Shan, B. D. Devine, T. W. Kemper, S. B. Sinnott, and S. R. Philipot. Charge-optimized many-body potential for the hafnium/hafnium oxide system. *Phys. Rev. B*, 81 :125328, 2010.
- [SG00] V. Swamy and J. D. Gale. Transferable variable-charge interatomic potential for atomic simulation of titanium oxides. *Phys. Rev. B*, 62(9) :5406, 2000.
- [SGD01] V. Swamy, J. D. Gale, and L. S. Dubrovinsky. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO<sub>2</sub> polymorphs. *J. Phys. Chem. Solids*, 62 :887–895, 2001.
- [SM94a] F. H. Streitz and J. W. Mintmire. Charge transfert and bonding in metallic oxides. *J. Adhesion Science and Technology*, 8 :853–864, 1994.

- [SM94b] F. H. Streitz and J. W. Mintmire. Electrostatic potentials for metal-oxide surfaces and interfaces. *Phys. Rev. B*, 50 :11996, 1994.
- [SMGH02] V. Swamy, J. Muscat, J. D. Gale, and N. M. Harrison. Simulation of low index rutile surface with a transferable variable-charges Ti – O interatomic potential and comparison with ab initio results. *Surf. Sci.*, 504 :115, 2002.
- [SSD93] H. Schober, D. Strauch, and B. Dorner. Lattice dynamics of sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). *Z. Phys. B*, 92 :273, 1993.
- [THCB08] R. Tétot, A. Hallil, J. Creuze, and I. Brems. Tight-binding variable-charge model for insulating oxides : Application to  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  polymorphs. *EPL*, 83 :40001, 2008.
- [Tos64] P. Tosi. Cohesion of ionic solids in the born model. *Solid State Phys.*, 16 :1, 1964.
- [TSLA13] R. Tétot, N. Salles, S. Landron, and E. Amzallag.  $\text{SrTiO}_3$  (001) surface and strained thin films. atomic simulations using a tight-binding variable-charge model. *Surf. Sci.*, 616 :19, 2013.
- [WKPE99] D. Wolf, P. Koblinski, S. R. Philipot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise  $r^{-1}$  summation. *J. Chem. Phys.*, 110(17) :8254–8282, 1999.
- [Wol92] D. Wolf. Reconstruction of NaCl surface from a dipolar solution to the madelung problem. *Phys. Rev. Lett.*, 68(22) :3315, 1992.
- [Yas96] A. Yasukawa. Using an extended tersoff interatomic potential to analyze the static-fatigue strenght of  $\text{SiO}_2$  under atmospheric influence. *JSME inter. J. Ser. A*, 39(3) :313, 1996.
- [YSP07] J. Yu, S. B. Sinnott, and S. R. Philipot. Charge optimized many-body potential for Si/ $\text{SiO}_2$  system. *Phys. Rev. B*, 75 :085311, 2007.
- [ZCDI04] Q. Zhang, T. Cagin, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard III. Adhesion and nonwetting-wetting transition in Al/ $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  interface. *Phys. Rev. B*, 69 :045423, 2004.
- [ZWFN04] X. W. Zhou, H. N G. Wadley, J.-S. Fihol, and M. N. Neurock. Modified charge transfert-embedded atom method potential for metal/metal oxide systems. *Phys. Rev. B*, 69 :035402, 2004.

# Chapitre 4

## Simulation Monte Carlo des différents polymorphes de l'alumine

Dans ce chapitre nous allons mettre en oeuvre la modélisation des polymorphes de l'alumine à l'aide du modèle SMTB-Q. Nous analyserons les différentes contributions de l'énergie de cohésion ainsi que le transfert de charges entre l'oxygène et l'aluminium pour chaque phase. Après avoir détaillé la procédure et les outils utilisés pour optimiser les paramètres du modèle, nous commencerons par la description du volume, des surfaces et des lacunes dans la phase  $\alpha$  puis ensuite nous traiterons les autres polymorphes  $\kappa$ ,  $\gamma$  et  $\theta$  de l'alumine.

### 4.1 Mise en oeuvre de la modélisation

#### 4.1.1 Détermination des paramètres du modèle

De façon classique, la procédure d'optimisation des paramètres du modèle SMTB-Q consiste à minimiser une fonction des grandeurs physico-chimiques, mécaniques, ... caractéristiques de la structure à modéliser, par rapport à ces paramètres. La fonction se présente sous la forme suivante :

$$f(x_1, \dots, x_N) = \sum_i^N \left( \frac{x_i - x_i^{ref}}{\delta x_i} \right) \quad (4.1)$$

Les constantes  $x_i^{ref}$  et  $\delta x_i$  représentent respectivement les grandeurs de référence expérimentales ou calculées *ab initio* et leurs incertitudes estimées. La variable  $x_i$  correspond à la grandeur calculée. Plus l'incertitude est petite, plus la propriété  $x_i$  aura un poids important dans l'optimisation des paramètres du potentiel.

La minimisation de la fonction  $f$  est effectuée avec l'algorithme du SIMPLEX qui offre l'avantage de converger assez rapidement même lorsque l'on se situe loin du minimum, et ne nécessite pas le calcul des dérivées de la fonction. Pour ce faire, nous utilisons la librairie MINUIT développée au CERN [JR75]. Pour chaque jeu de paramètres, la structure est relaxée par rapport aux paramètres

de maille et aux éventuels paramètres internes, ce qui revient à minimiser l'énergie de cohésion par rapport à ceux-ci. Dans le même temps, les charges sont calculées par la procédure QEq présentée dans le chapitre 2. La structure est considérée comme complètement relaxée quand les paramètres de maille et l'énergie de cohésion sont stables à  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  près respectivement. Les propriétés élastiques (module de compressibilité et constantes élastiques éventuellement) sont ensuite calculées. Les grandeurs que l'on cherche à reproduire pour l'alumine  $\alpha$  sont les paramètres de maille et interne, l'énergie de cohésion et le module de compressibilité, dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 4.1. A souligner que l'on peut ajouter, si on le souhaite, d'autres grandeurs à ajuster dans la fonction  $f$ , comme la charge par exemple.

	Grandeurs de référence	$\delta x_i$ Incertitudes
$a$ (Å)	4,7538	0,05
$c/a$	2,73	0,001
$z_{Al}$	0,3506	0,01
$x_O$	0,30609	0,01
$E_{coh}$ (eV/ $Al_2O_3$ )	-31,95	0,01
$B_m$ (GPa)	267	10

TABLE 4.1: Grandeurs de référence de l'alumine- $\alpha$  et leurs incertitudes pour l'optimisation des paramètres du modèle SMTB-Q.

Une fois les paramètres du potentiel obtenus, ceux-ci sont introduits dans un code Monte Carlo permettant des études en température et en pression et le calcul des relaxations atomiques autour d'un défaut (surface, lacune).

### 4.1.2 Relaxation Monte Carlo

L'algorithme Monte Carlo (MC) que nous utilisons est celui de Métropolis [MRRT53] dans l'ensemble  $NPT$ . Cet algorithme génère une marche aléatoire dans l'espace des phases entre les différents états du système suivant une distribution de probabilité permettant d'atteindre le minimum d'énergie libre. La probabilité de passer d'un état  $i$  à un état  $j$  est :

$$a_{ij} = \min [1, \exp(-\beta \Delta E_{ij})], \quad (4.2)$$

où  $\Delta E_{ij}$  est la variation d'énergie entre l'état  $i$  et l'état  $j$ ,  $\beta = (RT)^{-1}$ , avec  $R$  la constante des gaz parfait et  $T$  la température du système en Kelvin. Pour une relaxation complète en volume, nous considérons, d'une part, le mouvement de chaque atome indépendamment et, d'autre part, la relaxation globale de la boîte de simulation. Pour un atome donné, le déplacement s'effectue par tirage aléatoire d'un nombre  $\xi_m$  compris entre 0 et 1 pour chacune des trois directions de l'espace, et la position finale sera déterminée selon :

$$\begin{cases} x_j = x_i + (2\xi_x - 1)\delta r_{max} \\ y_j = y_i + (2\xi_y - 1)\delta r_{max} \\ z_j = z_i + (2\xi_z - 1)\delta r_{max} \end{cases}, \quad (4.3)$$

où  $\delta r_{max}$  est le déplacement maximum permis pour l'atome dans une direction. Ce paramètre est choisi de manière à ce que le taux d'acceptation des mouvements atomiques soit proche de 50%. Pour ce faire,  $\delta r_{max}$  est réajusté à chaque macro-pas, constitué chacun d'une centaine de pas MC, chaque pas correspondant à la visite de tous les atomes de la boîte. La variation de volume de la boîte par une homothétie est effectuée suivant la même méthode. La variation maximale  $\delta V_{max}$  est réévaluée à chaque macro-pas et est choisie afin d'obtenir un taux d'acceptation proche de 50%. A chaque variation de volume correspond une variation d'énergie  $\Delta E_{ij}$  :

$$\Delta E_{ij} = -NRT \ln \left( \frac{V_i}{V_j} \right) + \Delta E_V + P\Delta V$$

où  $V_{i(j)}$  est le volume du système dans chacun des états  $i$  et  $j$ ,  $\Delta E_V$  est le changement d'énergie interne lié au changement de volume  $\Delta V$  et  $P$  la pression totale extérieure.

### 4.1.3 L'analyse des voisins communs

La méthode de l'analyse des voisins communs (CNA) [TBR07] permet de nous renseigner sur la structure locale autour d'un atome. La structure locale peut être identifiée par le nombre de premiers voisins communs à deux atomes, eux mêmes premiers voisins. Par cette méthode, la structure locale se caractérise par un code à trois chiffres ( $ijk$ ) portant chacun une caractéristique de l'environnement d'une paire d'atomes premiers voisins :

- $i$  indique le nombre de voisins communs entre les deux atomes de la paire
- $j$  désigne le nombre de liaisons entre ces voisins communs
- $k$  compte le nombre de liaisons consécutives entre les voisins communs

Ainsi, pour chaque paire d'atomes premiers voisins, nous obtenons un triplet ( $ijk$ ). La structure se caractérise par un ou plusieurs triplets et la statistique de ces triplets autour d'un atome caractérise sa structure locale comme nous pouvons le voir dans le tableau 4.2.

Code CNA	hcp	hcp double	cfc
(422)	50%	25%	0.0%
(421)	50%	75%	100%

TABLE 4.2: Code CNA pour les différentes structures rencontrées dans les polymorphes de l'alumine. La structure hexagonale compacte simple (hcp) est présente dans l'alumine- $\alpha$ , la structure hexagonale compacte double (hcp double) caractérise l'alumine- $\kappa$ , et on trouve la structure cubique à faces centrées (cfc) dans les aluminés- $\gamma$  et - $\theta$ .

## 4.2 L'alumine $\alpha$

*Les paramètres du modèle sont optimisés pour l'alumine  $\alpha$  et serviront, sans autre ajustement supplémentaire, pour l'étude des autres polymorphes.* Rappelons qu'il s'agit des paramètres ioniques de l'aluminium, des rayons des orbitales de Slater de l'aluminium et de

l'oxygène et des paramètres du potentiel second moment de l'interaction aluminium-oxygène. Dans un souci de transférabilité, les paramètres ioniques de l'oxygène et de l'interaction oxygène-oxygène ne sont pas optimisés et restent identiques à ceux utilisés pour modéliser d'autres oxydes [TSLA13]. L'ensemble des paramètres est présenté dans le tableau 4.3.

<i>Al</i>		<i>O</i>	<i>Al – O</i>		<i>O – O</i>	
Paramètres ioniques			(paramètres Second-Moment)		(paramètre Buckingham)	
$\chi^0$ (eV)	1,19009	6,57	$A$ (eV)	0,18176	$A_{Buck}$ (eV)	580,44
$J^0$ (eV)	11,1903	10,22	$p$	8,80041	$\rho_{Buck}$ (Å)	0,354
Rayons de Slater			$\xi^0$ (eV)	0,26044	$C_{Buck}$ (eV.Å <sup>-6</sup> )	0,0
$R_{eff}$ (Å)	0,56619	0,529	$q$	1,58851		
			$r_0$ (Å)	1,91		

TABLE 4.3: Paramètres du modèle SMTB-Q pour *Al*, *O*, *Al-O* et *O-O*.

### 4.2.1 Les propriétés structurales

Les propriétés de volume obtenues lors de l'ajustement avec ces paramètres sont présentées dans le tableau 4.4. Elles sont dans l'ensemble en accord avec les valeurs expérimentales. Les paramètres de maille et les paramètres internes sont reproduit avec une erreur d'environ 1%, avec un bon accord du rapport  $c/a$ . Dans ces conditions, nous obtenons les deux distances premiers voisins :  $d_{AlO}^1 = 1,94$  Å et  $d_{AlO}^2 = 2,03$  Å, avec une distance moyenne de  $\langle d_{AlO} \rangle = 1,98$  Å. Ces distances sont légèrement surévaluées par rapport au mesures expérimentales ( $d_{AlO}^1 = 1,86$  Å et  $d_{AlO}^2 = 1,96$  Å). L'énergie de cohésion est approchée à moins de 1% et le facteur de compressibilité est obtenu à un peu moins de 7% , ce qui est tout à fait acceptable. Les valeurs des constantes élastiques, non ajustées, sont plus disparates et sont obtenues avec un écart de 30% maximum pour la constante  $C_{11}$  , excepté pour la constante  $C_{14}$ . La grande dispersion des valeurs calculées pour les constantes élastiques est due au fait que le potentiel ne tient compte que de la variation radiale de l'énergie de saut entre les ions oxygène et aluminium et ignore les variations angulaires. L'interaction à courte portée est donc isotrope ce qui n'est pas totalement vrai pour les interactions entre orbitales. Cette caractéristique est mise en évidence par Tersoff dans son potentiel pour les matériaux covalents [Ter88]. Au vu du motif de l'alumine- $\alpha$ , la plupart des déformations influencent de manière importante les angles entre les liaisons. C'est sans doute la raison de la mauvaise valeur obtenue pour la constantes  $C_{14}$ . Une modification du modèle en ce sens, en introduisant des composantes angulaires, sera effectuée dans un futur proche.

	Expt.	SMTBQ - opt.	
$a$ (Å)	4,7538	4,8007	(0,98%)
$c$ (Å)	12,9782	13,1106	(1,02%)
$z_{Al}$	0,3521	0,3553	(0,91%)
$x_O$	0,3061	0,3093	(1,05%)
$c/a$	2,73	2,731	(0,04%)
$E_{coh}$ (eV)	-31,95	-31,988	(-0,12%)
$ Q_O $	-	1,74	
$Bm$ (GPa)	265	283	(6,8%)
$C_{11}$ (GPa)	497	607	(22,1%)
$C_{12}$ (GPa)	164	134	(-18,3%)
$C_{13}$ (GPa)	111	145	(30,6%)
$C_{33}$ (GPa)	498	486	(-2,4%)
$C_{44}$ (GPa)	147	164	(11,6%)
$C_{14}$ (GPa)	-24	181	(854%)

TABLE 4.4: Propriétés de volume de l'alumine- $\alpha$  expérimentales et calculées par optimisation avec l'algorithme du SIMPLEX.

Les valeurs présentées dans le tableau 4.5 sont obtenues après une relaxation MC à 2K. Elles sont très légèrement différentes des précédentes. Les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  sont inférieurs et se rapprochent des valeurs expérimentales avec une contraction plus importante pour le paramètre  $c$  ce qui diminue le rapport  $c/a$ . L'énergie de cohésion diminue de 0,0017 eV, ce qui est négligeable. Les distances entre premiers voisins diminuent :  $d_{AlO}^1 = 2.01$  Å et  $d_{AlO}^2 = 1.85$  Å, ce qui conduit à une distance moyenne de  $\langle d_{AlO} \rangle = 1.93$  Å.

	Expt.	SMTBQ - opt.	
$a$ (Å)	4,7538	4,7924	(0,81%)
$c$ (Å)	12,9782	13,064	(0,66%)
$c/a$	2,73	2,726	(0,15%)
$E_{coh}$ (eV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-31,95	-32,005	(-0,17%)
$ Q_O $	-	1,74	
$\alpha_a$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	7,39 <sup>a</sup>	5,4	(27%)
$\alpha_c$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	8,26 <sup>a</sup>	8,79	(6,1%)

<sup>a</sup> : [KTI08]

TABLE 4.5: Propriétés de volume de l'alumine- $\alpha$  obtenues par relaxation Monte Carlo à 2 K.

Ces faibles écarts sont dus aux degrés de liberté supplémentaires laissés aux déplacements atomiques lors de la relaxation MC. Au cours de l'optimisation des paramètres du modèle, les atomes

de la maille sont déplacés selon les paramètres internes de l'ion oxygène  $(x_O, 0, 1/4)$  et de l'ion aluminium  $(0, 0, z_{Al})$ , donc dans une seule direction, ce qui rajoute une contrainte non présente lors de la relaxation MC. Les coefficients de dilatation thermique selon les deux directions ont été calculées. Elles sont corrélées aux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$ . Ces dernières nous indiquent la forme du potentiel selon les directions  $a$  et  $c$  et, ainsi, le bon accord obtenu pour la constante  $C_{33}$  est compatible avec le bon coefficient de dilatation  $\alpha_c$  calculé, alors que la forte valeur de la constante  $C_{11}$  contraint les déplacements atomiques dans cette direction et conduit à sous-estimer le coefficient de dilatation  $\alpha_a$ .

La fonction de distribution radiale présentée sur la figure 4.1 nous permet de voir en détail l'effet de la relaxation sur l'environnement atomique. D'une manière générale, la distance entre les ions augmente comme les paramètres de maille. Le pic des premiers voisins, constitué d'ions de nature opposée à l'ion d'origine, distant de  $d_{AlO}^1$  et  $d_{AlO}^2$  s'élargit et se scinde en deux pics dont l'un est confondu avec le pic de la structure expérimentale et l'autre s'éloigne comme nous l'avons indiqué précédemment. Dans la distribution radiale autour de l'ion oxygène, le pic commençant à une distance de  $0.25\text{ nm}$  est constitué des premiers voisins oxygène.

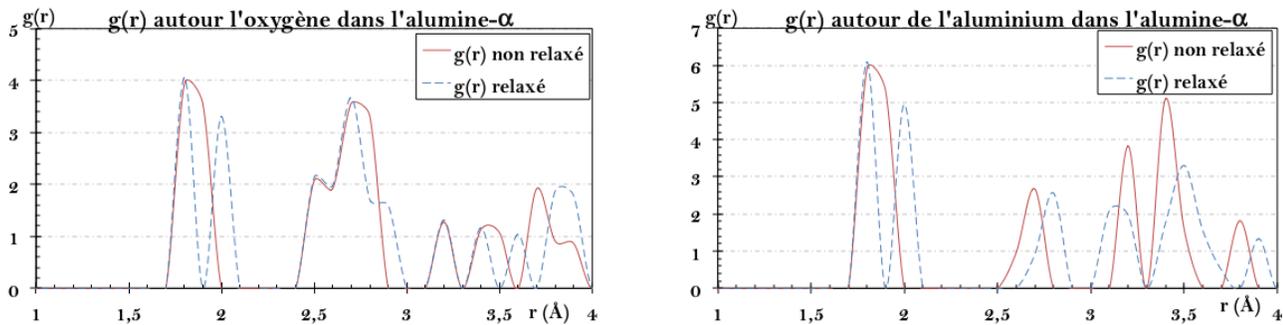


FIGURE 4.1: Fonctions de distributions radiales  $g(r)$  dans l'alumine- $\alpha$  autour d'un atome d'oxygène et d'aluminium. La courbe en trait plein rouge représente la structure issue des paramètres expérimentaux indiqués dans le tableau 4.4. La courbe en tirets bleus représente la structure après relaxation, dont les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau 4.5.

Nous avons vérifié par l'analyse des premiers voisins communs (CNA) la structure du sous-réseau oxygène. Le tableau 4.6 présente les résultats de cette analyse pour un rayon de coupure  $r_{CNA} = 3.3\text{ \AA}$ , comparé avec le code (CNA) de la structure hexagonal compact simple. Nous obtenons la bonne signature grâce à un rayon de coupure qui permet de tenir compte de l'ensemble du premier pic oxygène.

Code CNA	hexagonal	$\alpha - Al_2O_3$
(422)	50%	50%
(421)	50%	50%

TABLE 4.6: Analyse des premiers voisins sur le sous réseau oxygène.

## 4.2.2 Les propriétés énergétiques

Nous allons ici analyser les diverses composantes de l'énergie de cohésion, ainsi que les diverses composantes de l'électronégativité (dérivée de l'énergie par rapport à la charge).

Nous avons choisi, tout au long de ce qui va suivre, de décomposer l'énergie de cohésion en sa contribution électrostatique  $E_{ES}$ , regroupant l'énergie ionique et l'énergie coulombienne, l'énergie de liaison  $Al-O$ , partie attractive (covalence) et partie répulsive incluses, sous le terme  $E_{SM}$  ( $SM$  pour Second-Moment), et enfin l'énergie répulsive concernant le sous réseau oxygène,  $E_{OO}$ . Ces diverses contributions sont regroupées dans le tableau 4.7a. Il apparaît que la cohésion de l'oxyde est due en grande partie à l'énergie électrostatique (la partie attractive du second moment,  $E_{cov}$  est d'environ  $-10,5 eV$ ), ce qui est cohérent avec le caractère très ionique de  $Al_2O_3$  possédant un grand gap.

L'électronégativité  $\chi_i$  de chaque type d'ion possède deux contributions, l'une électrostatique  $\chi_{ES}^i = \partial E_{ES} / \partial Q_i$  et l'autre covalente  $\chi_{cov}^i = \partial E_{SM} / \partial Q_i$ , qui sont reportées dans le tableau 4.7b.  $\chi$  est l'électronégativité moyenne dans l'alumine- $\alpha$ . Elles est égale à la moyenne des parties électrostatiques, les parties covalentes étant égales, au signe près.

Energies (eV/ $Al_2O_3$ )	
$E_{coh}$	-32,005
$E_{OO}$	4,912
$E_{SM}$	-6,352
$E_{ES}$	-30,565

(a)

Electronégativités (eV)	
$\chi_{ES}^O$	8,444
$\chi_{cov}^O$	-3,161
$\chi_{ES}^{Al}$	2,121
$\chi_{cov}^{Al}$	3,162
$\chi$	5,283

(b)

TABLE 4.7: (a) Décomposition de l'énergie de cohésion de l'alumine- $\alpha$  selon trois contributions. (b) Détail des contributions électrostatiques et covalentes de l'électronégativité de l'oxygène et de l'aluminium, avec l'électronégativité moyenne dans l'alumine- $\alpha$

On peut caractériser l'ionicité d'un composé à l'aide du coefficient de Phillips,  $f_p$ , dont la définition est basée sur des mesures spectroscopiques [CS83] :

$$f_p = \frac{E_c^2}{(E_c^2 + E_h^2)}. \quad (4.4)$$

La quantité  $E_g = \sqrt{(E_c^2 + E_h^2)}$ , nommé gap par Phillips, peut être assimilée à l'expression  $\sqrt{(\epsilon_C - \epsilon_A)^2 + 4Z_i\beta_i^2}$  de notre modèle (voir chapitre 3).  $E_h^2$  est la contribution covalente,  $4\beta_i^2 Z_i$ , et  $E_c^2$  est la contribution ionique, qui vient de la différence d'électronégativité entre les ions et que l'on peut assimilé à  $(\epsilon_C - \epsilon_A)^2$ . Il en découle que l'on peut faire le parallèle entre l'énergie de l'orbitale atomique et la partie électrostatique de électronégativité d'un ion, selon :

$$\epsilon_O = -\chi_{ES}^O \text{ et } \epsilon_{Al} = -\chi_{ES}^{Al}. \quad (4.5)$$

$f_p$  tend vers 1 pour un composé purement ionique et vers 0 pour un composé purement covalent. Soulignons que le gap, tel que défini par Phillips, n'est pas égal à la largeur de la bande interdite, écart entre les limites des bandes de valence et de conduction, mais est supérieur et représente l'écart entre les centres de gravité des bandes. En utilisant l'expression (3.57), nous pouvons exprimer  $f_p$  en fonction du transfert de charges sur l'oxygène :

$$\sqrt{f_p} = 1 - \frac{m}{n_0} \delta Q_O. \quad (4.6)$$

Les valeurs des différentes grandeurs énergétiques, définies ci-dessus ainsi que  $f_p$  sont reportées dans le tableau 4.8.

$ E_c $	6,323 eV
$E_h$	3,06 eV
$E_g$	7,025 eV
$f_p$	0,81

TABLE 4.8: Contributions énergétiques de la ionicité selon Phillips.

La figure 4.2 schématise le diagramme d'énergie de l'alumine  $\alpha$ . Il rappelle la représentation de la densité d'états dans le cadre du modèle du réseau alterné (figure 3.3). Dans ce formalisme, l'origine de l'échelle des énergies se situait à la moyenne des énergies des orbitales atomiques. Ici les grandeurs énergétiques ne sont pas renormalisées, mais le comportement est le même à une constante près.

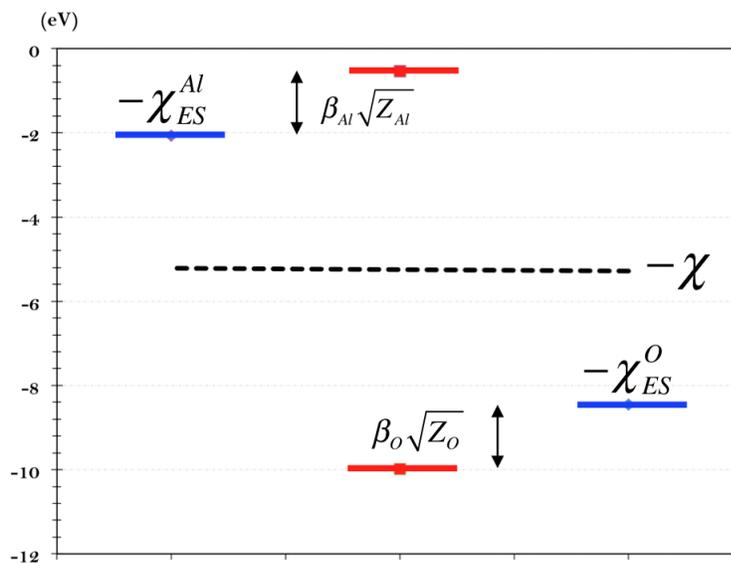


FIGURE 4.2: Diagramme d'énergie de l'alumine  $\alpha$ . En rouge, le centre de gravité de la bande de valence (en bas) et de la bande conduction (en haut). En bleu, les niveaux atomiques de l'oxygène (à gauche) et de l'aluminium (à droite). La droite horizontale en pointillés représente le niveau de Fermi.

### 4.2.3 Les lacunes

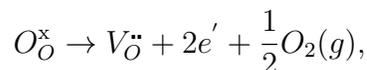
Nous avons calculé les énergies de formation, ainsi que la géométrie et les transferts de charges d'une lacune d'oxygène et d'une lacune d'aluminium dans l'alumine- $\alpha$ . Ces calculs sont effectués en Monte Carlo à 2 K, c'est à dire que la boîte de simulation est complètement relaxée. Nous pourrions en outre confondre enthalpie et énergie. En absence de données expérimentales, nos résultats seront comparés, quand c'est possible, avec des calculs *ab initio*.

#### Energies de formation

Rappelons que pour ces calculs, nous prenons comme référence l'oxygène atomique dans le vide, d'énergie nulle.

1. **L'énergie de formation d'une lacune d'oxygène** est, dans ces conditions, la différence d'énergie de cohésion de la boîte de simulation contenant le défaut et de la boîte parfaite avec le même nombre de molécules  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $E_f^{SM}(V_O) = E_{coh}^D(N) - E_{coh}^P(N)$  (*SM* pour Second-Moment), qui est très voisine de  $4 \text{ eV}$ .

Différents calculs *ab initio* [CLI04, JEBJ04, CGI04, CLI05, HFFF09, LGDW13] fournissent une valeur moyenne d'énergie voisine de  $8,8 \text{ eV}$  pour le processus :



avec les deux électrons redistribués dans toute la boîte de simulation. Cette énergie n'est pas directement comparable avec  $E_f^{SM}(V_O)$ , car on doit lui ajouter  $1/2 D_{O_2}$ , valeur comprise entre  $2,2$  et  $2,6 \text{ eV}$  selon les estimations. On obtient alors  $E_f^{Ab}(V_O) \simeq 12 \text{ eV}$ . Il y a donc un écart important,  $8 \text{ eV}$ , soit un facteur 3, entre notre valeur et la valeur *ab initio*. Plusieurs raisons peuvent être invoquées, sans toutefois permettre de conclure. La première concerne la définition que l'on fait d'une lacune neutre. Dans un composé à grand gap, la lacune d'oxygène neutre est ce qu'on appelle un centre F, où les électrons sont piégés dans le site de la lacune, tandis que, dans notre modèle, ils sont localisés sur les cations voisins. Il est difficile de quantifier cet effet. En tout état de cause, nous sommes conscients du fait que l'état actuel de développement de notre modèle ne permet pas d'obtenir des énergies de défauts très précises. C'est d'autant plus vrai pour les défauts chargés. Un travail est actuellement en cours pour améliorer le modèle dans ce sens. Toutefois, la comparaison des énergies de différents défauts afin d'établir une hiérarchie est fiable. Soulignons quand même que les calculs *ab initio* donnent eux aussi des résultats assez dispersés, de plusieurs  $\text{eV}$  selon les auteurs, en fonction des méthodes utilisées, de la taille des super cellules et du nombre de couches atomiques relaxées autour du défaut.

2. **L'énergie de formation d'une lacune d'aluminium** est, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (§ 3.3), la différence entre l'énergie de cohésion de la boîte de simulation avec le défaut et celle d'une boîte parfaite contenant une molécule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de moins, le tout ramené à une seule

lacune, soit :  $E_f^{SM}(V_{Al}) = E_{coh}^D(N) - E_{coh}^P(N) + 1/2E_{coh}(Al_2O_3) \simeq 34 eV$ . On peut déjà conclure que la lacune d'aluminium est très instable par rapport à la lacune d'oxygène dans l'alumine et qu'elle a en réalité très peu de chance de se former dans le solide. Les calculs *ab initio* donnent une énergie moyenne d'environ  $16 eV$  pour le processus suivant :



Nous obtenons donc, avec notre référence :

$$E_f^{Ab}(V_{Al}) = (E_{coh}^D(N) - E_{coh}^P(N)) - E_{coh}(Al) + 1/2E_{coh}(Al_2O_3) \simeq 29 eV.$$

La différence entre les deux calculs est ici réduite à 17%, ce qui est tout à fait acceptable. Le modèle *SMTB-Q*, dans sa version actuelle, sous-estime donc l'énergie de formation de la lacune d'oxygène et surestime celle de la lacune d'aluminium.

### Relaxations atomiques

De manière générale, on note un important réarrangement atomique autour des lacunes, comme montré sur la figure 4.3, qui présente la fonction de distribution radiale autour de chaque lacune et autour des ions oxygène et aluminium. On constate qu'autour de la lacune d'oxygène les deux pics premiers voisins se conservent alors qu'il n'y en a plus qu'un autour de la lacune d'aluminium, et les seconds voisins se rapprochent.

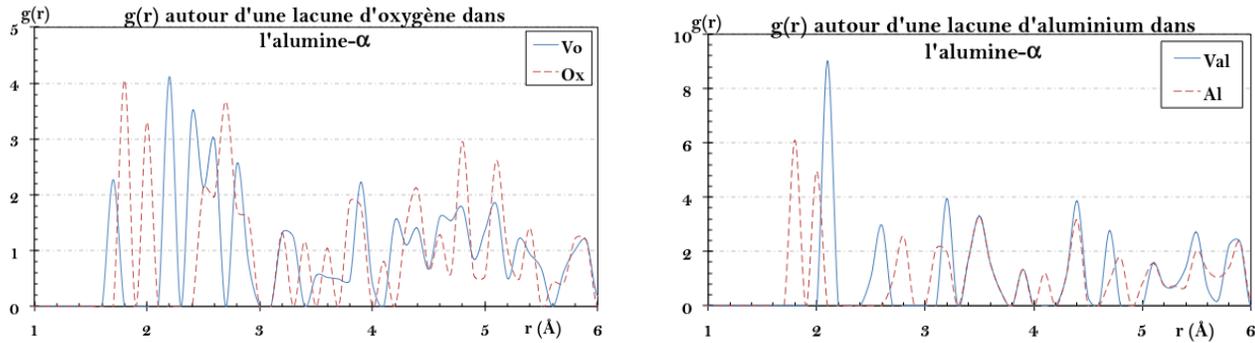


FIGURE 4.3:  $g(r)$  autour d'une lacune d'oxygène (à gauche) et autour d'une lacune d'aluminium (à droite).

Le détail des déplacements atomiques sont reportés dans le tableau 4.9 et comparés avec les déplacements issus de calculs *ab initio* [CGI04]. Ceux-ci nous montrent qu'autour de la lacune d'oxygène, l'aluminium premier voisin, relaxe vers l'extérieur jusqu'à se trouver au même niveau que le second groupe aluminium ( $\sim 2,2\text{\AA}$ ). L'aluminium second voisin présente une relaxation vers l'intérieur de  $-5,2\%$ . Cette dernière observation est conforme au calcul *ab initio* qui présente une relaxation vers l'intérieur des deux aluminiums premiers voisins de la lacune. Malgré cela, les tendances sont plutôt en accord avec les calculs *ab initio*, hormis le fait que les ordres de grandeur sont beaucoup plus élevés avec le potentiel *SMTB-Q*. Les relaxations autour de la lacune d'aluminium sont en revanche en assez bon accord avec les résultats *ab initio*.

		<i>SMTB - Q</i>		<i>Ab initio</i> <sup>a</sup>				<i>SMTB - Q</i>		<i>Ab initio</i> <sup>a</sup>	
Nat.	<i>O</i> (Å)	<i>V<sub>O</sub></i> (Å)	%	%	Nat.	<i>Al</i> (Å)	<i>V<sub>Al</sub></i> (Å)	%	%		
<i>Al</i>	1,852	2,218	19,76	-5,4	<i>O</i>	1,850	2,142	15,80	7,3		
<i>Al</i>	1,853	1,757	-5,19	-5,4	<i>O</i>	1,852	2,147	15,93	7,3		
<i>Al</i>	2,016	2,251	11,64	0,9	<i>O</i>	1,853	2,144	15,74	7,3		
<i>Al</i>	2,020	2,274	12,59	0,9	<i>O</i>	2,023	2,193	8,44	8,1		
<i>O</i>	2,542	2,432	-4,34	-0,6	<i>O</i>	2,021	2,192	8,48	8,1		
<i>O</i>	2,543	2,448	-3,74	-0,6	<i>O</i>	2,019	2,193	8,62	8,1		
<i>O</i>	2,636	2,483	-5,80	-0,1	<i>Al</i>	2,775	2,558	-7,82	-3,7		
<i>O</i>	2,638	2,622	-0,61	-0,1	<i>Al</i>	2,840	2,641	-6,99	-3,6		
<i>O</i>	2,747	2,511	-8,59	-0,5	<i>Al</i>	2,841	2,642	-7,01	-3,6		
<i>O</i>	2,746	2,634	-4,09	-0,5	<i>Al</i>	2,842	2,642	-7,02	-3,6		
<i>O</i>	2,745	2,657	-3,21	-0,1	<i>Al</i>	3,194	3,203	0,31	-0,2		
<i>O</i>	2,747	2,585	-5,91	-0,1	<i>Al</i>	3,193	3,204	0,33	-0,2		
<i>O</i>	2,900	2,881	-0,65	0,0	<i>Al</i>	3,195	3,207	0,38	-0,2		
<i>O</i>	2,902	2,811	-3,13	0,0	<i>O</i>	3,239	3,240	0,03	0,0		
<i>O</i>	2,903	2,923	0,69	-0,3	<i>O</i>	3,239	3,241	0,08	0,0		
<i>O</i>	2,903	2,813	-3,10	-0,3	<i>O</i>	3,240	3,241	0,03	0,0		

<sup>a</sup> : [CGI04]

TABLE 4.9: Réarrangements atomiques autour d'une lacune d'oxygène (à gauche) et autour d'une lacune d'aluminium (à droite).

### Distribution de charges

Sur la figure 4.4, sont représentées les diagrammes d'énergies autour d'une lacune d'oxygène (figure du haut) et d'une lacune d'aluminium (figure du bas). On peut y observer les perturbations sur les niveaux atomiques et sur le centre de gravité des LDOS de valence (partie basse des figures) et de conduction (partie haute des figures). Il y est présenté également les charges des atomes voisins ainsi que leurs niveaux atomiques. La lacune est localisée à l'origine de l'axe des abscisses (0,0 Å). Les symboles sont les mêmes que ceux de la figure 4.2. Les perturbations sont très localisées et ne touchent que les deux premières couches voisines de la lacune, si l'on excepte quelques effets plus lointains sur les atomes à environ 4 Å, que nous n'avons pas analysés en détail. Dans tous les cas, les variations du centre de gravité de l'énergie des bandes et des niveaux atomiques sont parallèles. Or, la différence entre les deux représente l'énergie covalente  $\beta_i\sqrt{Z_i}$  (figure 4.2) qui, de ce fait, demeure constante. Il s'ensuit que la diminution de la coordinence ( $Z_i$ ) des voisins de la lacune est compensée par les relaxations atomiques qui ont pour effet d'augmenter le recouvrement  $\beta_i$ . En conséquence, le transfert de charge revêt un caractère purement électrostatique.

La lacune d'oxygène perturbe les niveaux atomiques (orbitales) des ions aluminium et ceux de la bandes de conduction. En effet, la lacune provoque l'augmentation du potentiel coulombien

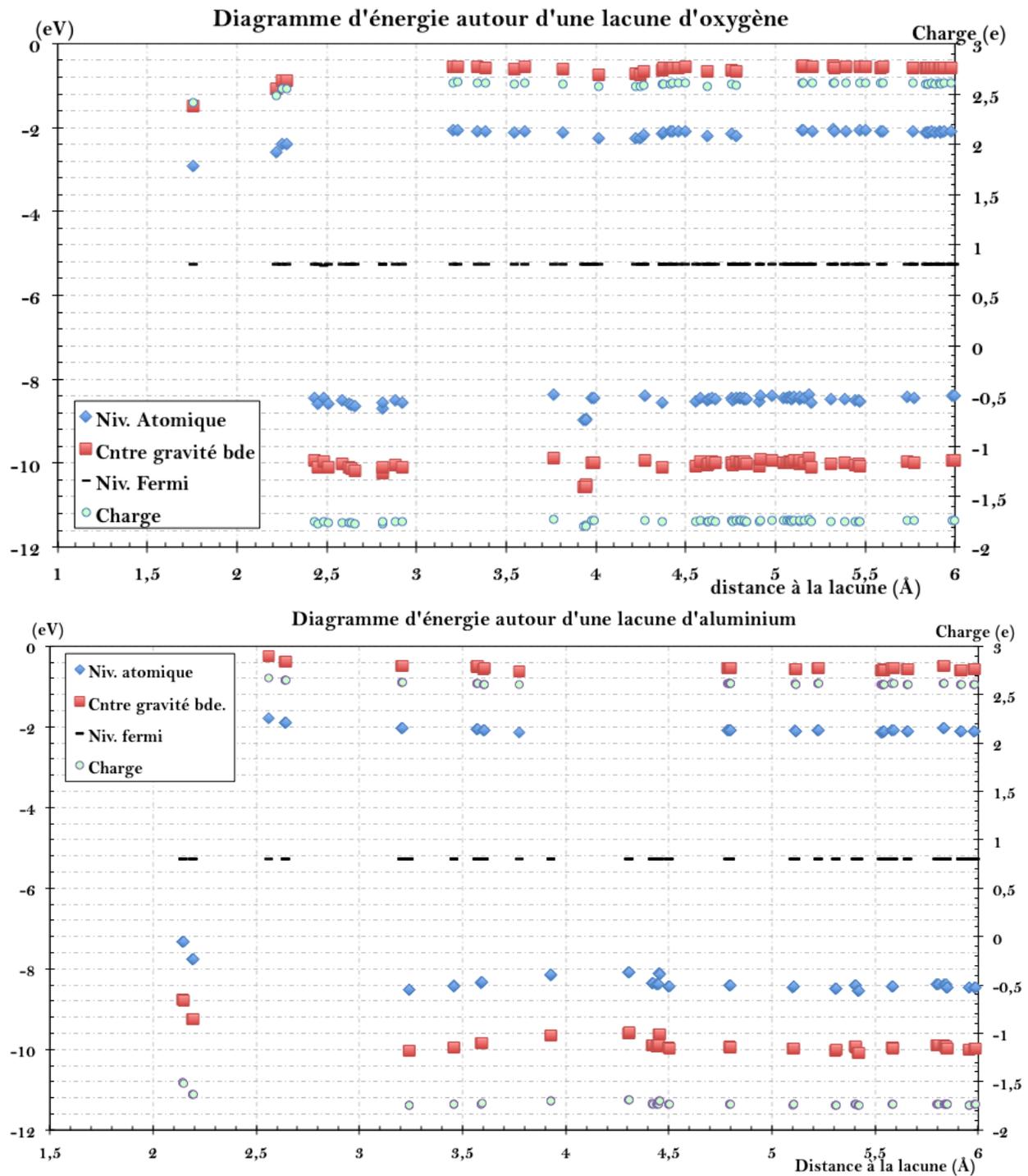


FIGURE 4.4: Diagramme d'énergie autour de la lacune d'oxygène (en haut), et autour de la lacune d'aluminium (en bas). Suivant les mêmes règles qui nous ont permis de tracer le diagramme d'énergie de l'alumine- $\alpha$  massif, les losanges bleus représente le niveau des orbitales atomiques, les carrés rouges la position des centres de gravité des bandes de valence et de conduction, et les traits noirs le niveau de Fermi. Les charges sont indiquées par les ronds verts, suivant l'échelle positionnée à droite du diagramme.

(potentiel de Madelung) des aluminiums au voisinage de la lacune. Le potentiel de Madelung étant plus faible, le niveau atomique devient plus proche du niveau de Fermi. Les charges des aluminiums voisins suivent les variations de leurs orbitales atomiques, plus l'orbitale se rapproche du niveau de Fermi plus la délocalisation des électrons augmente sur celle-ci. C'est le comportement inverse pour les oxygènes, dont les orbitales sont situées en dessous du niveau de Fermi. Plus elles s'en éloignent plus les électrons restent localisés.

Dans le cas de la lacune d'aluminium, c'est la bande de valence qui est perturbée. Les niveaux des orbitales augmentent en raison d'une diminution du potentiel de Madelung ainsi que de la probabilité de présence des électrons sur les oxygènes voisins. La bande de conduction est, elle aussi, légèrement perturbée avec une augmentation des charges des aluminiums premiers voisins.

#### 4.2.4 Les surfaces (0001) et ( $1\bar{1}02$ )

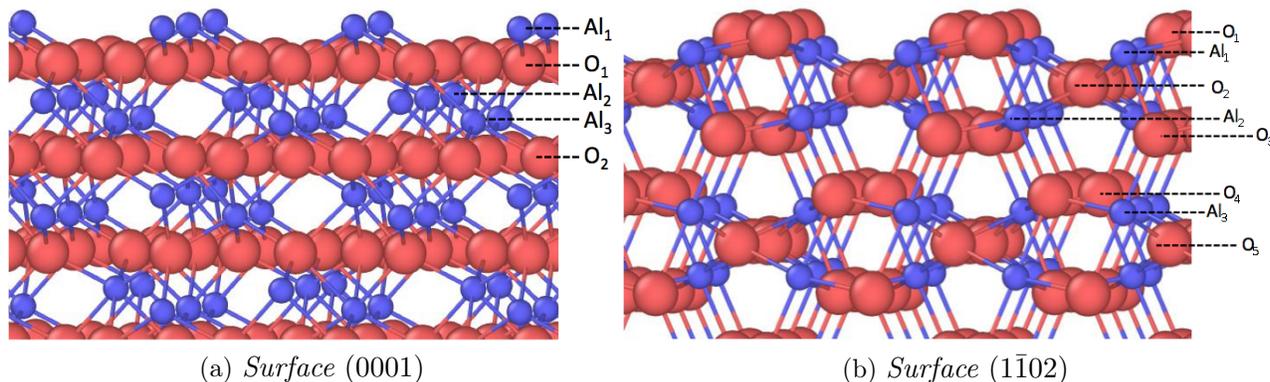


FIGURE 4.5: Surfaces (0001) et ( $1\bar{1}02$ ). Les petites sphères bleues représentent les ions aluminium et les grosses sphères rouges les ions oxygène.

Nous avons étudié les surfaces (0001) et ( $1\bar{1}02$ ), les plus stables, présentées sur la figure 4.5. La surface (0001) à trois terminaisons possibles, par un aluminium (1), deux aluminiums (2) ou par un oxygène (3). Ces trois terminaisons n'ont pas les mêmes propriétés ni les mêmes énergies. Les terminaisons (2) et (3) sont polaires et moins stables que la terminaison (1) [KURO10]. Cette dernière, présentée sur la figure 4.5a se termine donc par des ions aluminiums  $Al_1$  qui ont trois premiers voisins oxygènes  $O_1$ . Ces oxygènes ont perdu un voisin aluminium et leurs coordinences passe de quatre dans le volume, à trois en surface. Les ions appartenant aux plans inférieurs conservent la coordinnence du volume. Pour étudier la surface ( $1\bar{1}02$ ) nous avons utilisé la structure proposée par Trainor *et al.* [TEJ<sup>+</sup>02], représentée sur la figure 4.5b. Elle se termine par des ions  $O_1$  de coordinnence trois avec les ions des plans  $Al_1$  et  $Al_2$ . Les ions  $Al_1$  perdent un voisin oxygène et leur coordinnence passe à cinq. Les ions des plans inférieurs conservent une coordinnence six identique au volume.

L'énergie de formation d'une surface est calculée selon l'expression (2.11). Dans le cadre de notre modèle, les nombres d'états hybridés par ion de chaque type,  $n_{0/m}$  et  $n_{0/n}$ , entrent dans le calcul

de l'énergie covalente (équation (3.66)). Ces nombres doivent, en toute rigueur, être modifiés en surface. Afin d'analyser l'impact de ces paramètres, nous calculerons les énergies, les relaxations atomiques et les distributions de charges avec et sans modification de ceux-ci.

Le tableau ci-dessous récapitule les principaux résultats obtenus pour les (0001) et ( $1\bar{1}02$ ) qui seront présentés dans les deux sections suivantes.

	$E_{(0001)} (J.m^{-3})$	$E_{(1\bar{1}02)} (J.m^{-3})$
Exp. <sup>a</sup> ( <i>relative</i> )	1,0	1,05
Exp. <sup>b</sup> ( <i>relative</i> )	1,0	0,85
Ab initio <sup>c</sup>	1,65 - 1,98	1,76 - 2,04
<i>SMTB - Q</i>		
Sans changement d'hybridation	1,89 (1,0)	1,68 (0,89)
Avec changement d'hybridation	2,05 (1,0)	1,83 (0,89)
<sup>a</sup> : [CK97] ; <sup>b</sup> : [KG02] ; <sup>c</sup> : [MG95, MP04, SSM06, KUO10]		

TABLE 4.10: *Energies de formation des surfaces (0001) et ( $1\bar{1}02$ ). Les énergies relatives sont mises entre parenthèses.*

#### 4.2.4.1 La surface (0001)

Les atomes d'aluminium de surface ont une hybridation  $sp^2$  au lieu de  $sp^3$  en volume, avec une liaison pendante pointant dans la direction  $\langle 0001 \rangle$  [KUO10, GEL92]. Techniquement, pour prendre en compte cet effet nous diminuons de 1 le nombre d'états hybridés,  $n_0/n$ , de l'aluminium qui passe de 4 à 3. Les effets de la prise en compte de cette liaison pendante sur l'énergie de surface et sur les relaxations atomiques sont reportés dans les tableaux 4.10 et 4.11 respectivement.

	Expt. <sup>a</sup>	Ab initio <sup>b</sup>	SMTB-Q	
			Sans liaisons pendantes ( $n_0/n = 4$ )	Avec liaisons pendantes ( $n_0/n = 3$ )
$Al_1-O_1$	-51%	[-62%; -87.1%]	-73%	-72%
$O_1-Al_2$	15%	[-1.5%; 13.9%]	-7%	-5%
$Al_2-Al_3$	-30%	[-27%; -54%]	-39%	-39%
$Al_3-O_2$	19%	[19.9%, 26%]	15%	15%

<sup>a</sup> : [Ren98] ; <sup>b</sup> : [WSH00]

TABLE 4.11: *Relaxations interplanaires à la surface (0001) obtenue en MC à 2 K.*

Nous constatons que la prise en compte du changement d'hybridation a pour conséquence une faible augmentation de 8% de l'énergie de surface et est sans effet sur les relaxations atomiques. Les énergies calculées sont en bon accord avec les calculs *ab initio*. Les relaxations atomiques sont cohérentes avec les valeurs expérimentales, à l'exception de la relaxation entre les plan  $O_1$  et  $Al_2$  qui varie dans le sens contraire. D'une manière générale, les relaxations obtenues sont plus proches des calculs théoriques que des valeurs expérimentales, celles-ci variant beaucoup d'une approche à une autre [WSH00]. L'écart important entre les distances inter-plans  $Al_1-O_1$  n'est toujours pas comprise.

	$Al_1$	$O_1$	$Al_2$	$Al_3$	$O_2$	$Al_4$	$Al_5$	$O_3$
HF+LYP	-0,0076	-0,059	-0,026	0,024	0,042	-0,01	0,004	-0,018
GGA	-0,048	-0,056	0,001	0,012	0,056	0,013	0,017	-0,03
LDA	-0,065	-0,082	-0,026	-0,011	0,054	-0,006	0,0	-0,02
SMTBQ	-0,113	-0,002	0,019	0,03	0,008	0,001	-0,028	-0,009
SMTBQ(*)	-0,075	-0,01	0,018	0,028	0,007	0,002	-0,031	-0,011

TABLE 4.12: Différence de charges (en  $e$ ) à la surface avec (\*) et sans prise en compte des liaisons pendantes.

La prise en compte de la liaison pendante agit sur la distribution des charges en surface. Le tableau 4.12 présente la différence de charges en surface par rapport à celle du volume. Elles sont comparées avec les résultats provenant de différentes approches théoriques. Les charges oscillent, avec une diminution sur les deux premiers plans de surface suivie d'une augmentation sur les quatre suivants, puis encore un déficit sur les deux derniers. Cette distribution se rapproche des tendances obtenues avec une fonctionnelle de type *GGA*.

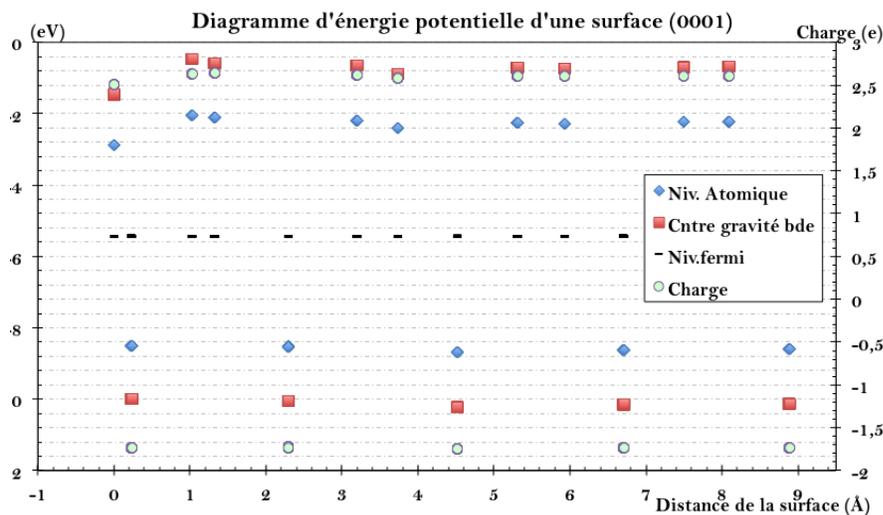


FIGURE 4.6: Structure de bandes à la surface (0001) sans changement d'hybridation.

L'origine de cette oscillation se comprend aisément lorsque l'on regarde le diagramme d'énergie à la surface (figure 4.6). Nous voyons que la perturbation créée par la surface influence principalement la bande de conduction. La relaxation atomique compense la perte de coordinence en surface par une augmentation de l'intégrale de saut. Ainsi la bande de conduction suit les niveaux atomiques. On constate alors que la redistribution des charges en surface suit le potentiel électrostatique.

Le changement d'hybridation à la surface ne modifie presque pas les relaxations atomiques présentées dans le tableau 4.11 mais diminue la covalence à la surface comme on peut le voir dans le tableau 4.12. La charge de l'aluminium  $Al_1$  s'écarte moins de celle en volume quand on prend en compte le changement d'hybridation. Ce comportement peut s'interpréter comme une baisse de la mobilité électronique en surface en raison de la diminution de l'hybridation qui s'oppose au réarrangement des charges.

4.2.4.2 La surface ( $1\bar{1}02$ )

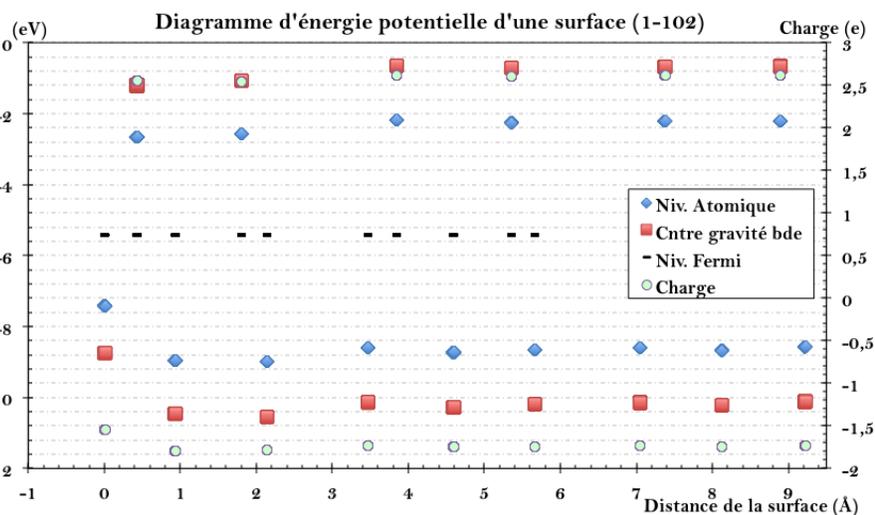
Sur cette surface, les ions  $O_1$  et  $Al_1$  perdent un proche voisin. La structure électronique en surface présente des états de surface inoccupés de caractère covalent [KURO10]. L'oxygène partage ses orbitales  $p$  avec ses trois premiers voisins aluminium. Ces derniers ont un voisin de moins que dans le volume et donc une plus forte probabilité de s'hybrider avec l'oxygène de surface. Nous supposons donc que, localement, le nombre d'états hybridés de l'oxygène de surface change en fonction de la coordinnence et devient  $n^0/m = 2.4$  au lieu de  $n^0/m = 2.6$  dans le volume. L'énergie de surface avec et sans changement d'hybridation est reportée dans le tableau 4.10 et les relaxations associées sont présentées dans le tableau 4.13.

	Expt. <sup>a</sup>	Ab initio <sup>b</sup>	SMTB-Q	
			$n^0/m = 2.6$	$n^0/m = 2.4$
$O_1-Al_2$	-91%	17%	18%	18%
$Al_2-O_2$	64%	-28%	-28%	-28%
$O_2-Al_3$	-40%	9%	21%	21%
$Al_3-O_3$	-9%	29%	-4%	-1%
$O_3-O_4$	1%	-5%	-1%	-1%
$O_4-Al_3$	-6%	12%	7%	7%
$Al_3-O_4$	13%	0%	4%	4%

<sup>a</sup> : [TEJ<sup>+</sup>02]; <sup>b</sup> : [MITC10]

TABLE 4.13: Relaxation des plans atomiques à la surface ( $1\bar{1}02$ ) obtenue en MC à 2 K.

Les énergies de surface calculées sont en bon accord avec les énergies théoriques. La prise en compte de la variation du paramètre  $n^0/m$  augmente l'énergie de surface de 0.15 eV. Les relaxations atomiques ne sont pas modifiées et sont en accord avec les calculs *ab initio* à l'exception de la relaxation entre le plan  $Al_3$  et  $O_3$  qui va à l'inverse de ces derniers, mais dans le sens des valeurs expérimentales. Nous constatons un grand désaccord entre les résultats expérimentaux et théoriques.

FIGURE 4.7: Structure de bandes à la surface ( $1\bar{1}02$ ) sans changement d'hybridation

Nous observons sur la figure 4.7 que la perturbation due à la surface influence principalement la bande de valence. La variation de cette dernière est guidée par les niveaux atomiques avec une forte participation de l'intégrale de saut pour l'oxygène de surface qui a tendance à sortir de la surface et ne compense donc pas l'effet de la perte de coordinence sur l'intégrale de saut. On constate aussi une diminution linéaire de la bande de conduction au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface.

	$O_1$	$Al_1$	$O_2$	$Al_2$	$O_3$	$O_4$	$Al_3$	$O_5$
SMTB-Q	0,193	-0,02	-0,05	-0,02	-0,038	0,004	0,008	-0,011
SMTB-Q(*)	0,16	-0,049	-0,045	-0,065	-0,03	0,008	0,007	-0,01

TABLE 4.14: *Différence de charges (en e) à la surface (1 $\bar{1}$ 02) avec (\*) et sans liaisons pendantes.*

Comme pour la surface (0001), les configurations atomiques avec et sans changement d'hybridation sont identiques. Lors du changement d'hybridation en surface, nous constatons que la charge de l'oxygène  $O_1$  augmente alors que celles des couches  $Al_1$ ,  $O_2$  et  $Al_2$  diminuent (tableau 4.14). Ainsi la liaison covalente diminue pour la première couche alors qu'elle augmente entre les trois autres couches. La diminution du nombre d'états hybridés en surface diminue le transfert de charges à la surface ce qui est compensée par un renforcement la liaison covalente des couches inférieures.

En conclusion, la description des deux surfaces par le modèle SMTB-Q est assez cohérente avec les calculs théoriques. Les énergies de surface sont très proches, mais la stabilité relative est inversée. Il faut noter qu'une étude expérimentale présente la même hiérarchie que la notre avec une énergie relative comparable [KG02]. Pour les deux orientations de surface, la prise en compte du changement d'hybridation des niveaux atomiques en surface diminue la mobilité des électrons. Ceci entraîne une diminution du transfert de charges qui peut se comprendre par une augmentation des écarts entre les niveaux des orbitales atomiques. Ces phénomènes sont à l'origine de l'augmentation des énergies de surfaces.

### 4.3 Les alumines de transition

Phase	$\alpha - Al_2O_3$			$\kappa - Al_2O_3$		
	Expt.	SMTB-Q		Expt.	SMTB-Q	
$a$ (Å)	4,7538	4,7924	(0,81%)	4,8437	4,8421	(-0,03%)
$b$ (Å)				8,33	8,341	(0,13%)
$c$ (Å)	12,9782	13,064	(0,66%)	8,9547	9,06	(1,18%)
$\beta$ (radian)	-	-		-	-	
$E_{coh}$ (eV/ $Al_2O_3$ )	-31,95	-32,005	(0,17%)	-	-32,002	0,003 eV

Phase	$\theta - Al_2O_3$			$\gamma - Al_2O_3$		
	Expt.	SMTB-Q		Expt.	SMTB-Q	
$a$ (Å)	11,85	11,599	(-2,12%)	5,587	5,589	(0,04%)
$b$ (Å)	2,904	2,969	(2,24%)	8,41	8,399	(-0,13%)
$c$ (Å)	5,622	5,666	(0,78%)	8,06	8,11	(0,62%)
$\beta$ (radian)	1,8116	1,809	(-0,14%)	1,5808	1,5801	(-0,04%)
$E_{coh}$ (eV/ $Al_2O_3$ )	-	-31,955	0,05 eV	-	-31,71	0,295 eV

TABLE 4.15: Paramètres de maille et énergies de cohésion des alumines de transition après relaxation en Monte Carlo à 2 K.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les alumines de transition ont des structures cristallines assez différentes de la phase  $\alpha$ . Dans le tableau 4.15 sont répertoriés les paramètres de maille et les énergies de cohésion de chaque polymorphe après une relaxation en Monte Carlo à 2 K. Rappelons que ces résultats sont obtenus avec les paramètres du modèle SMTB-Q identiques à ceux utilisés pour l'alumine  $\alpha$ , sans aucun ajustement supplémentaire. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Les paramètres de maille des alumines- $\kappa$  et  $-\gamma$  sont obtenus avec un écart maximum d'environ 1% et ceux de l'alumine- $\theta$  avec un écart d'environ 2%.

Phases	SMTB-Q relaxé(eV)	<i>Abinitio</i> <sup>a</sup> (eV)
$\alpha - Al_2O_3$	0,0	0,0
$\kappa - Al_2O_3$	0,003	0,21
$\theta - Al_2O_3$	0,05	0,25
$\gamma - Al_2O_3$	0,295	0,37

<sup>a</sup> : [LCL+07]

TABLE 4.16: Stabilité relative entre les polymorphes de l'alumine. L'alumine- $\alpha$  est prise comme référence.

Les énergies de cohésion de chaque phase montrent une différence très faible entre les phases  $\alpha$ ,  $\kappa$  et  $\theta$ , la phases  $\alpha$  étant la plus stable, comme il se doit. Les stabilités relatives entre les phases, calculées par le modèle, sont indiquées dans le tableau 4.16 et comparées avec une étude théorique

[LCL<sup>+</sup>07]. La hiérarchie obtenue  $\alpha > \kappa > \theta > \gamma$  est en accord avec l'étude théorique même si les ordres de grandeur obtenus sont plus faibles.

### 4.3.1 Propriétés structurales des alumines de transition

Chaque structure a été étudiée en détail grâce à la fonction de distribution radiale autour de chaque site inéquivalent avant et après relaxation. Les fonctions de distribution radiale autour des aluminiums de chaque alumine de transition sont présentées sur les figures 4.8, 4.9 et 4.10. Dans l'ensemble, l'environnement spécifique de chaque site cristallographique oxygène et aluminium est bien conservé par le potentiel. Les pics premiers voisins restent situés à la même distance avec une tendance à homogénéiser les distances interatomiques pour les aluminiums de coordination quatre. Pour les aluminiums présents dans les sites octaédriques, les premiers voisins ont tendance à se scinder en deux groupes comme pour l'alumine- $\alpha$ . On remarque aussi des distances interatomiques plus faibles pour les coordinences plus basses, quatre pour les aluminiums et trois pour les oxygènes, ceci pour compenser la perte d'un voisin et augmenter le recouvrement orbitalaire. Ainsi comme nous le montrerons plus tard, le paramètre  $\beta\sqrt{Z}$  se trouve être comparable pour chaque ion.

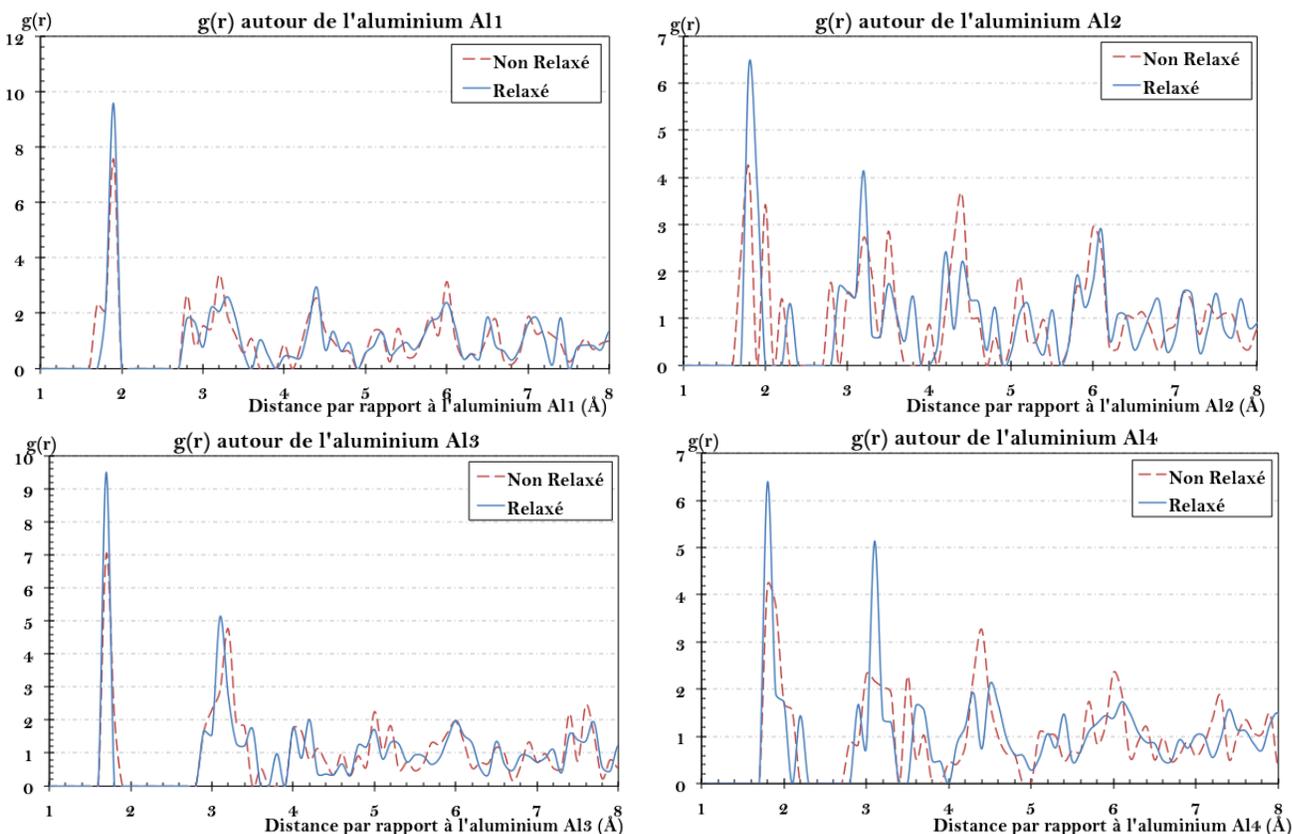


FIGURE 4.8: Fonctions de distribution radiale autour des sites cristallographiques aluminium inéquivalents de l'alumine- $\kappa$  obtenues en MC à 2K. Les aluminiums  $Al_1$ ,  $Al_2$  et  $Al_4$  ont une coordination de 6 et l' $Al_3$  de 4.

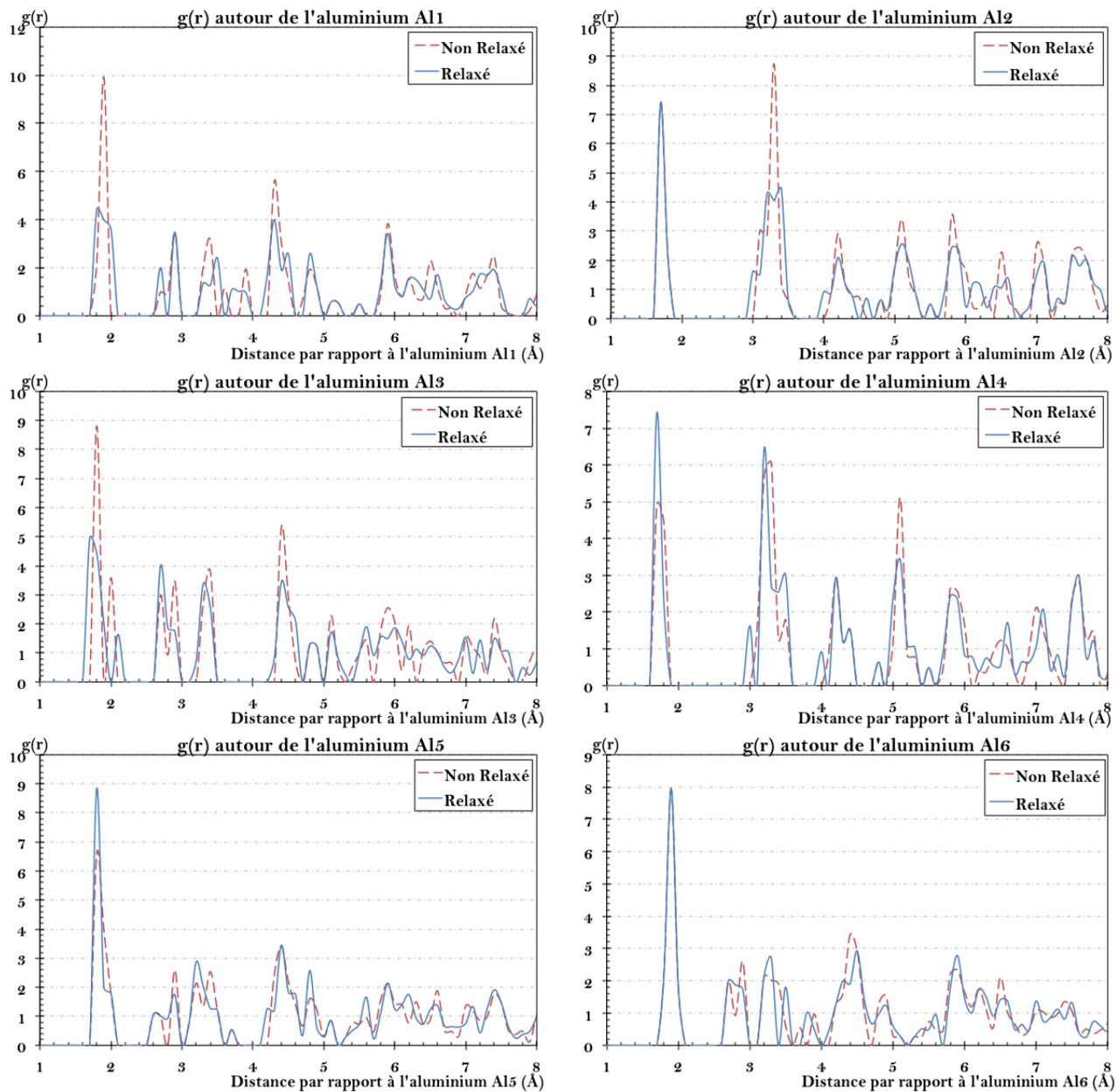


FIGURE 4.9: Fonctions de distribution radiale autour des sites cristallographiques aluminium inéquivalents de l'alumine- $\gamma$  obtenues en MC à 2 K. Les aluminiums Al<sub>1</sub>, Al<sub>3</sub>, Al<sub>5</sub> et Al<sub>6</sub> ont une coordinence de 6 et les aluminiums Al<sub>2</sub> et Al<sub>4</sub> ont une coordinence de 4.

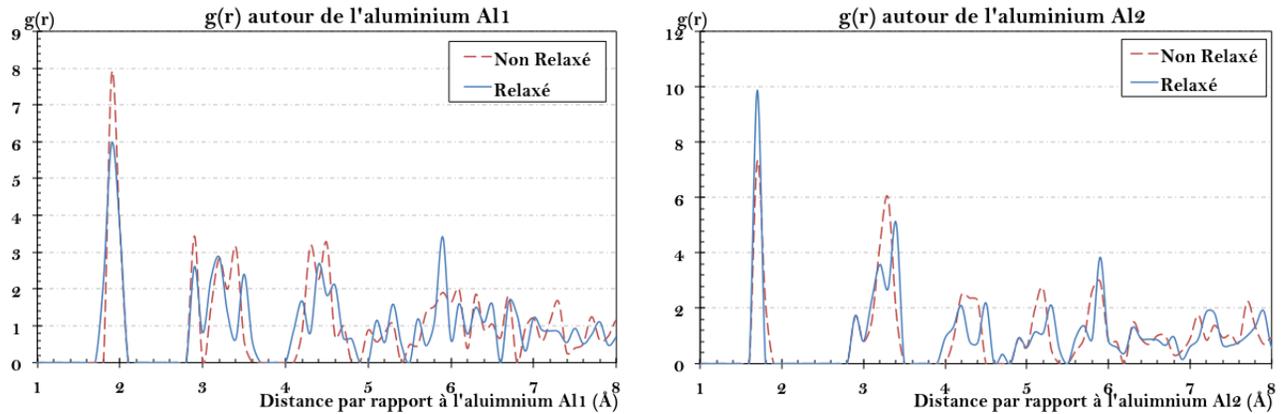


FIGURE 4.10: Fonctions de distribution radiale autour des sites cristallographiques aluminium inéquivalents de l'alumine- $\theta$  obtenues en MC à 2K. L'aluminium  $Al_1$  a une coordination de 6 et l' $Al_2$  une coordination de 4.

Les structures des sous-réseaux oxygène ont été analysées par la méthode *CNA* (tableau 4.17 à comparer avec le tableau 4.2) qui montre que les structures originales sont bien conservées : la structure cfc pour les alumine- $\theta$  et  $-\gamma$ , défini par le code CNA (421) et la structure hcp double pour l'alumine- $\kappa$ , dont la signature est  $1/4$  (422) et  $3/4$  (421).

Code CNA	$\theta$ - $Al_2O_3$	$\kappa$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$
(422)	0.0%	25.0%	0.0%
(421)	100.0%	75.0%	100.0%

TABLE 4.17: Analyse *CNA* des structures des sous-réseaux oxygène des alumines de transition avec un rayon de coupure de  $3.6 \text{ \AA}$

Nous obtenons donc une description satisfaisante des structures des différents polymorphes malgré l'isotropie de l'interaction covalente dans le modèle SMTB-Q. Cette particularité se ressent sur la structure de l'alumine- $\theta$  dont les paramètres de maille  $a$  et  $b$  s'éloignent de plus de 2% des valeurs expérimentales. Ceci peut être associé à la part importante d'aluminium dans les sites tétraédriques par rapport aux sites octaédriques.

### 4.3.2 Propriétés énergétiques des alumines de transition

( $eV/Al_2O_3$ )	$\alpha$ - $Al_2O_3$	$\kappa$ - $Al_2O_3$	$\theta$ - $Al_2O_3$	$\gamma$ - $Al_2O_3$
$E_{ES}$	-30,565	-30,651	-30,7647	-30,2204
$E_{OO}$	4,912	4,329	3,9583	4,2924
$E_{SM}$	-6,352	-5,68	-5,1513	-5,7816
$E_{coh}$	-32,005	-32,002	-31,9577	-31,7096

TABLE 4.18: Composantes de l'énergie de cohésion des polymorphes de l'alumine.

Dans le tableau 4.18 sont reportées les différentes contributions de l'énergie de cohésion des différents polymorphes :  $E_{ES}$ , l'énergie électrostatique (ionique plus coulombienne),  $E_{SM}$ , l'énergie second moment (covalence plus répulsion  $Al-O$ ), et  $E_{OO}$ , l'énergie répulsive  $O-O$ . Cette dernière composante ne dépend que des distances interatomiques et montre la compacité de la structure du sous-réseau oxygène. La densité de ce sous-réseau ne suit pas la densité totale des polymorphes, qui dans notre cas suit la même hiérarchie que celle de la stabilité entre les phases. Le coût énergétique de l'agencement des oxygènes suit la hiérarchie suivante :  $\alpha > \kappa > \gamma > \theta$ . Les structures hexagonales compactes, simple et double, qui caractérisent respectivement les alumine- $\alpha$  et - $\kappa$ , les plus stables, pénalisent plus la stabilité de l'édifice que les structures cubiques à faces centrées des aluminés- $\theta$  et - $\gamma$ . L'inversion de hiérarchie résulte de l'optimisation des énergies électrostatique et covalente par le positionnement des ions aluminiums dans la structure oxygène. Pour les phases dont les structures sont bien connues, c'est à dire les aluminés- $\alpha$ , - $\kappa$  et - $\theta$ , la diminution de l'énergie électrostatique suit l'élévation de la compacité de la structure oxygène. Le cas de l'alumine- $\gamma$ , dont l'énergie de la structure oxygène se situe entre l'alumine- $\kappa$  et  $\theta$ , a une densité totale inférieure à toutes les autres aluminés, ce qui montre l'importance de l'agencement entre les ions oxygènes et aluminiums.

	Site Al	Voisin Al	Site Octaédrique	Site Tétraédrique
$\alpha-Al_2O_3$	O : 100%	13	OO3 (8%) OO2 (23%) OO1 (69%)	-
$\kappa-Al_2O_3$	O : 75% T : 25%	10 - 11	OO2 (53%) OO1 (22%) OT1 (25%)	TO1 (80%) TT1 (20%)
$\theta-Al_2O_3$	O : 50% T : 50%	9 - 11	OO2 (36%) OT1 (64%)	TO1 (78%) TT1 (22%)
$\gamma-Al_2O_3$	O : 75% T : 25%	8 - 10	OO2 (70%) OT1 (30%)	TO1 (100%)

TABLE 4.19: *Caractéristiques des polyèdres de coordination dans les polymorphes de l'alumine. O désigne les sites octaédriques et T les sites tétraédriques. En commençant par la gauche, la deuxième colonne désigne l'occupation des ions aluminium des sites interstitiels, ensuite le nombre de voisins aluminiums d'un aluminium, puis le nombre d'oxygènes en commun avec un voisin aluminium. Le code utilisé dans les dernières colonnes désigne le type de site occupé par l'ion  $Al_1$ , celui de l'ion  $Al_2$  et le nombre d'oxygènes qu'ils ont en commun.*

Le tableau 4.19 présente l'environnement des ions aluminium dans chacune des phases. Le nombre de voisins aluminium est caractéristique de la densité de la phase. De manière générale, l'occupation des sites octaédriques favorise la densification de la structure. Ils peuvent partager plusieurs oxygènes entre eux, alors que les tétraèdres ne partagent qu'un sommet avec un polyèdre voisin.

### 4.3.3 Transfert de charges

Dans notre modèle, le transfert de charges dans l'oxyde résulte de la compétition entre les composantes électrostatique et covalente des électronégativités. Pour une distribution de charges donnée, l'énergie électrostatique tend à stabiliser la structure en diminuant les distances interatomiques, ce qui entraîne une augmentation du recouvrement des orbitales. L'augmentation du facteur  $\beta\sqrt{Z}$  amène, à l'équilibre, une diminution des charges et de l'énergie électrostatique. Nous allons voir dans cette partie les principaux acteurs du transfert de charges.

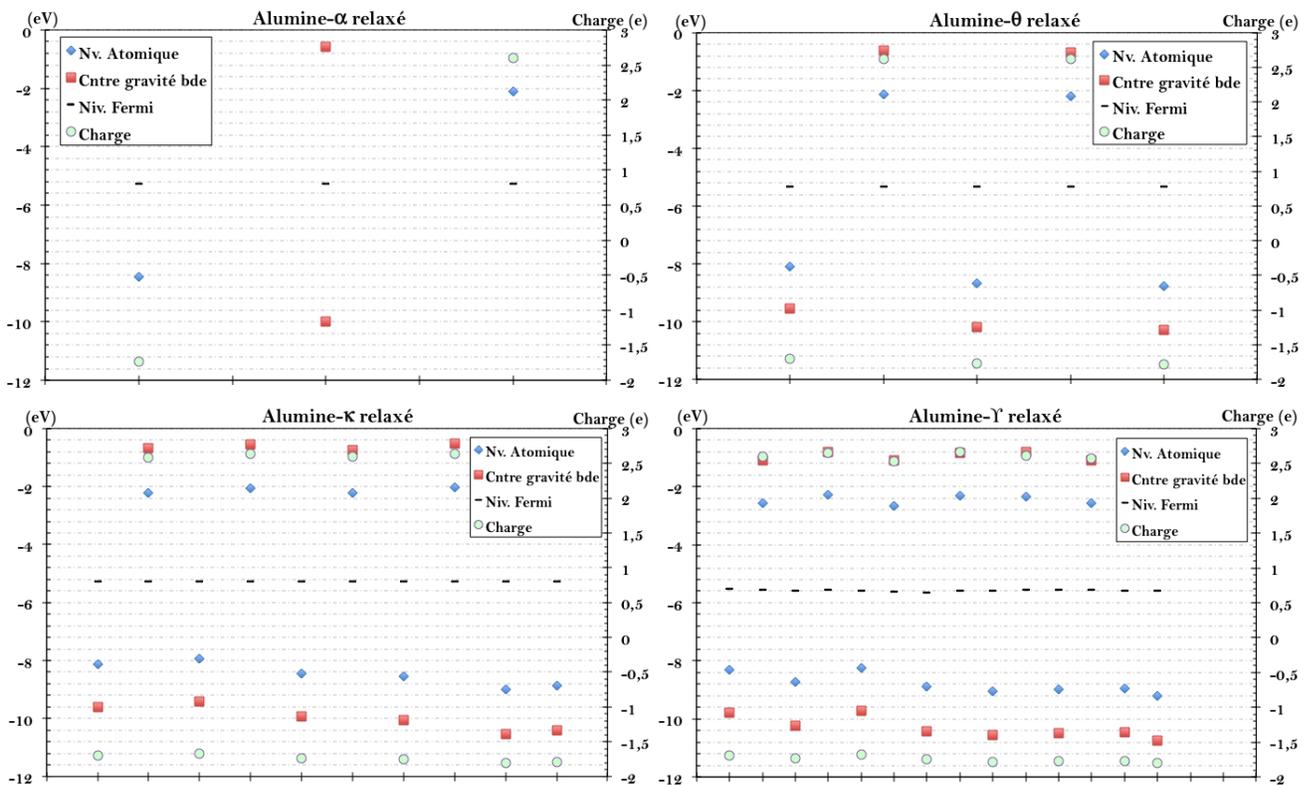


FIGURE 4.11: Diagramme d'énergie potentielle des phases  $-\alpha$ ,  $-\theta$ ,  $-\kappa$  et  $-\gamma$  de l'alumine. Les oxygènes ( $O_k$ ) et les aluminiums ( $Al_i$ ) sont représentés par sites cristallographiques inéquivalents.

La figure 4.11 présente les diagrammes d'énergie potentielle pour chaque structure de l'alumine. Le niveau de Fermi représenté par le potentiel chimique électronique moyen dans l'oxyde varie entre les phases. En valeur absolue, cette grandeur représente l'électronégativité moyenne dans l'oxyde et suit la hiérarchie entre les phases  $\alpha$  (5,27 eV) <  $\kappa$  (5,28 eV) <  $\theta$  (5,32 eV) <  $\gamma$  (5,58 eV). Ce paramètre reflète l'instabilité que provoque une variation dans la distribution de charges dans l'oxyde.

La distribution de charges suit les niveaux des bandes de conduction, pour les aluminiums, et de valence pour les oxygènes. Plus celle-ci est basse en énergie plus la probabilité de présence de l'électron est importante. La variation du paramètre  $\beta\sqrt{Z}$  étant négligeable par rapport à celle des niveaux d'énergies des orbitales atomiques, ce sont elles qui pilotent l'occupation des ions par un électron.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre la description en volume et dans quelques situations hétérogènes de la liaison aluminium-oxygène par le potentiel SMTB-Q a été étudiée. Cette description a été obtenue avec les paramètres du potentiel optimisés sur les propriétés cristallographiques et énergétiques de l'alumine- $\alpha$ .

La description des différentes situations débute alors par la lacune d'aluminium et d'oxygène en volume, ainsi que deux orientations de surfaces de l'alumine- $\alpha$ . Le potentiel SMTB-Q décrit la lacune d'oxygène comme étant beaucoup plus stable que la lacune d'aluminium. Les relaxations atomiques autour de la lacune d'oxygène laissent penser que la description n'est pas complète, notamment en ce qui concerne les états localisés dans le gap. Les relaxations de surfaces sont en accord avec les études théoriques, ces dernières n'étant pas toujours en accord avec les expériences. La variation du nombre d'états hybridés à la surface n'entraîne pas de modification significative sur les relaxations atomiques mais influence la mobilité des charges en surface et augmente l'énergie de surface. La hiérarchie de stabilité  $(1\bar{1}02) > (0001)$  qui est obtenue est l'inverse des tendances obtenues par les études théoriques et par une étude expérimentale sur deux. Toutefois, les valeurs des énergies des deux orientations sont très proches.

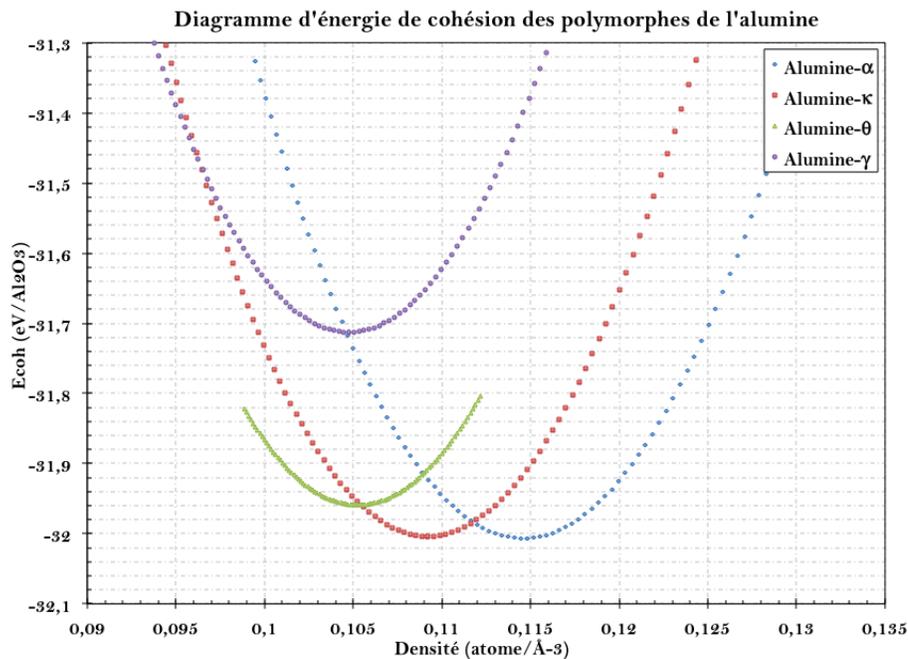


FIGURE 4.12: Diagramme de phase des polymorphes  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$  et  $\kappa$  de l'alumine.

Sans modifier les paramètres du potentiel, la structure et la stabilité des aluminés- $\gamma$ ,  $\theta$  et  $\kappa$  est présenté. Il a pu être constaté que les structures, ainsi que la stabilité relative entre les phases était bien décrite par le potentiel. Le diagramme d'énergie des phases en fonction de leur densité est présenté sur figure 4.12. Il a été mis en évidence les relations entre les énergies électrostatique, covalente et répulsive entre les oxygènes et vu l'influence de l'agencement des ions aluminiums dans les sites interstitiels de la structure oxygène dans la stabilité des polymorphes.

Le modèle du réseau alterné sur lequel repose le potentiel permet de schématiser la structures de bandes dans différentes situations selon l'approximation des combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Cette représentation montre que le potentiel décrit l'oxyde d'alumine avec un gap d'énergie entre les orbitales des oxygènes et des aluminiums. De plus elle montre que la distribution de charges suit les niveaux d'énergies de la bande de valence, pour les oxygènes et la bande de conduction pour les aluminium. La sommes des intégrales de saut d'un ion,  $\beta_i\sqrt{Z_i}$ , étant comparable d'un site à l'autre, les niveaux des centres de gravité des bandes de valence et de conduction suivent principalement les niveaux d'énergies atomiques.

## Bibliographie

- [Bad91] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its application. *Chem. Rev.*, 91 :893, 1991.
- [CGI04] J. Carrasco, J. R. B. Gomes, and F. Illias. Theoretical study of bulk and surface oxygen and aluminum vacancies in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 69 :064116, 2004.
- [CK97] J. H. Choi and D. Y. Kim. Equilibrium shape of internal cavities in sapphire. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(1) :62, 1997.
- [CLI04] J. Carrasco, N. Lopez, and F. Illas. First principle analysis of the stability and diffusion of oxygen vacancies in metal oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 93(225505), 2004.
- [CLI05] J. Carrasco, N. Lupez, and F. Illas. On the convergence of isolated neutral oxygen vacancy and divacancy properties in metal oxides using supercell models. *J. Chem. Phys.*, 122(224705), 2005.
- [CS83] C. R. A. Catlow and A. M. Stoneham. Ionicity in solids. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 16 :4321, 1983.
- [GEL92] J. Guo, D. E. Ellis, and D. J. Lam. Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1 $\bar{1}$ 02) surfaces. *Phys. Rev. B*, 45(23) :13647, 1992.
- [HFFF09] N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, and M. W. Finnis. Supercell size scaling of density functional theory formation energies of charged defect. *Phys. Rev. B*, 79(024112), 2009.
- [JEBJ04] F. Janetzko, R. A. Evarestov, T. Bredow, and K. Jug. First-principle periodic and semiempirical cyclic cluster calculation for single oxygen vacancies in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *phys. stat. sol. (b)*, 241(5) :1032, 2004.
- [JR75] F. James and M. Roos. MINUIT - A system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations. *Comput. Phys. Comm.*, 10 :343-367, 1975.
- [KG02] M. Kitayama and A. M. Glaeser. The wulff shape of alumina. III, undoped alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(3) :611, 2002.
- [KTI08] S. Kondo, K. Tateishi, and N. Ishizawa. Structural evolution of corundum at high temperatures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47(1), 2008.
- [KUO10] T. Kurita, K. Uchida, and A. Oshiyama. Atomic and electronic structure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 82 :155319, 2010.
- [LCL<sup>+</sup>07] C.-K. Lee, E. Cho, H.-S. Lee, K. S. Seol, and S. Han. Comparative study of electronic structure and dielectric properties of alumina polymorphs by first-principles methods. *Phys. Rev. B*, 76 :245110, 2007.

- [LGDW13] Y. Lei, Y. Gong, Z. Duan, and G. Wang. Density functional calculation of activation energies for lattice and grain boundary diffusion in alumina. *Phys. Rev. B*, 87(214105), 2013.
- [MG95] I. Manassidis and M. J. Gillan. Structure and energetics of alumina surfaces calculated from first-principle. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(2) :335, 1995.
- [MITC10] S. E. Mason, C. R. Iceman, T. P. Trainor, and A. Chaka. Density dunctional theory study of clean, hydrated, and defective alumina (1-102) surfaces. *Phys. Rev. B*, 81 :125423, 2010.
- [MP04] A. Marmier and S. C. Parker. Ab initio morphology and surface thermodynamics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 69(115409), 2004.
- [MRRT53] N. Metropolis, A. W. Rosenberg, M. N. Rosenbluth, and A. H. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6) :1087, 1953.
- [Ren98] G. Renaud. Oxide surface and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering. *Surf. Sci. Rep.*, 32 :1, 1998.
- [SSM06] J. Sun, T. Stirner, and A Matthews. Structure surface energy of low-index surfaces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Surf. Coat. Tech.*, 201 :4205, 2006.
- [TBR07] H. Tsuzuki, P. S. Branicio, and J. P. Rino. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Comput. Phys. Comm.*, 177 :518, 2007.
- [TEJ<sup>+</sup>02] T. P. Trainor, P. J. Eng, G. E. Brown Jr., I. K. Robinson, and M. De Santis. Crystal troncation rod diffraction study of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-102) surface. *Surf. Sci.*, 496 :238, 2002.
- [Ter88] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37(12) :6991, 1988.
- [TSLA13] R. Tétot, N. Salles, S. Landron, and E. Amzallag. SrTiO<sub>3</sub> (001) surface and strained thin films : Atomic simulations using a tight-binding variable-charge model. *Surf. Sci.*, 616(19), 2013.
- [WSH00] A. Wander, B. Searle, and N. M. Harrison. An ab initio study of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) : the effect of exchange and correlation functionals. *Surf. Sci.*, 458 :25, 2000.



# Chapitre 5

## Simulation par dynamique moléculaire

Le chapitre précédent nous a permis de présenter la capacité du modèle SMTB-Q à décrire la liaison Al-O pour simuler les différents polymorphes de l'alumine. Le fait que le potentiel puisse décrire la hiérarchie entre les polymorphes lui permet d'être, a priori, un bon candidat pour la modélisation de la croissance d'une couche d'oxyde à partir d'un substrat métallique par dynamique moléculaire (DM). Dans la littérature, les études par DM sur la formation de films minces d'oxydes ont systématiquement abouti à la formation d'une phase amorphe. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre deux, nous pensons que ce résultat est lié au potentiel utilisé (ES+) qui ne permet pas de prédire les différentes phases de l'alumine, ce qui est lié au fait que l'énergie covalente est indépendante des charges.

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter le principe de la DM et le code de dynamique moléculaire LAMMPS, dans lequel le potentiel SMTB-Q a été implémenté. Dans une deuxième partie, des simulations sur les polymorphes de l'alumine en température permettront de confirmer la cohérence des résultats de MC et DM. Une étude de l'alumine sous haute pression montrera la transférabilité du modèle, avec la description de deux nouvelles structures stables dans ces conditions.

Nous verrons, dans une troisième partie, les différentes problématiques liées à la croissance d'un oxyde sur un métal. Il s'agit, d'une part, de la modélisation de la liaison iono-covalente dans les systèmes dilués en oxygène et d'autre part, de rendre compte du passage progressif d'une liaison métallique à une liaison ion-covalente au cours de l'oxydation.

Finalement, nous présenterons le comportement des structures non stœchiométriques  $AlO_x$ , susceptibles de se former en cours d'oxydation et nous étudierons la capacité du potentiel à modéliser les transitions entre ces phases.

### 5.1 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire a été développée dans les années 50 [AW57], mais son essor fut réel quelques années plus tard avec l'apparition de supercalculateurs moins chers et plus puissants.

Cette méthode numérique permet de simuler l'évolution temporelle d'un ensemble de particules dans différents ensembles thermodynamiques. La dynamique moléculaire se positionne comme un outil complémentaire aux expériences, permettant une vision atomistique des phénomènes physiques.

### 5.1.1 Principe de la dynamique moléculaire

En dynamique moléculaire nous cherchons à calculer une trajectoire « réelle » dans l'espace des phases. Pour cela nous intégrons avec un pas de temps,  $dt$ , les équations du mouvement issues de la seconde loi de Newton :

$$\forall i \in \{1, \dots, N\} \quad \vec{F}_i = m_i \vec{a}_i, \quad (5.1)$$

où  $N$  est le nombre de particules dans le système,  $m_i$  la masse de la particule  $i$ ,  $\vec{a}_i$  son accélération et  $\vec{F}_i$  est la résultante des forces qui lui sont appliquées. Les méthodes d'intégration sont nombreuses [AT87, BSS97, FS02, Ger95]. Les plus connues sont les algorithmes de Verlet, Verlet-vitesse, prédicteur-correcteur ou bien des algorithmes à pas de temps multiples mais le plus utilisé reste celui de Verlet. Le potentiel interatomique utilisé pour décrire les interactions permet d'évaluer les forces exercées sur une particule [Fey39]. Il prend donc une place centrale dans la méthode.

Les principales étapes d'un code de dynamique moléculaire sont illustrées sur la figure 5.1 :

1. La première étape consiste à définir les conditions initiales (positions et température) pour démarrer l'algorithme de Verlet au temps  $t_0$ .
2. A la deuxième étape, les forces sont calculées pour chaque atome à partir des interactions inter-atomiques, mais également de contraintes extérieures si l'on travaille, par exemple, à pression constante.
3. L'étape suivante consiste en l'intégration des équations du mouvement (5.1) avec un pas d'intégration  $dt$ .
4. Lors de la quatrième étape, nous assignons les nouvelles positions et les vitesses calculées précédemment. Nous sommes passés au temps  $t + dt$ .
5. Dans une cinquième étape, il s'agira d'enregistrer et de calculer les paramètres ou les propriétés du système.
6. Finalement, la boucle recommence à la deuxième étape de cette description.

Pour les systèmes à transfert de charges, les oxydes par exemple, il est nécessaire de déterminer les charges avant le calcul des forces inter-atomiques car certaines composantes y sont très sensibles. Cette phase « d'équilibration » des charges vient se positionner au début de la seconde étape présentées ci-dessus. Ce nouvel algorithme, qui est un peu différent du précédent, est appelé dynamique moléculaire à charges variables.

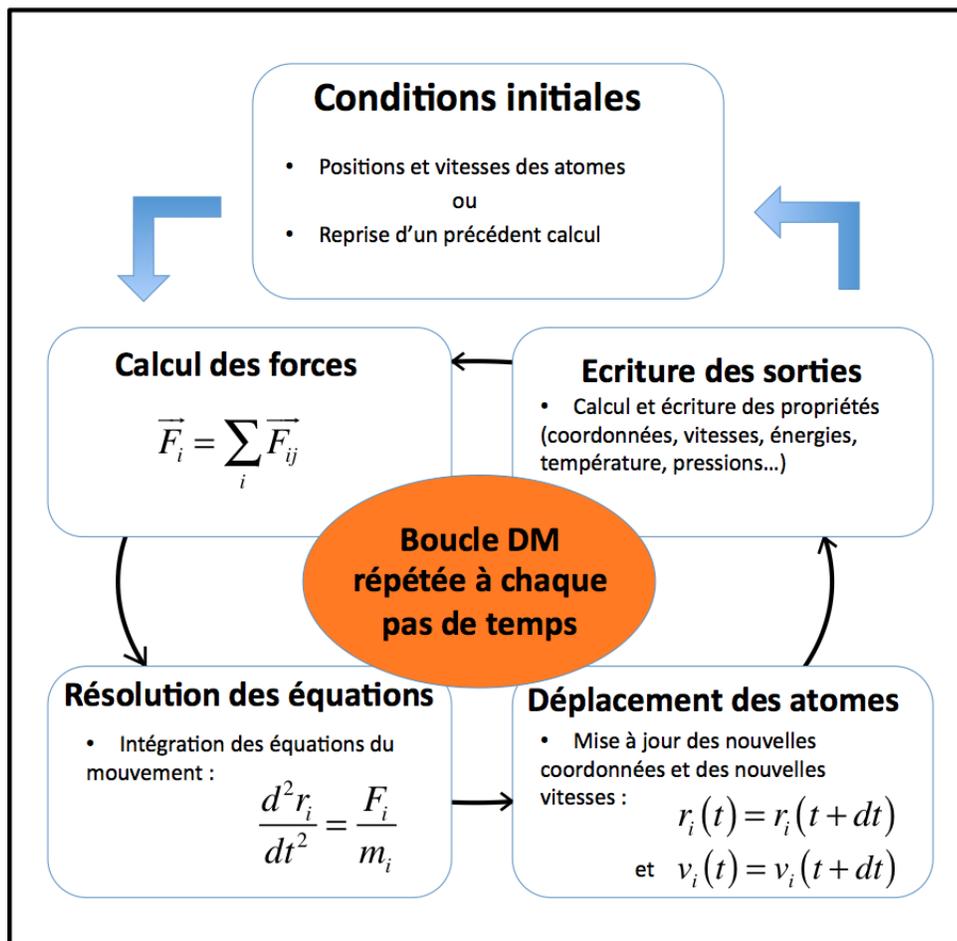


FIGURE 5.1: Schéma de l'algorithme de dynamique moléculaire (d'après [Per08]).

### 5.1.2 Ensemble thermodynamique

La dynamique moléculaire permet de simuler les systèmes sous deux principaux ensembles thermodynamiques : l'ensemble micro-canonique et l'ensemble canonique. D'un point de vue thermodynamique, un système se caractérise par plusieurs grandeurs qui sont le nombre de particules  $N$ , le volume du système  $V$ , la température  $T$ , la pression  $P$  et l'énergie  $E$ . Dans l'ensemble micro-canonique (NVE), le système est isolé, il n'échange ni particule ni énergie avec le milieu extérieur et reste à volume constant. Dans l'ensemble canonique, le système conserve son nombre de particules  $N$  constant mais peut échanger de l'énergie avec l'extérieur pour garder la température  $T$  et/ou la pression  $P$  constante. Pour cela, le système est en contact avec un thermostat/barostat qui absorbe ou injecte de l'énergie dans le système. Dans l'ensemble isotherme  $NVT$ , le thermostat échange de l'énergie cinétique avec le système afin de garder la température constante. Dans l'ensemble isotherme-isobare  $NPT$ , le système change également de volume pour garder la pression du système constante. Le choix de l'un de ces ensembles nous entraîne à considérer le thermostat avec un ou plusieurs degrés de liberté supplémentaires. Plusieurs thermostats sont possibles comme le thermostat de Andersen[And80], de Berendsen[Ber84] ou celui de Nosé-Hoover[Nos84, Hoo85] qui sera utilisé dans nos calculs.

### 5.1.3 « Implémentation » du potentiel SMTB-Q dans LAMMPS

Le code « Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator » (LAMMPS)<sup>1</sup> est un code de DM en langage C++ ouvert à la communauté scientifique. LAMMPS est massivement parallélisé et optimisé pour calculer la trajectoire d'un grand nombre d'atomes. Par ailleurs, de nombreuses applications très utiles permettent de créer des structures cristallographiques, insérer des atomes, faire des analyses (CNA, PDF),... Bien que LAMMPS propose un grand nombre de potentiels inter-atomiques, les potentiels à charge variables pour les systèmes métal/oxyde (ES+, SMTBQ) ne sont pas présents. Nous avons donc choisi d'y implémenter notre potentiel SMTB-Q, ce qui permettra de lui assurer une très large diffusion.

Le langage C++ est un langage orienté objet, c'est à dire qu'il permet de créer des objets et de définir des règles d'interactions entre eux. Un tel objet est communément appelé « classe ». LAMMPS utilise cette caractéristique et facilite ainsi l'ajout de nouveaux outils dans le code avec la création d'une nouvelle classe qui vient se greffer sur le cœur du code. L'incorporation d'un nouveau potentiel se fait alors par le biais d'une nouvelle classe de type pair dans LAMMPS. Ainsi, nous avons ajouté les fichiers, `pair_SMTBQ.h` et `pair_SMTBQ.cpp`, de la classe `pairSMTBQ`. Le fichier `pair_SMTBQ.h` définit le nom de la classe, avec les variables et les procédures qui lui sont associées. Dans le fichier `pair_SMTBQ.cpp` se trouve les différentes procédures de la classe. L'interaction entre la classe du potentiel et le programme LAMMPS est décrite sur la figure 5.2. Les paramètres du potentiel sont communiqués par l'intermédiaire d'un fichier d'entrée `ffield.SMTBQ`.

Afin de simuler les premiers stades d'oxydation de l'aluminium, nous avons ajouté une procédure (`groupeQEq()`) permettant de restreindre le calcul des charges (égalisation des potentiels chimiques électroniques ou électronégativités) aux aluminiums localisés jusqu'à une certaine distance des oxygènes [EPDS08]. Cette distance est égale au rayon de coupure de l'interaction coulombienne dans le potentiel ( $R_c = 11.1417 \text{ \AA}$ ) pour l'alumine. Cette procédure permet de diminuer de façon significative le temps de calcul de la distribution de charges. En effet, plus on s'éloigne de l'oxygène, plus les charges sur les aluminiums - influencées par le potentiel de Madelung - tendent vers zéro.

Dans l'ensemble thermodynamique NVE, la conservation de l'énergie est obtenue à la condition que les forces exercées sur les particules soient issues du gradient d'énergie autour de la particule. La force issue d'une variation de distance  $r_{ij}$  s'écrit :

$$F_{ij} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial r_{ij}} \quad (5.2)$$

Cette propriété est aussi appelée la symétrie par translation dans le temps. Dans un cas simple, où l'énergie potentielle ne dépend que des positions des particules, la conservation de l'énergie dépend de l'algorithme d'intégration des équations du mouvement et du pas du temps utilisé. Dans les simulations à charge variables, l'énergie potentielle du système dépend aussi de la distribution des charges. Le critère de convergence affecté à l'égalisation des potentiels chimiques électroniques

1. <http://lammps.sandia.gov>

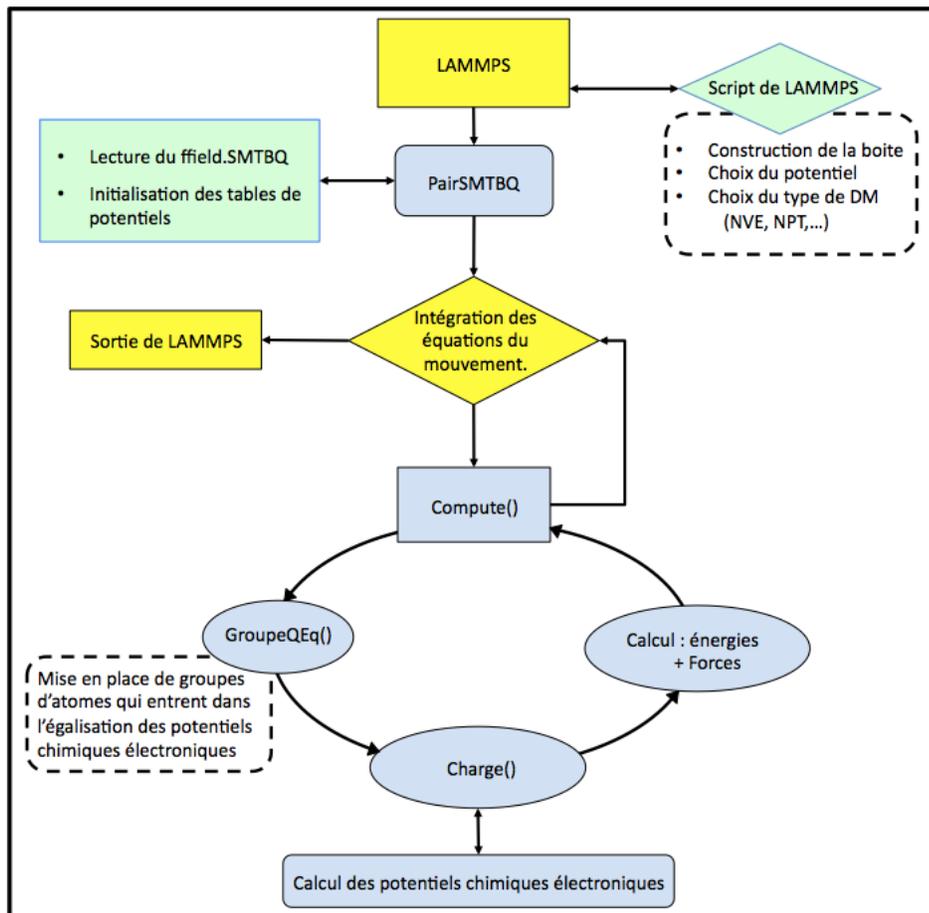


FIGURE 5.2: Description de l'algorithme incorporant le potentiel SMTB-Q dans le code de DM. LAMMPS réalise la lecture d'un script de départ et l'intégration des équations du mouvement. La classe du potentiel SMTB-Q lit le fichier `ffield.SMTBQ` dans lequel se trouve les paramètres du potentiel puis initialise la table de potentiels pour les interactions coulombiennes et second-moment. Ensuite, la classe calcule la distribution de charges, puis les énergies et les forces associées.

permet de gérer le pourcentage d'erreur autour du minimum d'énergie. Ainsi, si ce critère est trop élevé nous ne pouvons plus considérer être dans l'état fondamental du système, et la symétrie par translation dans le temps n'est plus obtenue. Nous pouvons voir l'effet de ce critère sur la conservation de l'énergie totale du système sur la figure 5.3a et l'effet du pas d'intégration sur la figure 5.3b. La conservation d'énergie est presque parfaite avec un critère de convergence de  $10^{-5} - 10^{-6}$  eV, mais cela au détriment du temps de calcul. Par ailleurs, l'énergie est conservée pour des pas de temps compris entre  $dt = 2.10^{-5}$  ps et  $dt = 10^{-3}$  ps.

Dans nos simulations, nous utiliserons l'ensemble thermodynamique NPT pour lequel l'énergie n'est pas conservée (présence d'un barostat et d'un thermostat). Dans ces conditions, et dans le but d'obtenir un temps de calcul acceptable, nous pouvons utiliser un pas de temps de  $2.10^{-4}$  ps et un critère de convergence de  $2.10^{-4}$  eV pour le calcul des charges.

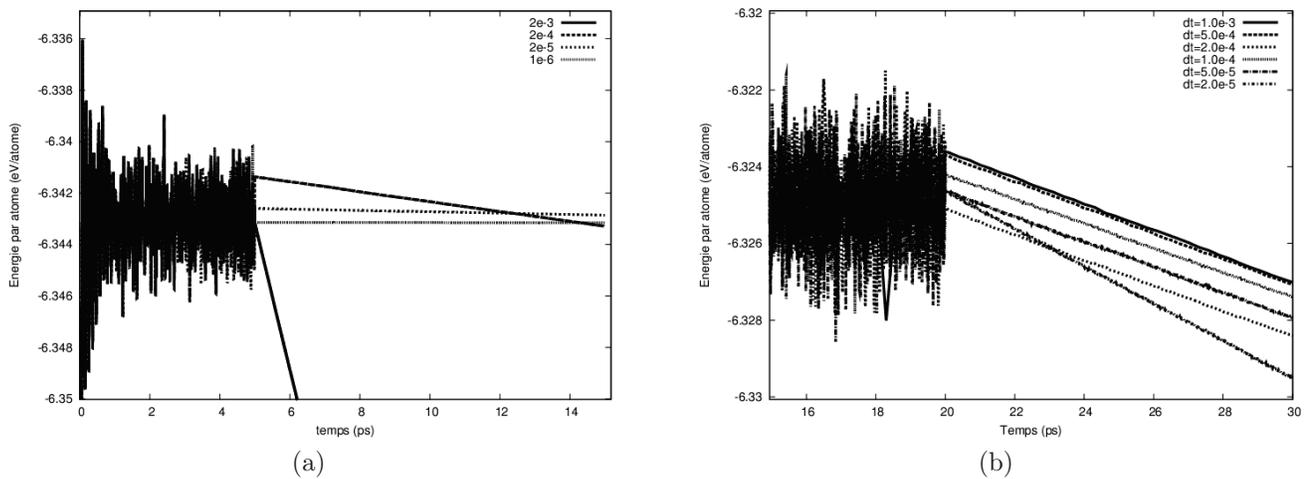


FIGURE 5.3: Simulations réalisées sur un cristal d'alumine- $\alpha$  contenant 1800 atomes. (a) Conservation de l'énergie en fonction du critère de convergence des charges pour  $dt = 10^{-4}$  ps lors d'une thermalisation en NPT (5 ps) suivie d'un calcul en NVE (10 ps). (b) Conservation de l'énergie en fonction du pas d'intégration des équations du mouvement avec un critère de convergence sur les charges de  $2.10^{-4}$  eV lors d'une thermalisation en NPT (20 ps) suivie d'un calcul en NVE (10 ps).

## Outils complémentaires à la dynamique moléculaire

Le code LAMMPS offre de nombreux outils<sup>2</sup>. La commande « minimize » permet la relaxation des atomes en fonction de l'énergie et des forces. Plusieurs algorithmes de minimisation sont incorporés dans LAMMPS, mais nous utiliserons l'algorithme du gradient conjugué de Polak-Ribiere qui est utilisé par défaut. Il est par ailleurs possible de relaxer la boîte de simulation grâce à la commande « box/relax ». Les dimensions et éventuellement les angles du système sont alors ajustés à chaque itération en fonction du tenseur de pression pour atteindre une pression fixée. Le couplage de ces deux commandes nous permettra de relaxer les structures de manière similaire à nos calculs MC.

## 5.2 Modélisation des polymorphes de l'alumine en volume

### 5.2.1 Etude sous haute pression

Il nous a semblé intéressant d'étudier la transférabilité du potentiel SMTB-Q pour des conditions extrêmes de pression. En effet, à haute pression, il a été observé expérimentalement l'existence de polymorphes de l'alumine plus stables que la structure corindon ( $Al_2O_3$ - $\alpha$ ) [MTN<sup>+</sup>00, OOKS06]. Ainsi, à l'aide de calculs théoriques, de nouvelles phases sont prédites vers des pressions de 400 GPa [TTW05, UW08]. On observe sur la figure 5.5 une transition de la structure corindon vers une structure de type  $Rh_2O_3$  (II) pour une pression comprise entre 80 et 100 GPa. D'autres calculs *ab initio* indiquent que la structure de type  $CaIrO_3$  est stable de 130 GPa à 380 GPa où elle se transforme en une structure de type  $U_2S_3$ [OO05].

2. [http://lammps.sandia.gov/doc/Section\\_commands.html](http://lammps.sandia.gov/doc/Section_commands.html)

Dans la littérature, quelques études par DM avec des potentiels empiriques, décrivent les transitions de phases entre les polymorphes à haute pression [Wil98, JMW04]. Pour valider la transférabilité de notre potentiel SMTB-Q dans un domaine où il n'avait pas été paramétrisé (les hautes pressions), nous avons décidé de reproduire une partie de l'étude faite en *ab initio* [DWT98].

Au delà de la structure corindon, nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure de type  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) et à la structure pérovskite, dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 5.1. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.4, ces structures orthorhombiques sont assez semblables et se composent d'octaèdres avec toutefois un empilement différent. Les octaèdres partagent une face dans la structure corindon alors qu'ils ne partagent que les arêtes dans la structures  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) et seulement les sommets dans la pérovskite.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^a$	$\text{Rh}_2\text{O}_3$ (II) <sup>b</sup>	Pérovskite <sup>b</sup>
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$	$Pbcn$	$Pbnm$
$a$ (Å)	4,754	6,99	4,734
$b$ (Å)	4,754	4,792	4,863
$c$ (Å)	12,98	4,927	7,229
Al <sup>(1)</sup>	(0,0; 0,0; 0,3521)	(0,110; 0,753; 0,032)	(0,5; 0,0; 0,5)
Al <sup>(2)</sup>			(0,51; 0,549; 0,25)
O <sup>(1)</sup>	(0,3061; 0,0; 0,25)	(0,846; 0,607; 0,102)	(0,142; 0,412; 0,25)
O <sup>(2)</sup>		(0,0; 0,049; 0,25)	(0,173; 0,176; 0,575)
Boite de simulation	(5, 3, 2)	(6, 6, 5)	(5, 6, 6)
Nombre d'atome	1800	3600	3600

<sup>a</sup> : [KTI08, FH78]; <sup>b</sup> : [DWT98]

TABLE 5.1: *Polymorphes de l'alumine stables à haute pression. Les paramètres de maille et internes des structures  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) et pérovskite sont issues de calculs *ab initio* à pression nulle [DWT98]. Les paramètres de l'alumine- $\alpha$  sont issues des mesures expérimentales [KTI08, FH78]. Les deux dernières lignes indiquent la taille des boîtes de simulation et le nombre d'atomes utilisé pour cette étude.*

Pour cette étude nous avons procédé tout d'abord relaxé de manière « statique » les différentes structures par l'algorithme de gradient conjugué de Polak-Ribiere, couplé à une relaxation de la boîte pour une pression fixée. Pour cela nous avons utilisé les commande « minimize + box/relax » dans LAMMPS. Ainsi, nous avons pu explorer le domaine de pression [0; 400] GPa à 0 K. Dans une seconde approche, nous avons relaxé les structures en DM dans l'ensemble thermodynamique NPT à 10 K.

### Relaxations « statiques »

La relaxation des structures a été réalisée avec un critère de convergence sur l'énergie de  $10^{-8}$  eV et de  $10^{-10}$  eV/Å pour les forces. Le tableau 5.2 présente les paramètres de maille et les énergies des structures relaxées à pression et température nulles. On observe que les paramètres de maille et les énergies sont bien décrites. L'écart maximum est inférieur à 2% et la hiérarchie de stabilité entre les phases est la même qu'en *ab initio*, avec la structure corindon, puis la structure  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) et enfin la structure pérovskite.

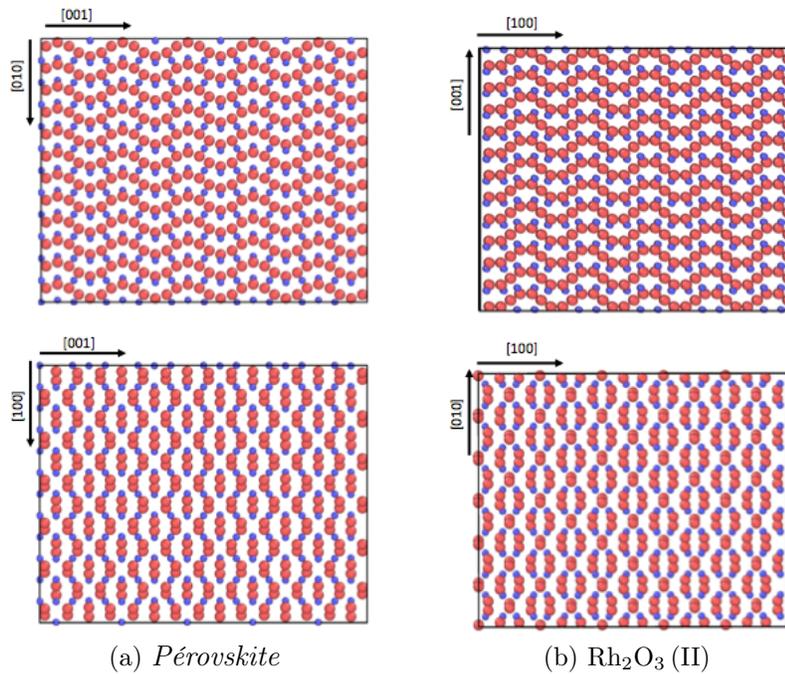


FIGURE 5.4: Comparaison Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) - pérovskite. Les petites sphères bleues représente les aluminiums et les sphères rouges les oxygènes. On remarque la correspondance des motifs observés le long des axes [001] et [010] de la pérovskite avec ceux de la structure Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) le long des axes [010] et [001].

	Corindon			Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (II)			Pérovskite	
	ab initio <sup>a</sup>	SMTB-Q		ab initio <sup>a</sup>	SMTB-Q		ab initio <sup>a</sup>	SMTB-Q
$a$ (Å)	4,754	4,792	(0,8%)	6,99	7,12	(1,86%)	4,734	4,785 (1,08%)
$b$ (Å)	4,754	4,792	(0,8%)	4,793	4,826	(0,71%)	4,863	4,888 (0,51%)
$c$ (Å)	12,98	13,065	(0,65%)	4,927	4,956	(0,59%)	7,229	7,338 (1,51%)
$E_{coh}$ (eV/atome)	-7,34 <sup>a</sup>	-6,40		0,08	0,075		0,15	0,105

<sup>a</sup> : [DWT98]

TABLE 5.2: Relaxation avec l'algorithme du gradient conjugué de Polak-Ribière de diverses structures (corindon, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) et pérovskite) avec le potentiel SMTB-Q à pression et température nulles. Nous noterons que les valeurs des énergies sont uniquement données pour la structure corindon et qu'il apparait pour le Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) et la pérovskite des valeurs d'énergie relatives à celle du corindon.

Pour la gamme de pression [0; 400] GPa, la variation de l'enthalpie en fonction de la pression est présentée sur la figure 5.5 qui donne également les résultats obtenus *ab initio* [DWT98]. On constate que le potentiel SMTB-Q et les calculs *ab initio* donnent les mêmes tendances. La structure Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) devient plus stable que celle du corindon vers 65 GPa (à comparer aux 78 GPa en *ab initio*). La structure pérovskite devient plus stable que la structure corindon au dessus de 100 GPa et se stabilise ensuite au détriment de la structure Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) à 300 GPa, tandis que les calculs *ab initio* prédisent une transition de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) en pérovskite à 223 GPa.

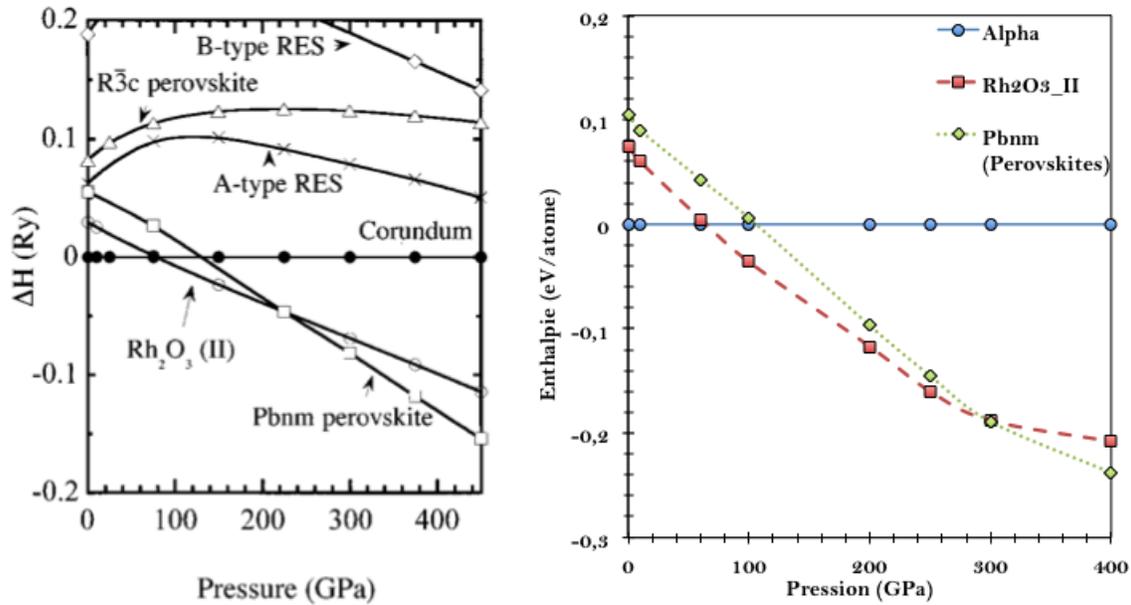


FIGURE 5.5: Diagramme de phases enthalpie-pression calculé *ab initio* [DWT98] (à gauche) et avec le potentiel SMTB-Q en statique (à droite).

La figure 5.6 représente les variations avec la pression des paramètres de maille des différentes structures. D'une part, on observe une grande anisotropie des paramètres de maille de la structure corindon, avec une plus grande rigidité dans la direction [1000] que dans la direction [0001]. D'autre part, l'anisotropie est assez bien reproduite pour les structures Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II) et pérovskite, avec une rigidité plus importante dans les directions [001] et [010]. Les deux autres directions sont assez proches l'une de l'autre, conformément aux calculs théoriques [DWT98], avec une dispersion importante entre les directions [100] et [001] dans la structure pérovskite.

Le comportement du paramètre de maille en fonction de la pression découle de la rigidité de la structure le long de cette direction. Ainsi, pour la structure corindon, la forte anisotropie en compression est directement liée aux valeurs des constantes élastiques de cette structure (cf. chapitre 4).

Pour conclure ce paragraphe, nous pouvons dire que le potentiel reproduit, de manière satisfaisante, en statique les comportements observés à partir d'approches *ab initio* [DWT98].

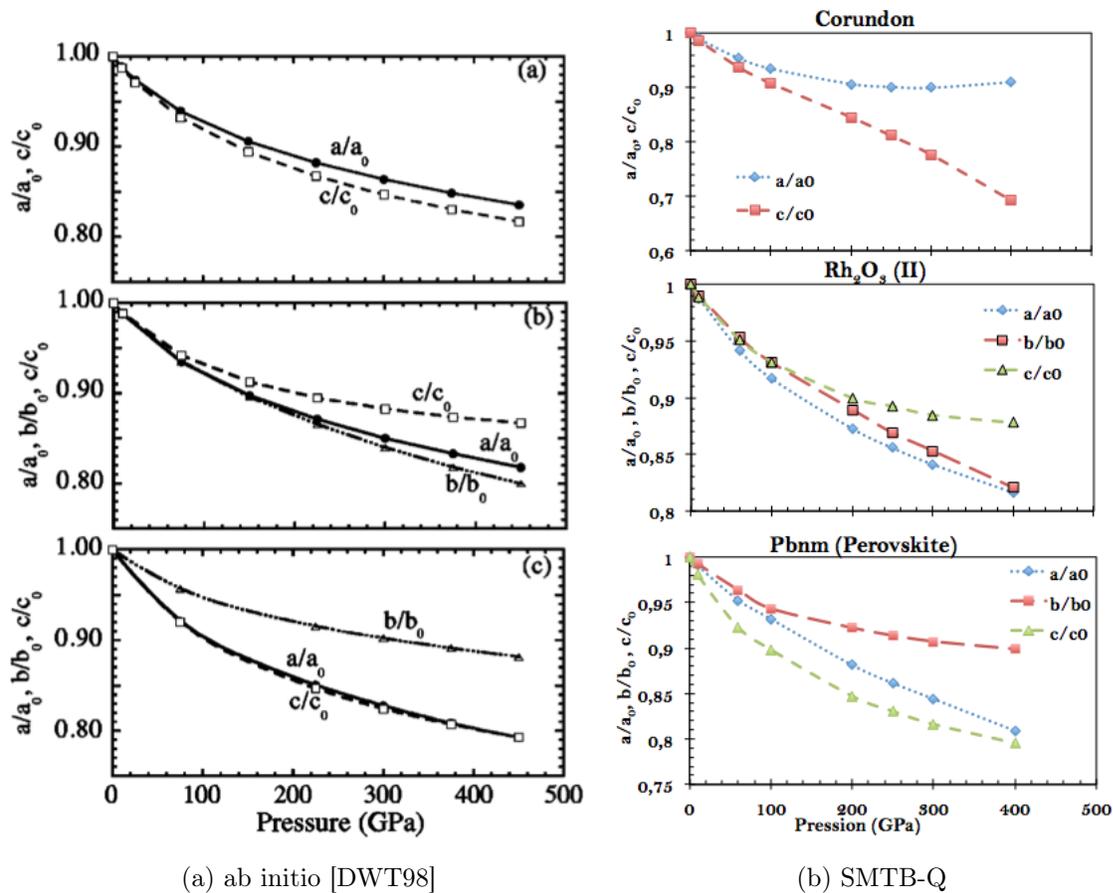


FIGURE 5.6: Variations des paramètres de maille avec la pression. De haut en bas, résultats obtenus après relaxations « statiques » des structures corindon,  $Rh_2O_3$  (II) et pérovskite .

### Relaxations par dynamique moléculaire (en NPT)

Nous avons simulé les trois structures dans l'ensemble thermodynamique NPT à 10 K dans la même gamme de pression (c-a-d [0; 400] GPa). La température est volontairement basse pour ne voir que l'effet de la pression sur les structures.

Le résultat des simulations est présenté sur la figure 5.7 où nous avons tracé l'évolution de l'enthalpie en fonction du temps. Nous retrouvons les énergies obtenues précédemment avec les calculs en statique. Nous notons néanmoins un léger décalage lié à l'énergie cinétique puisque nous travaillons désormais à température finie.

Dans un premiers temps, nous constatons que la structure pérovskite n'est pas stable et se relaxe vers la structure  $Rh_2O_3$  (II) jusqu'à 300 GPa, où l'on observe alors une inversion de stabilité. La relaxation de la structure pérovskite vers  $Rh_2O_3$  (II) est facilitée par la très grande proximité microstructurale des deux structures comme nous pouvons le voir sur la figure 5.4. Dans toute la gamme de pression étudiée, la transition  $Rh_2O_3$  (II) - pérovskite n'est jamais observée, ce qui est conforme à l'expérience.

Dans un deuxième temps, nous voyons que les structures corindon et  $Rh_2O_3$  (II) co-existent jusqu'à

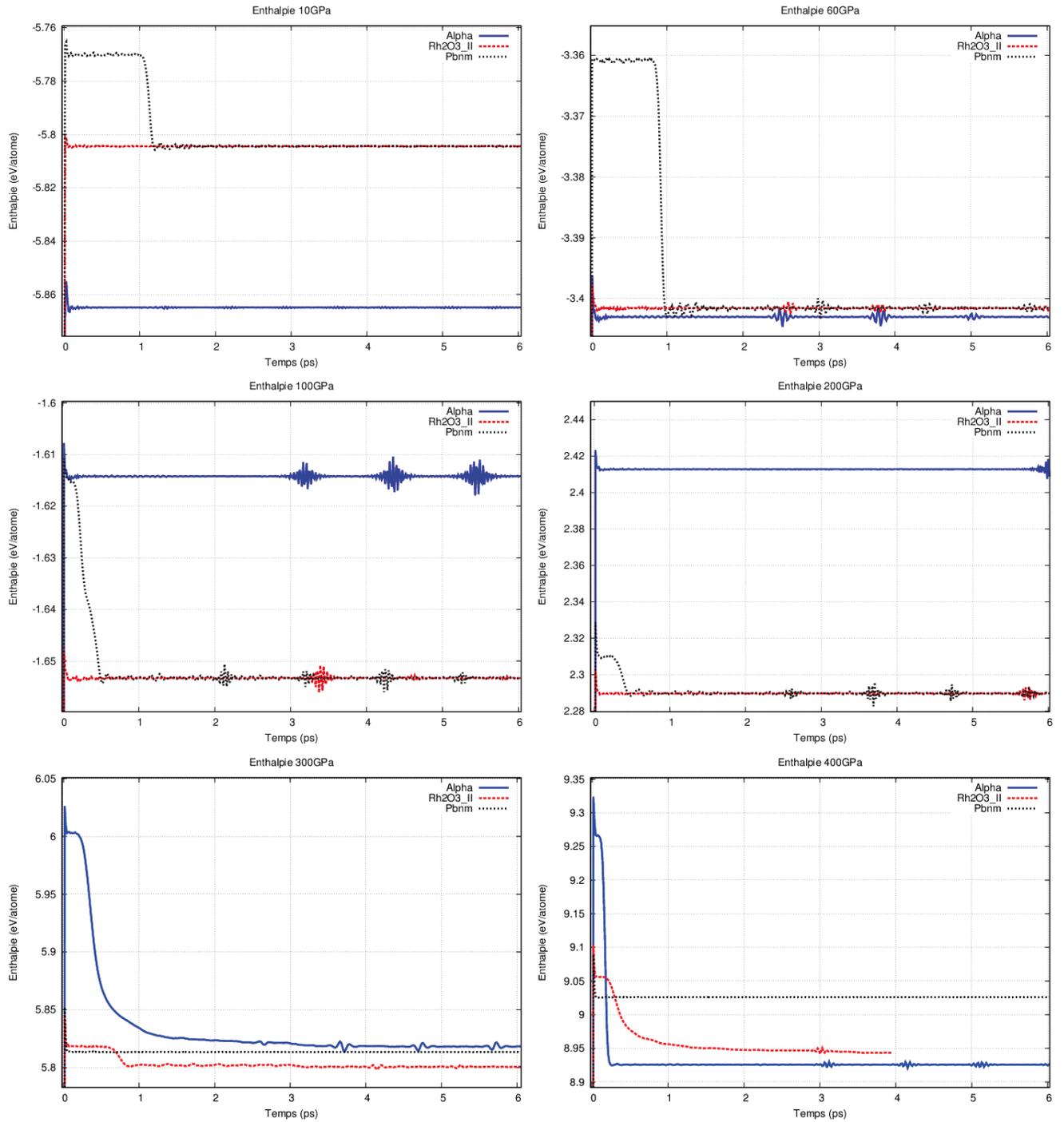


FIGURE 5.7: Valeur de l'enthalpie obtenue lors de relaxations par dynamique moléculaire des structures corindon, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) et pérovskite en NPT à 10K pour des pressions comprises entre 10 et 400 GPa.

200 GPa à laquelle cette dernière s'amorphise. On constate l'inversion de stabilité des structures corindon et  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) entre 60 GPa et 100 GPa. A 300 GPa, la structure corindon se relaxe sous la pression et diminue son enthalpie en devenant amorphe. La  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) se relaxe en comprimant une partie de sa structure et devient plus stable que la pérovskite. A 400 GPa, la structure  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) se relaxe complètement et devient amorphe. A cette même pression, la phase corindon se relaxe en une structure triclinique, dont les caractéristiques sont indiquées sur la figure 5.8. Pour des pressions supérieures à 400 GPa, les calculs *ab initio* prédisent une transition de la structure  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) vers des structures de type  $\text{CaIrO}_3$  et  $\text{U}_2\text{O}_3$  [TTW05, UW08], qui sont toutefois différentes de la structure triclinique observée dans nos études.

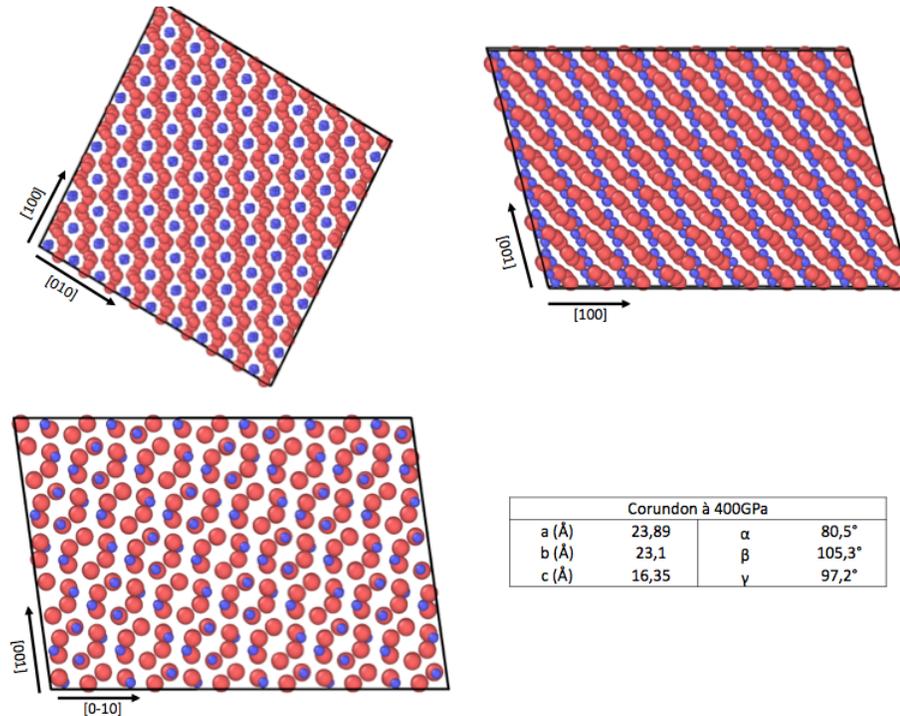


FIGURE 5.8: Relaxation de la structure corindon à 10 K et 400 GPa. La boîte initialement orthorhombique prend une symétrie triclinique. Les petites sphères bleues représentent les aluminiums et les sphères rouges les oxygènes.

L'étude de l'alumine sous haute pression montre la bonne transférabilité du potentiel SMTB-Q qui parvient à décrire de façon satisfaisante les différents polymorphes de l'alumine sous contrainte. Toutefois, nos calculs montrent que le potentiel SMTB-Q n'arrive pas à reproduire le passage de la structure corindon vers la structure  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II). Nous observons néanmoins une modification de la géométrie de la boîte de simulation initialement orthorhombique avec la structure corindon vers une boîte triclinique à une pression de 400 GPa. D'après les expériences, la structure corindon aurait dû se transformer vers une structure  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) bien avant de passer à une structure triclinique.

Il faut rappeler ici que les relaxations statiques n'ont pas montrées la présence de transitions de phases. Pour comprendre cette différence de comportement, nous avons tracé sur la figure 5.9 la variation de la pression en fonction du volume des différentes structures pour une minimisation statique et un calcul en NPT. Lors de la simulation NPT à 300 et 400 GPa, on constate que

les structure corindon et  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) après relaxation ont un volume inférieur à celui calculé en statique. Nous pensons que le changement de volume est à l'origine du gain d'enthalpie responsable des transitions observées pour les structures corindon et  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II).

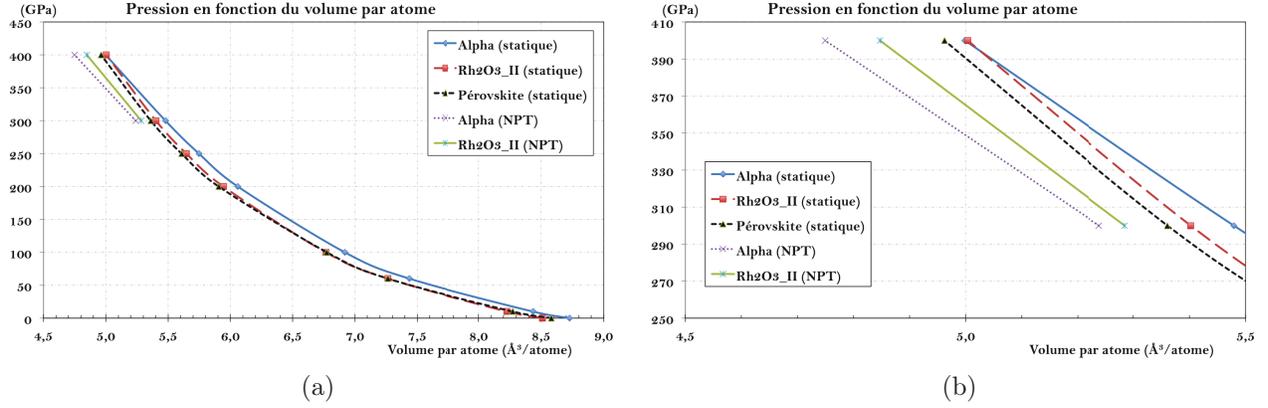


FIGURE 5.9: (a) Variation de la pression totale en fonction du volume par atome obtenue pour les structures corindon,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II) et pérovskite après une relaxation en statique ou en NPT (indiqué par DM dans la légende ci-dessus). (b) Agrandissement de la figure a.

## 5.2.2 Les alumines de transition

Dans cette partie, nous allons étudier les alumines de transition en relaxation « statique » et par DM pour différentes températures.

### Relaxations « statiques »

Les critères de convergence pour la relaxation sont de  $10^{-8}$  eV sur les énergies et de  $10^{-10}$  eV/Å sur les forces. La boîte de simulation est relaxée suivant les longueurs et les angles pour atteindre une pression nulle. Les paramètres de maille et les énergies après relaxation sont comparés avec les grandeurs obtenues par MC dans les tableaux 5.3 et 5.4.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
	Expt.	LAMMPS	MC	Expt.	LAMMPS	MC	Expt.	LAMMPS	MC	Expt.	LAMMPS	MC
$a$ (Å)	4,754	4,811	4,792	4,844	4,834	4,842	11,85	11,643	11,599	5,587	5,587	5,589
$b$ (Å)	4,754	4,811	4,792	8,33	8,351	8,341	2,904	2,975	2,969	8,41	8,417	8,399
$c$ (Å)	12,978	13,06	13,064	8,955	9,075	9,06	5,622	5,665	5,666	8,06	8,103	8,11
$\alpha$ (°)	90	89,99	90	90	89,978	90	90	90,01	90	90	90	90
$\beta$ (°)	90	89,99	90	90	89,948	90	103,8	104,4	103,7	90,57	91,33	90,53
$\gamma$ (°)	90	90	90	90	90,013	90	90	89,99	90	90	90	90

TABLE 5.3: Alumines de transition après relaxation « statique » dans LAMMPS. Les paramètres de maille sont comparés avec les valeurs expérimentales et celles obtenues par MC. Avec LAMMPS, tous les angles sont relaxés alors qu'en MC seul l'angle  $\beta$  est relaxé quand la structure est monoclinique.

$(eV/Al_2O_3)$	$\alpha-Al_2O_3$		$\kappa-Al_2O_3$		$\theta-Al_2O_3$		$\gamma-Al_2O_3$	
	LAMMPS (statique)	MC	LAMMPS (statique)	MC	LAMMPS (statique)	MC	LAMMPS (statique)	MC
$E_{ES}$	-30,5522	-30,565	-30,6632	-30,651	-30,7512	-30,7647	-30,2401	-30,2204
$E_{OO}$	4,9107	4,912	4,3161	4,329	3,9484	3,9583	4,3058	4,2924
$E_{SM}$	-6,3725	-6,352	-5,6624	-5,68	-5,165	-5,1613	-5,7895	-5,7816
$E_{coh}$	-32,014	-32,005	-32,01	-32,002	-31,968	-31,9577	-31,724	-31,7096
$\Delta E_{coh}$	0,0	0,0	0,004	0,003	0,046	0,05	0,29	0,295

TABLE 5.4: *Energie de cohésion des alumines de transition, ainsi que ses différentes contributions : énergies électrostatique,  $E_{ES}$ , répulsion oxygène  $E_{OO}$  et interaction Al-O,  $E_{SM}$ . Comparaison entre les résultats obtenus par MC et par LAMMPS en statique.*

De manière générale, les structures sont très proches de celles obtenues en MC. Les angles des boîtes orthorhombiques restent voisins de  $90.0^\circ$ , alors que pour les structures monocliniques des alumine- $\theta$  et  $-\gamma$ , l'angle  $\beta$  a tendance à s'ouvrir, contrairement aux tendances observées lors des relaxations MC.

Le degré de liberté ajouté par la relaxation des angles affecte légèrement les énergies comme nous pouvons le voir dans le tableau 5.4. Les énergies calculées avec LAMMPS sont plus stables que celles obtenues en MC mais nous conservons la hiérarchie entre les phases, avec les mêmes écarts d'énergie.

### Etude en température par dynamique moléculaire (NPT)

Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble thermodynamique isotherme-isobare NPT, avec une période de couplage entre les différents thermostats de 100 fois le pas de temps pour la température et 1000 fois le pas de temps pour la pression. La pression est fixée à zéro bar avec une relaxation de la boîte permettant de faire varier les longueurs et les angles, pour des températures fixées à 300, 900, 1200 et 1500 K. L'évolution des énergies potentielles des boîtes de simulation en fonction du temps, pour chaque structure et à chaque température, est présentée sur la figure 5.10. Sur cette figure, nous remarquons pour toutes les températures que les phases  $\alpha-Al_2O_3$  et  $\kappa-Al_2O_3$  ont une énergie pratiquement identique alors que l'alumine- $\theta$  a une énergie supérieure de  $0,05 eV/Al_2O_3$ . Les écarts d'énergie entre les phases sont indiquées dans le tableau 5.5. L'énergie de l'alumine- $\gamma$  reste constante à 300 K et diminue à partir de 900 K. C'est l'indication d'un réarrangement atomique auquel nous nous intéresserons plus tard.

Nous avons pu déduire de ces calculs le coefficient de dilatation thermique des phases  $-\alpha$ ,  $-\kappa$  et  $-\theta$  (tableau inséré dans la figure 5.11). Les coefficients ont été obtenus à partir de l'ajustement d'un polynôme du second degré sur l'évolution des paramètres de maille avec la température. Nous avons pris comme référence à 0 K les paramètres de maille obtenus par relaxation statique. Les résultats sont présentés sur la figure 5.11. Les coefficients de l'alumine- $\alpha$  obtenus en DM sont bien supérieurs à ceux calculés en MC mais nous conservons la hiérarchie entre les coefficients :  $\alpha_c > \alpha_a$ . Nous supposons que cette différence est due aux critères de convergences retenus pour le calcul des

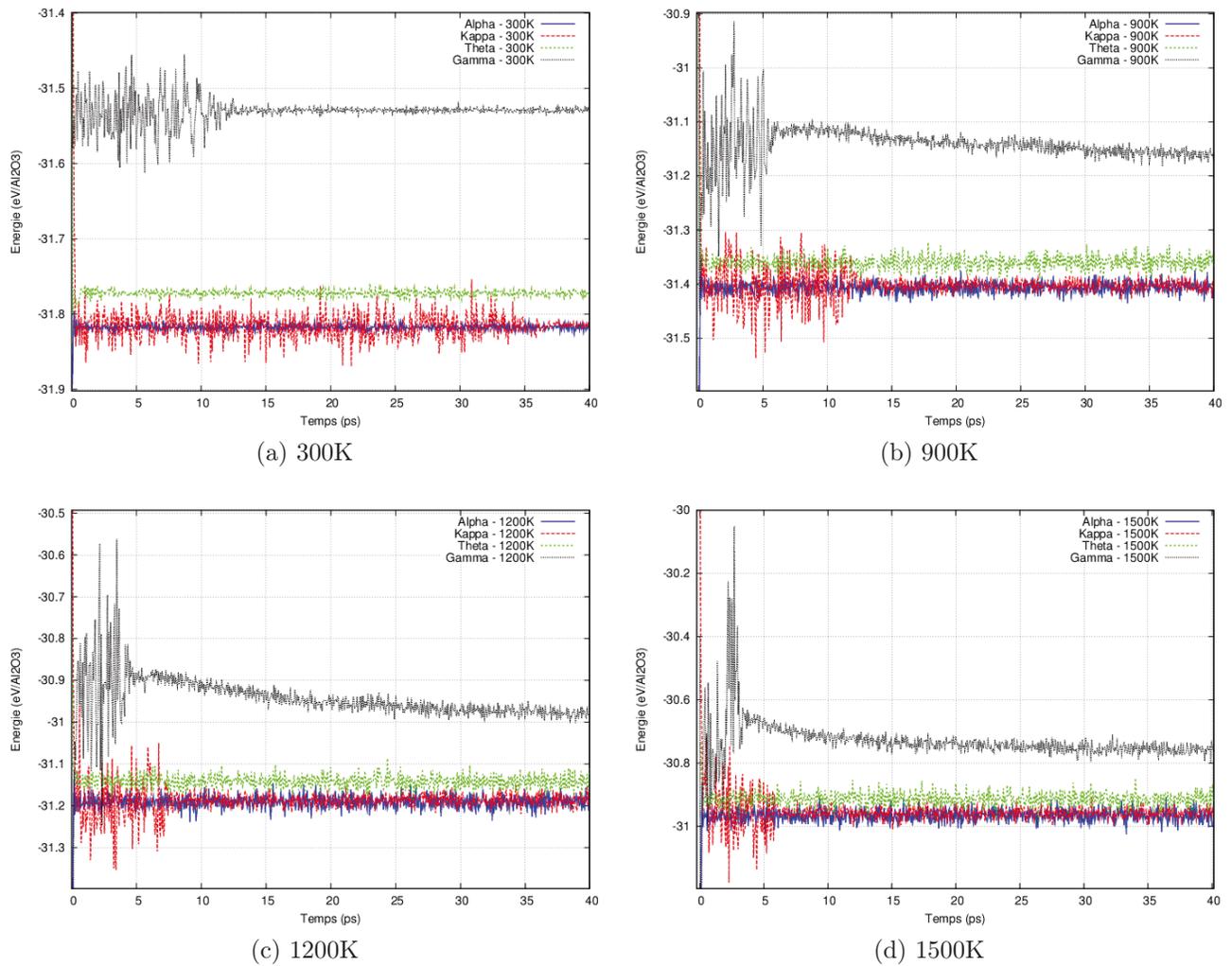


FIGURE 5.10: Energies de l'alumine- $\alpha$  et de différents polymorphes en fonction de la température. Les valeurs numériques ont été obtenues par DM (NPT) à pression nulle.

	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
(eV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$E_{coh}$	$\Delta E$	$E_{coh}$	$\Delta E$	$E_{coh}$	$\Delta E$
0 K	-32,014	0,0	-32,01	0,004	-31,968	0,046
300 K	-31,818	0,0	-31,816	0,001	-31,772	0,046
900 K	-31,407	0,0	-31,402	0,005	-31,36	0,047
1200 K	-31,191	0,0	-31,188	0,003	-31,142	0,049
1500 K	-30,966	0,0	-30,959	0,007	-30,914	0,052

TABLE 5.5: Energies des phases à différentes températures. L'alumine- $\gamma$  n'est pas indiquée ici en raison de son instabilité au dessus de 300 K.

charges. En effet, pour réduire le temps de calcul, nous avons choisi un critère de convergence qui ne permet pas une conservation totale de l'énergie dans l'ensemble NVE (paragraphe 5.1.2).

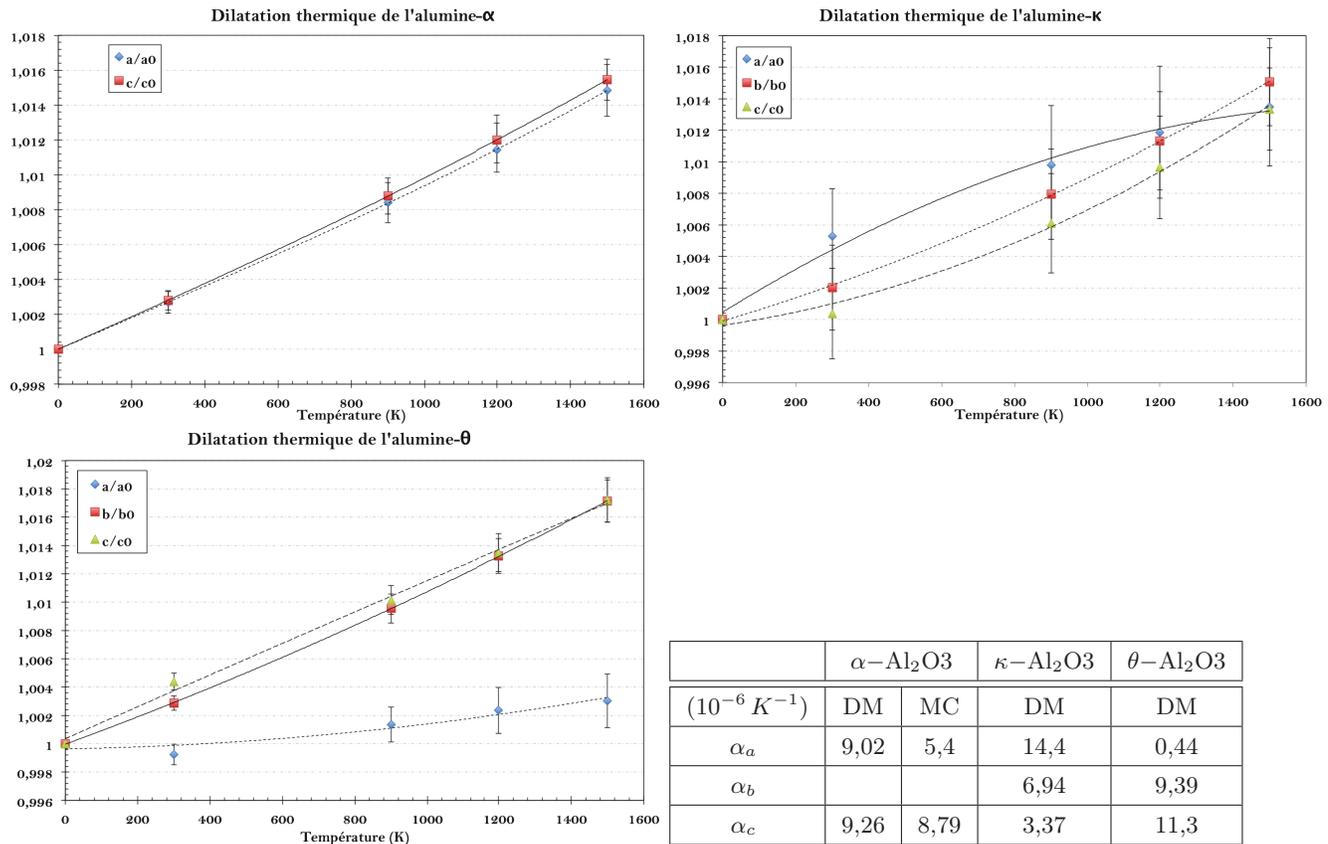


FIGURE 5.11: Variations relatives des paramètres de maille en fonction de la température. Les coefficients de dilatation thermique obtenus à l'aide d'un polynôme de degré deux sont indiqués dans le tableau.

### Réarrangement atomique de l'alumine- $\gamma$

Comme nous l'avons vu sur la figure 5.10, la structure de l'alumine- $\gamma$  n'est pas stable pour les températures supérieures à 300 K. En effet, nous constatons une diminution de l'énergie totale au cours du temps qui traduit un réarrangement atomique de la structure. Durant ce réarrangement, la structure oxygène reste dans une configuration cfc dans laquelle les ions aluminiums changent de sites interstitiels. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 5.12a, le volume ainsi que l'énergie de répulsion entre les oxygènes diminuent. Malgré la diminution du volume de la boîte de simulation, la distance moyenne entre les oxygènes augmente. On observe un déplacement des ions aluminiums des sites octaédriques vers les sites tétraédriques, dont l'occupation passe de 25% à 37,5% pendant les 40 ps de la simulation. Sur la figure 5.12b, nous observons que l'énergie second-moment devient moins attractive (augmente) pendant le réarrangement atomique, mais que ceci est compensé par la diminution de la répulsion entre oxygènes. Cette observation est confortée par la représentation de la somme de ces deux contributions (courbe bleue sur la figure b) qui reste constante au court du temps. La diminution de l'énergie totale du système (courbe verte sur la figure c) est donc guidée par la contribution électrostatique de l'énergie, comme nous pouvons le constater sur la figure 5.12c, où l'évolution de l'énergie totale du système suit celle de l'énergie électrostatique.

Le comportement du système nous fait penser à une transition vers un arrangement atomique proche de l'alumine- $\theta$ . En effet, cette dernière se compose d'une structure oxygène cfc avec des

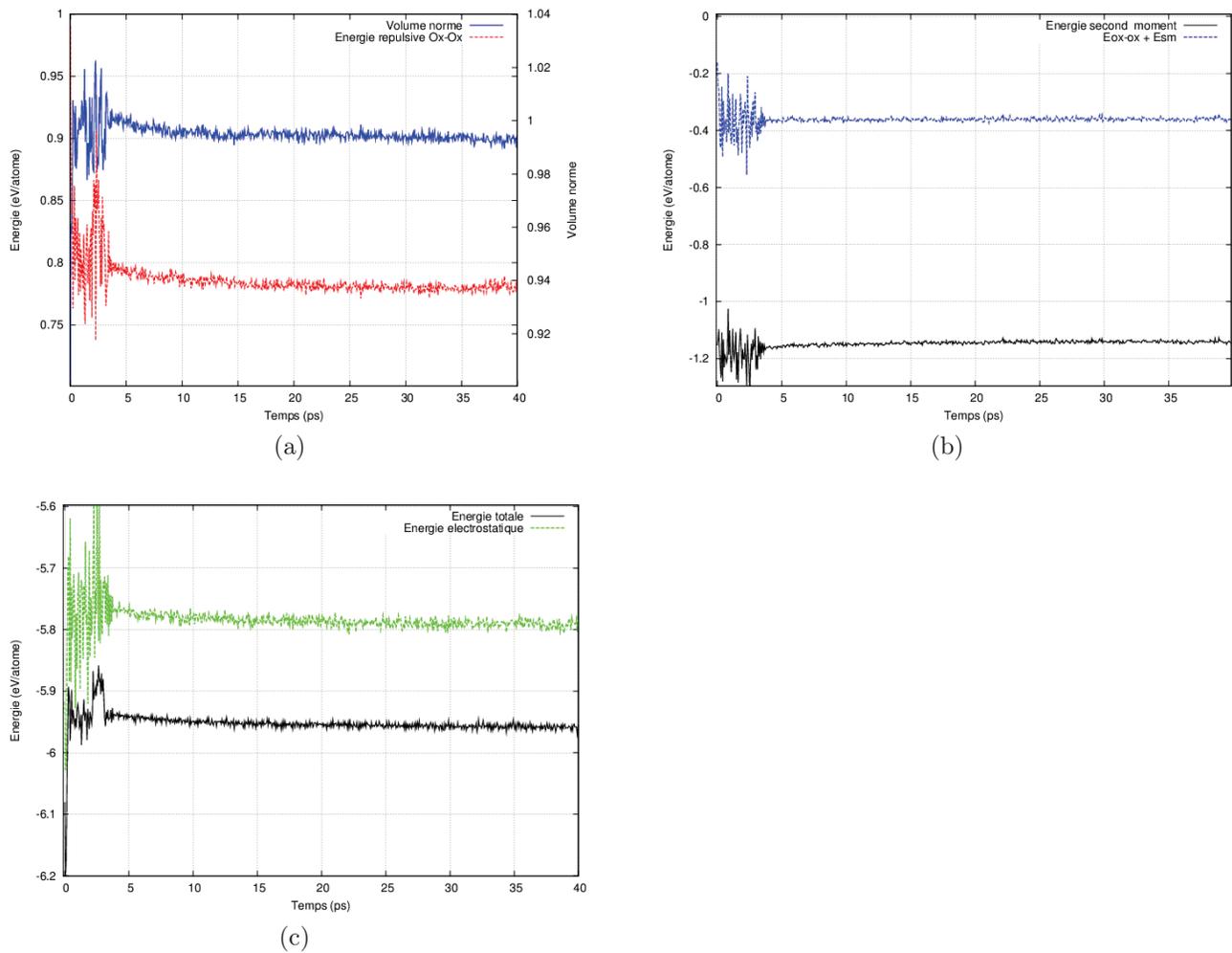


FIGURE 5.12: Evolution au cours du temps des composantes de l'énergie de cohésion de l'alumine- $\gamma$  à 1500 K. (a) Comparaison entre l'évolution du volume, normalisé par un volume moyen de  $38500 \text{ \AA}^3$ , et celle de la répulsion entre oxygènes qui ne dépend que de la distance inter-atomique. (b) Evolution de l'énergie second-moment liée à la liaison covalente Al-O en trait plein noir, et celle de la somme des énergies second-moment et oxygène-oxygène. (c) Evolution de l'énergie électrostatique en pointillés verts et de l'énergie totale en trait plein noir.

ions aluminium distribués à 50 : 50 entre les sites tétraédriques et octaédriques. Elle est la phase la plus proche énergétiquement de l'alumine- $\gamma$ . Ainsi, lorsque l'on s'intéresse aux différentes contributions énergétiques des deux phases (tableau 5.4), nous pouvons noter que le comportement des composantes énergétiques de l'alumine- $\gamma$  va dans le même sens que celles de l'alumine- $\theta$ .

On observe par ailleurs quelques phénomènes particuliers lors de ce début de transition de phase. On constate la présence d'oxygènes de coordinence zéro, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.13. Ce phénomène, a priori surprenant, soulève deux questions. La première concerne la distribution des charges. La figure 5.13 présente une échelle de couleur allant de la charge la plus basse,  $Q_O = -0,2e$ , à la plus haute  $Q_O = 0,74e$ , pour les oxygènes de coordinence zéro. On voit que ces oxygènes sont majoritairement chargés positivement. Cette distribution est normale d'un point de vue électrostatique puisqu'ils ne sont entourés que d'oxygènes. La seconde question concerne

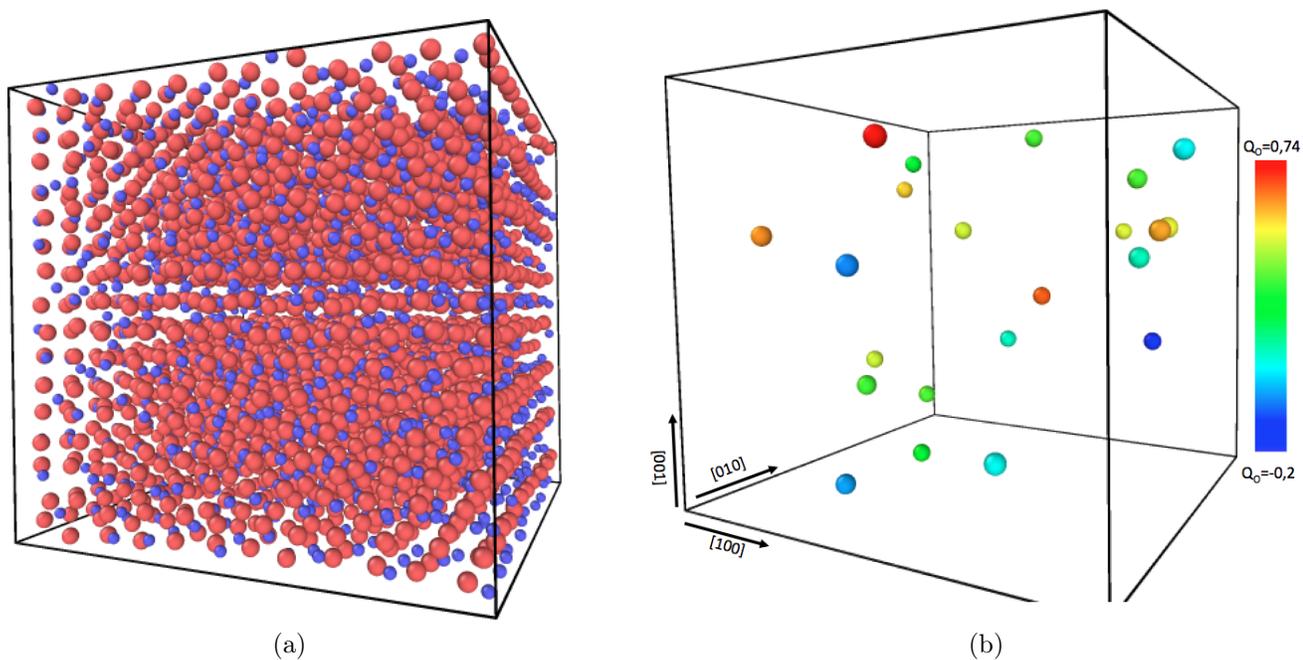


FIGURE 5.13: (a) Présentation de la boîte de simulation contenant l'alumine- $\gamma$  (3840 atomes). Les sphères bleues représentent les aluminiums et les sphères rouges, les oxygènes. (b) Mise en évidence des oxygènes de coordination nulle. Les couleurs correspondent aux charges allant de  $-0.2e$  en bleu et  $+0.74e$  en rouge.

la stœchiométrie de l'oxyde. La perte d'aluminiums à proximité de certains oxygènes signifie que ceux-ci ne participent plus à la liaison iono-covalente. Nous observons donc une réduction de l'oxyde  $AlO_{1,5}$  vers un oxyde  $AlO_{1,5-x}$ . Cela nous indique que le réarrangement atomique ne va pas vers la structure de l'alumine- $\theta$  mais converge vers une structure de stœchiométrie différente que nous n'avons pas pu mettre en évidence. En l'état actuel du développement du potentiel, la réduction ou l'augmentation du degré d'oxydation du métal avec la stœchiométrie ne sont pas prises en compte. Ceci fera l'objet de la partie suivante.

### 5.3 Vers les premiers stades d'oxydation

La modélisation des premiers stades d'oxydation de l'aluminium nécessite de décrire la croissance d'une couche d'oxyde isolant sur un matériau conducteur, séparés par une interface, avec une discontinuité énergétique, la barrière de Schottky, dont la hauteur représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'un milieu à un autre. De nombreux phénomènes se produisent lors de ce processus. Avant l'arrivée d'un oxygène sur la surface d'aluminium, les électrons du métal sont délocalisés. L'arrivée d'un oxygène au voisinage de la surface, entraîne le transfert de deux électrons du métal vers l'oxygène. Les électrons sont alors localisés, avec la création d'une liaison ionique, pondérée par un transfert d'une partie des électrons entre l'oxygène et les aluminiums par effet covalent. Au fur et à mesure que des oxygènes se déposent, le degré d'oxydation des aluminiums de surface augmente et la force de la liaison métallique diminue. Finalement, la liaison entre l'aluminium et l'oxygène devenant prépondérante, l'aluminium décroche de la surface pour se placer

au milieu des oxygènes. La croissance de la couche d'oxyde débute alors [CP04, KL02, LDR<sup>+</sup>12]. La couche d'oxyde qui se forme est dans un état métastable, en raison de la sous stœchiométrie en oxygène du film.

La modélisation des premiers stades d'oxydation de l'aluminium nécessite donc une bonne description des structures électroniques de l'oxyde et du métal ainsi que du passage de l'un à l'autre. Nous avons montré que le potentiel SMTB-Q était un bon candidat pour décrire la liaison dans l'oxyde et il nous faut maintenant l'adapter pour décrire le passage à la liaison métallique. Les études présentées précédemment montrent que l'évolution de la stœchiométrie dans l'oxyde n'est pas correctement décrite par le potentiel. Nous verrons que ceci est un point clé, qui n'a malheureusement pas été complètement résolu au cours de ce travail.

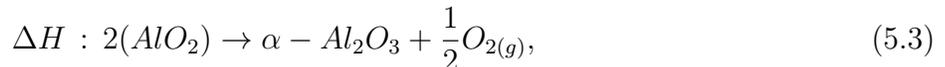
Dans un premier temps, nous étudierons comment décrire une structure de type  $Al_yO_x$  (que nous écrirons parfois  $AlO_x$ , ou  $x$  ne sera alors plus entier mais égal à  $x/y$ ) par le potentiel SMTB-Q. Puis nous proposerons un moyen d'implémenter la liaison métallique dans le potentiel SMTB-Q, et le passage de la liaison métallique vers la liaison iono-covalente. Finalement, nous présenterons les simulations en DM.

### 5.3.1 Variation de la stœchiométrie de l'oxyde

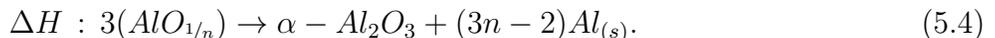
#### 5.3.1.1 Description de structures $AlO_x$

Pour confronter le potentiel SMTB-Q à différents états d'oxydation du cation, nous avons pris comme référence les structures utilisées pour l'optimisation d'un potentiel de type MEAM pour le système Al-O [LT12]. Dans cet article, les énergies et les paramètres de maille de structures de stœchiométrie  $AlO_2$  à  $Al_4O$  sont calculés par des méthodes *ab initio*. Les structures de stœchiométries  $AlO_2$ ,  $AlO$ ,  $AlO_{1/3}$  et  $AlO_{1/4}$  que nous avons utilisées sont regroupées dans le tableau 5.6.

Afin de pouvoir comparer la stabilité entre ces structures et l'alumine- $\alpha$ , nous avons considéré les réactions conduisant à la formation d'alumine- $\alpha$  à partir des différentes stœchiométries, soit, pour la structures  $AlO_2$ , ayant un excès d'oxygène :



et les structures de stœchiométrie  $Al_nO$ , ayant un excès d'aluminium :



Les références sont, d'une part le dioxygène (énergie de dissociation,  $D_{O_2} = 5,2$  eV) et d'autre part l'aluminium solide, d'énergie de cohésion  $E_{Al} = -3,33$  eV.

#### 5.3.1.2 Variation de la stœchiométrie dans le potentiel SMTB-Q

Rappelons que le terme d'énergie covalente, pour un sous réseau oxygène, s'écrit :

$$E_{cov}(O) = \beta_O \sqrt{Z_O} \sqrt{\delta Q_O \left( 2 \frac{n_0}{m} - \delta Q_O \right)}, \quad (5.5)$$

	CaF <sub>2</sub>	NaCl	ZnS	CsCl	Ni <sub>3</sub> P <sup>a</sup>	Fe <sub>4</sub> C
groupe d'espace	<i>Fm3m</i>	<i>Pm3m</i>	<i>F43m</i>	<i>Pm3m</i>	<i>I4</i>	<i>Pm3m</i>
<i>a</i> (Å) <sup>b</sup>	4,67	4,33	4,41	2,68	9,47	4,18
<i>c</i> (Å) <sup>b</sup>	-	-	-	-	4,71	-
Al <sup>(1)</sup>	(0,0; 0,0; 0,0)	(0,0; 0,0; 0,0)	(0,0; 0,0; 0,0)	(0,0; 0,0; 0,0)	(0,0783; 0,1132; 0,248)	(0,0; 0,0; 0,0)
Al <sup>(2)</sup>	(0,5; 0,0; 0,5)	(0,5; 0,0; 0,5)		(0,5; 0,0; 0,5)	(0,3651; 0,031; 0,972)	(0,5; 0,0; 0,5)
Al <sup>(3)</sup>					(0,1677; 0,2201; 0,75)	
O <sup>(1)</sup>	(0,25; 0,25; 0,25)	(0,5; 0,5; 0,5)	(0,25; 0,25; 0,25)	(0,5; 0,5; 0,5)	(0,2869; 0,0458; 0,48)	(0,5; 0,5; 0,5)
O <sup>(2)</sup>	(0,75; 0,75; 0,75)	(0,5; 0,0; 0,0)				

<sup>a</sup> : [SD03] ; <sup>b</sup> : [LT12]

TABLE 5.6: Structures de stœchiométrie  $AlO_x$  utilisées pour notre étude. Les structures  $CaF_2$ ,  $NaCl$ ,  $ZnS$  et  $Fe_4C$  se composent d'une structure cationique cfc avec les anions en sites interstitiels. Dans  $CaF_2$  les anions occupent tous les sites tétraédriques, dans  $ZnS$  ils n'en occupent que la moitié et dans  $Fe_4C$ , l'anion est en site octaédrique. La structure  $CsCl$  se compose d'un réseau cationique cubique avec un anion en son centre. La structure  $Ni_3P$  est plus complexe. Les paramètres de maille indiqués sont ceux obtenus par calcul *ab initio* [LT12].

où  $m$  est la stœchiométrie en oxygène,  $Z_O$  la coordinence,  $\beta_O$  l'énergie de saut relatif à l'oxygène,  $\delta Q_O$  la délocalisation des charges et  $n_o/m$  le nombre d'états hybridés par oxygène. Dans toutes nos études,  $n_0$  est considéré comme une grandeur globale constante dans toute la boîte de simulation :

$$n_0 = \min(nd_C, md_A), \quad (5.6)$$

avec  $d_A = 3$  et  $d_C = 4$ .  $\delta Q_O$  est, par définition, l'écart de la charge par rapport à la limite ionique qui correspond à la charge formelle de l'ion dans le cas de l'oxyde  $Al_2O_3$ . Pour un oxyde de stœchiométrie différente, les charges maximum ne correspondent plus aux charges formelles des ions. Ainsi dans la structure  $AlO_2$ , l'aluminium, n'ayant que trois électrons à partager, le nombre maximum d'électrons sur les oxygènes sera 1,5. Rappelons aussi (chapitre 3) que, dans l'alumine stœchiométrique, l'énergie covalente est répartie également sur les sous réseaux aluminium et oxygène, ce qui se traduit par la relation :

$$Z_O \beta_O^2 = Z_{Al} \beta_{Al}^2. \quad (5.7)$$

La relation de connectivité  $nZ_{Al} = mZ_O$  permet de relier  $\beta_O$  et  $\beta_{Al}$  à un paramètre unique  $\xi^0$  (cf. annexe A) par :

$$\begin{cases} \beta_O = \xi^0 \frac{\sqrt{m}}{2} (\sqrt{n} + \sqrt{m}) \\ \beta_{Al} = \xi^0 \frac{\sqrt{n}}{2} (\sqrt{n} + \sqrt{m}) \end{cases} \quad (5.8)$$

Dans la pratique, nous déterminerons la stœchiométrie de l'oxyde en prenant comme référence l'aluminium dont la stœchiométrie sera toujours  $n = 2$ . Cela est nécessaire afin de retomber sur les bonnes valeurs de  $\beta_i$  pour la stœchiométrie  $Al_2O_3$ . Nous proposons donc de réécrire l'équation (5.8) sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \beta_O = n\xi^{0\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{m}{n}}(1 + \sqrt{\frac{m}{n}}) \\ \beta_{Al} = n\xi^{0\frac{1}{2}}(1 + \sqrt{\frac{m}{n}}), \end{cases} \quad (5.9)$$

De cette manière, les intégrales de saut varient selon le rapport des stœchiométries  $m/n$  qui correspond au rapport du nombre d'oxygènes et du nombre d'aluminiums dans l'oxyde. Les valeurs des paramètres énergétiques  $\beta_{Al}$  et  $\beta_O$  ainsi que le paramètre  $n_0/n$  en fonction des différentes stœchiométries étudiées sont indiquées dans le tableau 5.7. La stœchiométrie  $n$  de l'aluminium étant constant, dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons les structures de stœchiométrie différentes  $Al_yO_x$  en posant  $x = m/n$  et donc  $y = n/n = 1$ . Il faudra garder en tête qu'il n'y a que le rapport  $m/n$  qui varie dans toutes les structures étudiées et  $n$  restera égale à 2.

$(y : x)$	(1 : 2)	(1 : 1,5)	(1 : 1)	(1 : 1/3)	(1 : 1/4)
$\beta_O$ (eV)	0,8892	0,7096	0,5209	0,2372	0,1953
$\beta_{Al}$ (eV)	0,6288	0,5794	0,5209	0,4108	0,3907
$\frac{n_0}{n}$	4	4	3	1	0,75

TABLE 5.7: paramètre  $\beta$  et le nombre d'états hybridé de l'aluminium  $n_0/n$  en fonction de la stœchiométrie

### Exemple d'une lacune dans l'alumine- $\alpha$

Il est intéressant de voir l'effet de la stœchiométrie locale, sur une situation proche du cas parfait. Les énergies de formation d'une lacune d'oxygène et d'aluminium ont été recalculées en considérant le changement de stœchiométrie locale autour de la lacune.

Les oxygènes voisins d'une lacune d'aluminium, perdent une liaison et leur coordinence vaut trois au lieu de quatre. Ces oxygènes sont connectés avec des aluminiums de coordinence six. En appliquant la relation  $nZ_{Al} = mZ_O$  (qui n'est toutefois rigoureuse que dans un volume stœchiométrique parfait), la stœchiométrie « locale » de ces oxygènes devient :

$$\frac{m}{n} = \frac{Z_C}{Z_O} = 2.$$

De même pour la lacune d'oxygène, la coordinence des aluminiums voisins est cinq et l'on obtient une stœchiométrie locale pour les aluminiums :

$$\frac{m}{n} = \frac{Z_C}{Z_O} = 1.25.$$

En fait, dans les calculs, nous n'utilisons pas la coordinence en premier voisin  $Z$ , mais la coordinence généralisée second-moment :

$$Z_i^{SM} = \sum_j \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right], \quad (5.10)$$

soient  $m/n = 1,66$  et  $m/n = 1,45$  respectivement. Cela conduit aux valeurs :  $\beta_O = 0,7679$  eV pour la lacune d'aluminium et  $\beta_C = 0,5741$  eV pour la lacune d'oxygène. Nous obtenons finalement, avec

les références détaillées dans le chapitre 4, les énergies de formation des lacunes indiquées dans le tableau 5.8.

Lacune	ab initio	SMTB-Q	SMTB-Q (*)
$V_{Al}$ (eV)	$\simeq 29$	34	31
$V_O$ (eV)	$\simeq 12$	3,88	4,48

TABLE 5.8: Valeur des énergies de lacune avec (\*) ou sans la prise en compte de la variation locale de stœchiométrie  $m/n$ .

Ces résultats tendent à se rapprocher des calculs ab initio par rapport aux précédents, mais de façon nettement insuffisante pour la lacune d'oxygène.

### 5.3.1.3 Modélisation des structures $AlO_x$ sans prise en compte des interactions Al-Al

Les différentes structures  $AlO_x$  ont été relaxées en utilisant l'algorithme de minimisation présenté au paragraphe 5.1.3 (critères de  $10^{-8}$  eV pour l'énergie et  $10^{-10}$  eV/Å pour les forces, pression nulle dans la boîte). Dans un premier temps, nous ne prenons pas en compte la liaison métallique pour ne voir que l'effet de la liaison iono-covalente. Les structures  $Ni_3P$  et  $Fe_4C$  ont un excès d'Al et leur cohésion résulte principalement des liaisons métalliques. Nous présenterons tout de même les résultats obtenus pour ces deux structures à titre indicatif. Les relaxations des structures présentées dans le tableau 5.9 sont obtenues, d'une part, avec les intégrales de sauts,  $\beta_O$  et  $\beta_{Al}$ , de l'alumine stœchiométrique (SMTB-Q (1 : 1,5)), et, d'autre part, avec les intégrales de sauts du tableau 5.7. (SMTB-Q ( $y : x$ )).

Structure	ab initio <sup>a</sup>			SMTB-Q (1 : 1,5)			SMTB-Q ( $y : x$ )		
	$E_{coh}$ (eV/atome)	$\Delta H$ (eV)	maille (Å)	$E_{coh}$ (eV/atome)	$\Delta H$ (eV)	maille (Å)	$E_{coh}$ (eV/atome)	$\Delta H$ (eV)	maille (Å)
CaF <sub>2</sub> (AlO <sub>2</sub> )	-5,38	-3,32	4,67	-4,33	-8,655	4,94	-4,38	-8,32	4,93
$\alpha - Al_2O_3$	-6,6	0,0	4,76 12,99	-6,4	0,0	4,81 13,06	-6,4	0,0	4,81 13,06
ZnS (AlO)	-5,12	-5,61	4,41	-5,91	0,103	4,31	-5,53	-2,12	4,33
NaCl (AlO)	-4,55	-9,03	4,33	-6,04	0,876	4,01	-5,61	-1,65	4,04
CsCl (AlO)	-4,05	-12,03	2,68	-5,51	-2,284	2,46	-5,0	-5,3	2,47
$Ni_3P$ (AlO <sub>1/3</sub> )	-3,65	-34,41	9,47 4,71	-3,28	-35,632	7,97 2,94	-2,31	-41,45	8,46 10,0
$Fe_4C$ (AlO <sub>1/4</sub> )	-3,99	-32,36	4,18	-2,22	-51,98	3,82	-1,48	-56,43	3,99

<sup>a</sup> : [LT12]

TABLE 5.9: Description des structures  $AlO_x$ . Les colonnes  $\Delta H$  indiquent l'énergie mise en jeu lors des réactions (5.3) et (5.4).

Nous observons que les paramètres de maille pour les stœchiométries  $AlO_2$  (CaF<sub>2</sub>) et AlO (ZnS, NaCl et CsCl) sont en accord raisonnable avec les calculs ab initio. Les structures de stœchiométrie

$\text{AlO}_{1/3}$  ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) et  $\text{AlO}_{1/4}$  ( $\text{Fe}_4\text{C}$ ) sont moins bien modélisées parce que leur cohésion implique la liaison métallique.

D'un point de vue énergétique, la colonne (1 : 1,5) donne les structures ZnS et NaCl plus stables que l'alumine- $\alpha$ . La prise en compte de la vraie stœchiométrie permet de rétablir la stabilité de la phase - $\alpha$ . Nous ne retrouvons pas la même hiérarchie que les calculs théoriques pour la stœchiométrie AlO et la structure  $\text{CaF}_2$ . Cette dernière qui est la plus stable après l'alumine- $\alpha$  en *ab initio*, est moins stable vis à vis des structures AlO selon le potentiel SMTB-Q.

Le tableau 5.10 récapitule les différentes contributions énergétiques dans les oxydes  $\text{AlO}_x$ . On remarque que l'énergie second-moment des structures du type  $\text{Ni}_3\text{P}$  et  $\text{Fe}_4\text{C}$  devient répulsive à cause d'une trop forte diminution de la partie covalente.

Param.	$\text{CaF}_2$		ZnS		NaCl		CsCl		$\text{Ni}_3\text{P}$		$\text{Fe}_4\text{C}$	
	(1 : 1,5)	(1 : 2)	(1 : 1,5)	(1 : 1)	(1 : 1,5)	(1 : 1)	(1 : 1,5)	(1 : 1)	(1 : 1,5)	(1 : $\frac{1}{3}$ )	(1 : 1,5)	(1 : $\frac{1}{4}$ )
$E_{\text{coul}}$	-3,55	-3,48	-5,25	-5,56	-5,19	-5,58	-4,48	-4,86	-1,53	-2,41	-1,17	-1,53
$E_{\text{OO}}$	1,12	1,23	0,33	0,31	0,59	0,56	0,95	0,92	0,133	0,04	0,01	0,002
$E_{\text{SM}}$	-1,90	-2,13	0,98	-0,29	-1,43	-0,65	-1,97	-1,06	1,88	0,06	-1,06	0,05
$E_{\text{coh}}$	-4,33	-4,38	-5,91	-5,54	-6,04	-5,61	-5,51	-5,01	-3,28	-2,31	-2,22	-1,48
$Q_{\text{O}} (e)$	-1,13	-1,1	-1,73	-1,83	-1,7	-1,81	-1,6	-1,74	-1,16	-1,85	-1,17	-1,69
d1v (Å)	2,14	2,13	1,87	1,87	2,01	2,02	2,13	2,14	-	-	1,41	1,99
$Z_{\text{O}}$	4		4		6		8		-		6	

TABLE 5.10: *Détail des contributions énergétiques à l'énergie de cohésion dans les oxydes AlO. La ligne « Param. » désigne la stœchiométrie utilisée pour calculer le paramètre énergétique  $\beta_i$ . Les énergies sont en eV/atome. La distance premier voisin de chaque structure ainsi que la coordinence des oxygènes sont également indiquées. Ces informations ne sont pas présentes pour la structure  $\text{Ni}_3\text{P}$  en raison d'une structure trop complexe.*

L'énergie de cohésion de la structure  $\text{CaF}_2$  est sous-estimée en raison de l'importante répulsion oxygène-oxygène. Pour cette stœchiométrie, l'oxygène n'a que 1,5 électrons au maximum sur sa couche externe qui n'est pas saturée et la répulsion, paramétrée pour une couche saturée, est donc surévaluée.

Pour les structures AlO, la partie covalente compense la répulsion oxygène-oxygène et la cohésion est assurée par la partie électrostatique.

Les résultats obtenus dans ce paragraphe montrent la flexibilité du modèle du réseau alterné pour la description de la covalence dans les oxydes d'aluminium. Il est important de noter que ces résultats sont issus de calculs utilisant les paramètres optimisés pour l'alumine- $\alpha$  (voir tableau 4.3).

### 5.3.2 Prise en compte de la liaison métallique

#### Liaison métallique et liaison iono-covalente

La liaison iono-covalente dans l'alumine résulte d'une compétition entre la partie électrostatique et la partie covalente due à la délocalisation des électrons des oxygènes vers les cations voisins.

La liaison métallique dans l'aluminium, quant à elle, est le fruit de la délocalisation dans tout le solide des électrons  $3s^23p^1$  formant la bande de conduction.

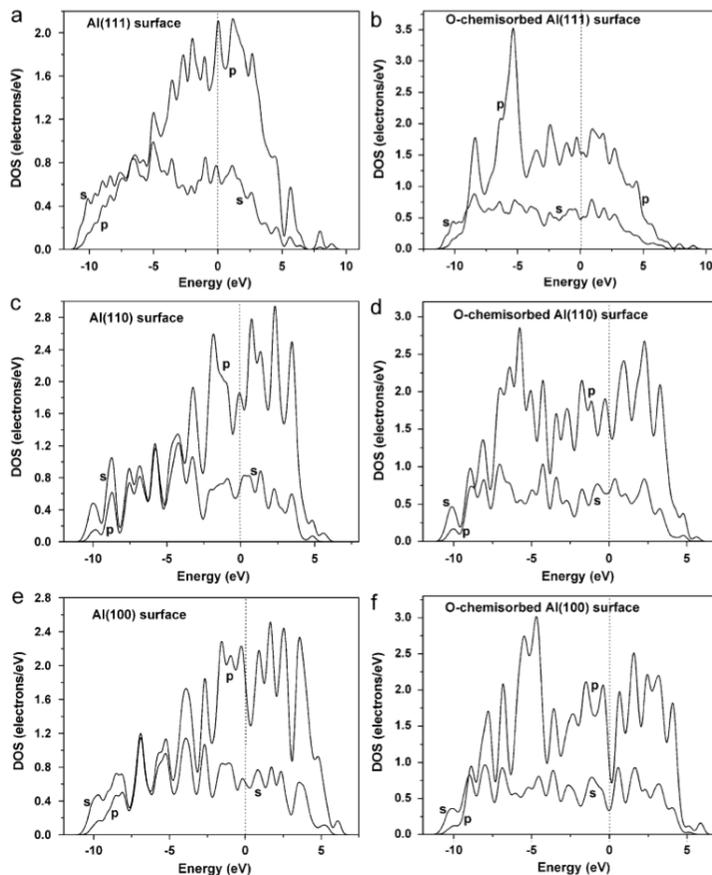


FIGURE 5.14: Densités d'états projetées sur les orbitales  $s$  et  $p$  avant et après la chimisorption d'un oxygène sur les surfaces d'aluminiums (111) (a et b), (110) (c et d) et (100) (e et f) obtenues par DFT[KBB09]. Le niveau de Fermi est indiqué par les pointillés.

Lors de l'oxydation de l'aluminium, les oxygènes se lient aux atomes métalliques de surface par une liaison iono-covalente (presque exclusivement ionique dans les premiers stades). La différence d'électronégativité entre la surface d'aluminium et l'oxygène entraîne, dans la limite purement ionique, un transfert de deux électrons métalliques par oxygène, dont la couche  $2p$  se remplit.

Lorsqu'une interface entre le métal et une couche d'oxyde est formée, l'équilibre entre les deux structures électroniques en contact s'effectue par un alignement des niveaux de Fermi. La différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le haut de la bande de conduction de l'oxyde définit la hauteur de la barrière de Schottky ([Sch38], [Bar47], [Tun00]).

Considérons tout d'abord le dépôt d'un atome d'oxygène sur une surface d'aluminium. Pour illustrer ce cas, nous avons sélectionné une étude DFT [KBB09] sur la chimisorption de l'oxygène sur plusieurs orientations de surface d'aluminium. La figure 5.14 montre les densités d'états électroniques avant et après la chimisorption d'un oxygène sur les surfaces d'aluminium d'orientation (111), (110) et (100). La liaison Al-O donne naissance à un pic situé à environ 6 eV sous le niveau de Fermi, dans la bande de conduction.

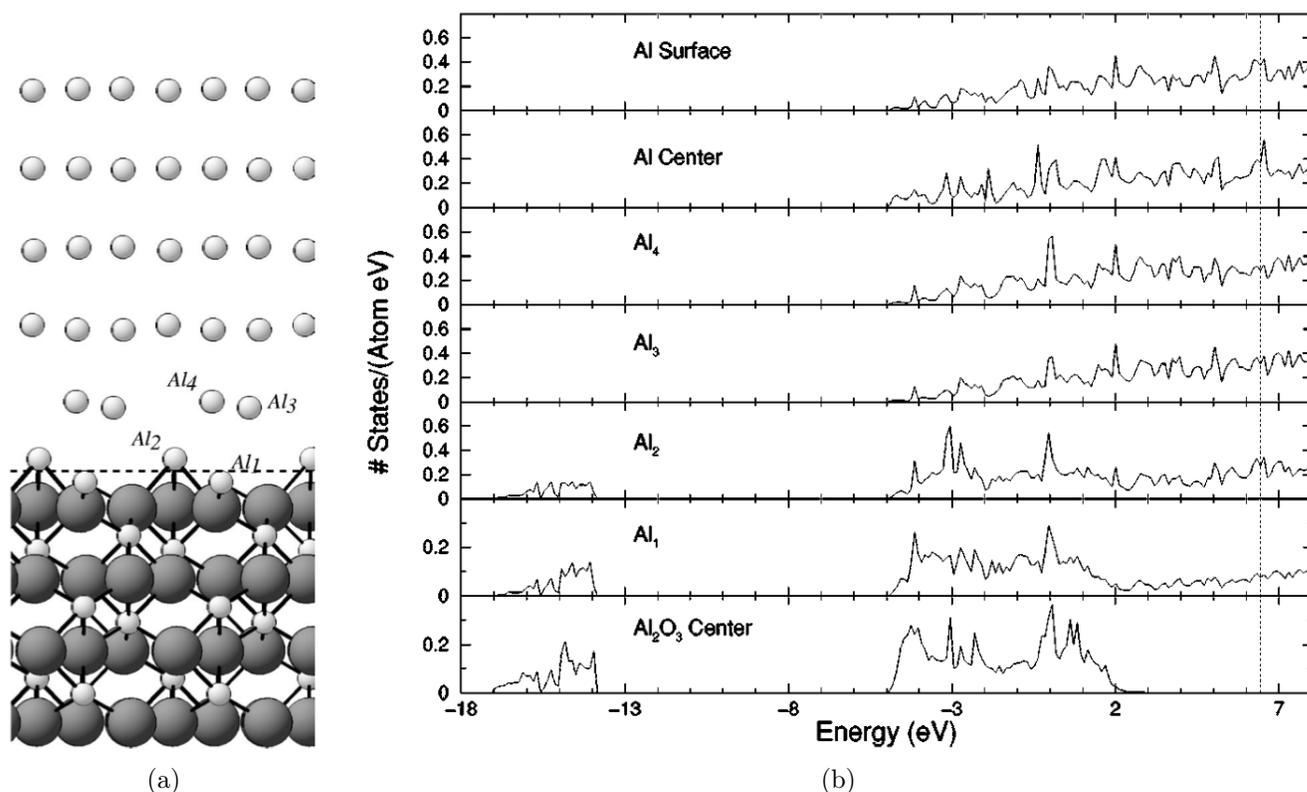


FIGURE 5.15: *Structure et densités d'états d'une interface Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) issues d'une étude ab initio [SLGHA02]. (a) Empilement atomique à l'interface Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). (b) Densité d'états projetée sur les atomes d'aluminiums à l'interface Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Les annotations « Al<sub>1-4</sub> » font références aux aluminium annoté de la figure (a).*

Sur la figure 5.15, sont maintenant représentés l'empilement atomique d'une interface Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) (figure 5.15a) et la densité d'états correspondante (figure 5.15b), issue d'une étude ab initio [SLGHA02]. Nous pouvons voir l'évolution de la DOS au fur et à mesure que l'on se déplace au travers de l'interface. Du côté du métal, les états électroniques se situent au dessus de  $-5$  eV et le niveau de Fermi à environ  $6,5$  eV. Du côté de l'oxyde, on distingue deux bandes d'énergie séparées par un gap d'environ  $9$  eV : la bande de conduction, comprise entre  $-5$  et  $3$  eV et la bande de valence, entre  $-18$  et  $-14$  eV. La bande de valence est présente sur les aluminiums Al<sub>1</sub> et Al<sub>2</sub> mais diminue progressivement. La bande de conduction de l'oxyde est englobée dans la bande de conduction du métal sur Al<sub>1</sub> et Al<sub>2</sub>. Dès l'apparition d'une hybridation Al-O, les états du métal situés au dessus de  $2$  eV diminuent.

Les deux exemples que l'on vient de montrer sont donc très différents du point de vue de la structure électronique. Dans le premier, les états électroniques des deux liaisons Al-O ne modifient que faiblement la densité d'état du métal. Dans le second, la formation des liaisons iono-covalentes tend à diminuer fortement les états métalliques et il y a apparition d'une barrière énergétique interdisant le transfert d'électrons entre les deux milieux. Nous verrons que ces deux situations doivent être traitées de manière différentes.

### 5.3.2.1 Prise en compte de la liaison métallique dans le potentiel SMTB-Q

Les potentiels interatomiques utilisés pour modéliser la liaison métallique sont des potentiels à N-corps, issus de la théorie du milieu effectif, tel le potentiel EAM (Embedded Atom Model) [DB83, DB84] ou de la méthode des liaisons fortes au second-moment de la densité d'états électroniques [CR93] que nous avons utilisée ici. L'énergie d'un site métallique s'écrit sous la forme :

$$E_{Met}^i = \sum_j A_{Met} \exp \left[ -p_{Met} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{Met}} - 1 \right) \right] - \left[ \beta_{Met}^2 \sum_j \exp \left[ -2q_{Met} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{Met}} - 1 \right) \right] \right]^{1/2} \quad (5.11)$$

Les paramètres  $A_{Met}$ ,  $p_{Met}$ ,  $\beta_{Met}$  et  $q_{Met}$  de ce potentiel sont donnés par Cleri et Rosato [CR93].

Pour tenir compte du caractère plus ou moins métallique d'une liaison sur un aluminium donné, nous introduisons une fonction de coupure  $f(Z_C^O)$ , fonction du nombre d'oxygènes premiers voisins, qui doit être égale à 1 lorsqu'il n'y a pas d'hybridation Al-O ( $Z_C^O = 0$ ) et doit tendre vers zéro lorsque la coordinence  $Z_C^O$  augmente. De plus, les dérivées aux limites doivent tendre vers 0 pour ne pas biaiser la dynamique. Ces contraintes sur les dérivées sont respectées par la fonction complémentaire de la fonction erreur que nous présentons dans la figure 5.16.

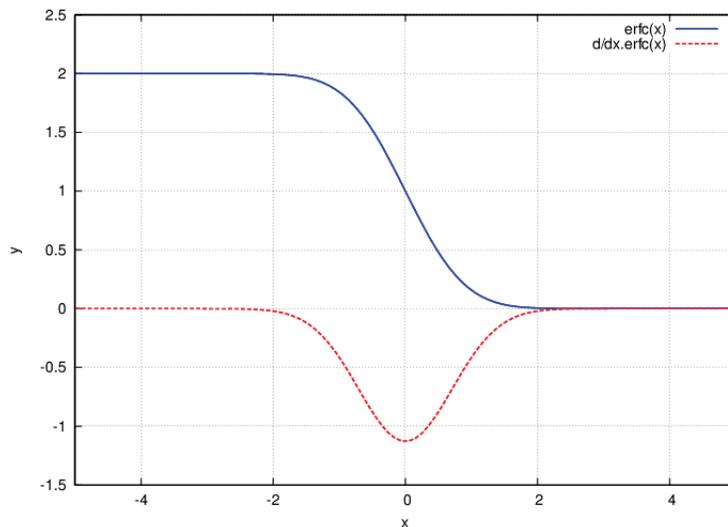


FIGURE 5.16: Fonction erreur complémentaire (*erfc*) et sa dérivée.

Après l'ajout de paramètres pour adapter la fonction à notre problème, nous obtenons la fonction de coupure suivante :

$$\begin{cases} f(x) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ a \left( \frac{x}{b} - 1 \right) \right] \\ \frac{d}{dx} f(x) = -\frac{a}{b\sqrt{\pi}} \exp \left[ - \left( a \left( \frac{x}{b} - 1 \right) \right)^2 \right] \end{cases} \quad (5.12)$$

L'énergie d'un site métallique s'écrit maintenant sous la forme :

$$E_{Met}^i = \sum_j A_{Met} \cdot \sqrt{f(Z_C^O)} \cdot \exp \left[ -p_{Met} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{Met}} - 1 \right) \right] - \left[ \beta_{Met}^2 f(Z_C^O) \sum_j \exp \left[ -2q_{Met} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{Met}} - 1 \right) \right] \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

Nous pouvons maintenant optimiser les paramètres  $a$  et  $b$  dans le cas de d'un oxygène en contact avec un volume d'aluminium.

### 5.3.2.2 Modélisation d'un oxygène dilué dans de l'aluminium pur et déposé en surface

Nous allons calculer les énergies d'insertion et de substitution d'un oxygène dans la structure cfc de l'aluminium, ainsi que l'énergie d'absorption d'un oxygène sur les surfaces d'orientation (001), (110) et (111). Le changement de stœchiométrie locale est pris en compte en ne considérant que les premiers voisins de l'oxygène. L'énergie second-moment d'un site aluminium est :

$$E_{SM}^{Al} = \sum_j^{Al} A_{Met} \cdot \sqrt{f(Z_C^O)} \cdot \exp \left[ -p_{Met} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{Met}} - 1 \right) \right] + \sum_k^O A_{Ox} \exp \left[ -p_{Ox} \left( \frac{r_{ik}}{r_0^{Ox}} - 1 \right) \right] \quad (5.14)$$

$$- \left[ \beta_{Met}^2 f(Z_C^O) \sum_j^{Al} \exp \left[ -2q_{Met} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{Met}} - 1 \right) \right] + \beta_C^2 \sum_k^O \exp \left[ -2q_{Ox} \left( \frac{r_{ik}}{r_0^{Ox}} - 1 \right) \right] \Delta Q_{Al} \right]^{1/2},$$

où tous les voisins sont groupés sous la même racine carrée.

Dans le cas de la substitution d'un atome d'aluminium par un oxygène, nous partons d'un système comprenant une boîte contenant  $n$  atomes d'aluminium, d'énergie  $E_0[n \cdot Al]$ , et d'un atome d'oxygène d'énergie  $\frac{1}{2}E_{O_2}$  à l'extérieur de la boîte. Le système final est composé d'une boîte contenant  $n - 1$  atomes d'aluminium et un atome d'oxygène, d'énergie  $E_0[(n - 1) \cdot Al + O]$ . L'énergie de substitution s'écrit alors :

$$E_{Sub} = E_0[(n - 1) \cdot Al + O] - \frac{n - 1}{n} E_0[n \cdot Al] - \frac{1}{2} E_{O_2} \quad (5.15)$$

Dans le cas de l'insertion d'un atome d'oxygène dans un site interstitiel, le nombre d'atomes d'aluminium reste constant :

$$E_{Ins} = E_0[n \cdot Al + O] - E_0[n \cdot Al] - \frac{1}{2} E_{O_2} \quad (5.16)$$

Pour la chimisorption d'un atome d'oxygène sur une surface, nous utiliserons l'expression (5.16), en nous servant d'une boîte sous forme de « slab », c'est à dire contenant deux surfaces. Les relaxations des systèmes sont réalisées conformément au protocole du paragraphe 5.1.3.

### Choix des paramètres de la fonction de coupure de la liaison métallique

Nous avons testé deux jeux de paramètres  $\{a; b\}$  pour la fonction de coupure, que nous présentons sur la figure 5.17. Le premier jeu  $\{2,5; 3\}$  donne une atténuation douce de la liaison métallique et le second  $\{3; 1,5\}$  une décroissance plus brutale.

Les résultats, pour ces deux jeux de paramètres, sont présentés dans le tableau 5.11a.

Etonnamment, c'est la fonction de coupure la plus « brutale » qui donne les énergie les plus basses et en meilleur accord avec les calculs ab initio. Cela se comprend en observant les déplacements des

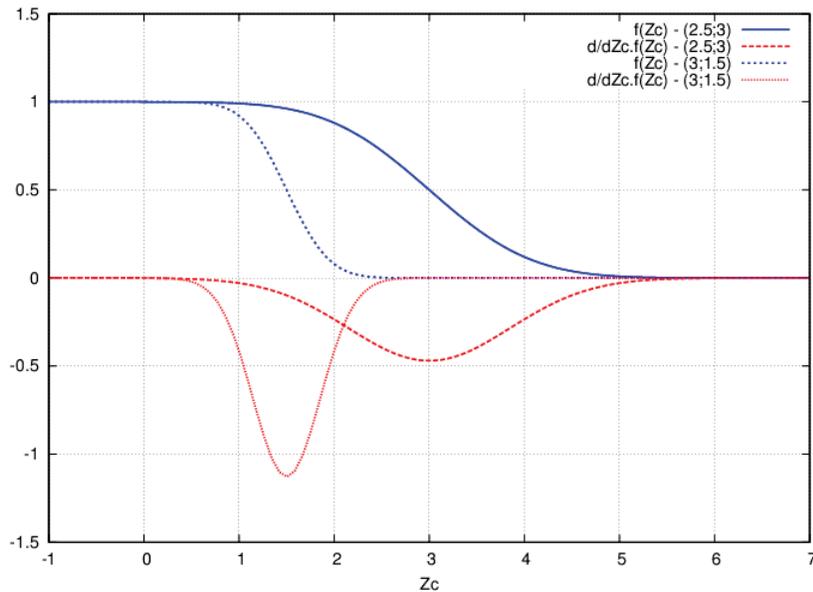


FIGURE 5.17: Fonctions de coupure et leurs dérivées utilisées pour la liaison métallique Al-Al. Les fonctions sont centrées à une coordinence  $Z_C = 3$  et  $Z_C = 1.5$ .

	SMTB-Q		Ab initio [Els10]	O Sub.		O Octa.		O Tétra.	
	{2,5; 3}	{3; 1,5}		Al	O	Al	O	Al	O
Al volume	-3,33	-3,33	-						
O Sub. (eV)	-4,30	-6,54	-8,61						
$Q_{Al}/Q_O$	0,14/-1,35	0,14 /-1,35							
O Octa. (eV)	-7,32	-9,28	-10,22						
$Q_{Al}/Q_O$	0,5/-1,96	0,5/-1,96							
O Tétra. (eV)	-7,17	-8,51	-8,54						
$Q_{Al}/Q_O$	0,68/-1,95	0,68/-1,95							
	(a)			$n_o/n$	0,25	0,5	0,75		

TABLE 5.11: (a) Energies de substitution et d'insertion d'un atome d'oxygène dans la structure cfc de l'aluminium. (b) Paramètres spécifiques de ces processus. De haut en bas, nombre d'atomes, stœchiométries, charges ioniques, intégrales de saut et nombre d'états hybridés par aluminium.

aluminiums autour de l'oxygène. Ceux obtenus avec les paramètres {2.5; 3} sont beaucoup plus importants que ceux obtenus avec le jeu {3; 1,5}. La diminution brutale de la liaison métallique empêche le rapprochement aluminium-oxygène induit par la force électrostatique qui perturbe la structure cfc. Malgré la relaxation plus importante pour la fonction de coupure « douce », les charges sont trop faibles pour compenser la diminution de la liaison métallique par l'énergie électrostatique. Les énergies obtenues avec les paramètres {3; 1,5} sont en très bon accord avec les calculs ab initio en ce qui concerne les insertions, mais l'énergie de substitution est sous-estimée de 2 eV, ce qui est moins grave, étant donné que ce processus n'est pas véritablement réaliste.

## Energie des sites de chimisorption de l'oxygène sur une surface d'aluminium

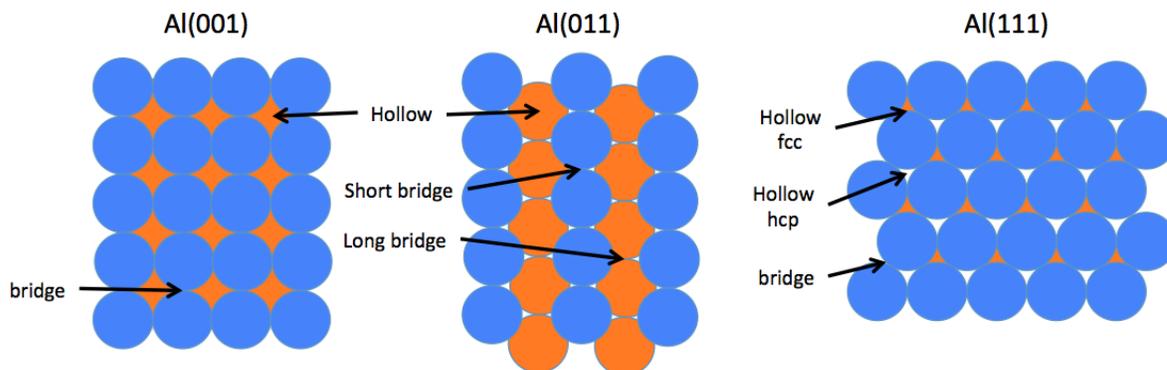


FIGURE 5.18: Sites de chimisorption sur les surfaces (001), (011) et (111).

Les énergies de chimisorption de l'oxygène sur les surfaces (001), (110) et (111) sont présentées dans le tableau 5.12. Les noms des différents sites de chimisorption sont indiqués sur la figure 5.18.

	STMB-Q	<i>Ab initio</i>		STMB-Q	<i>Ab initio</i>		STMB-Q	<i>Ab initio</i>
Al ( $\text{J.m}^{-2}$ )	0,822		Al ( $\text{J.m}^{-2}$ )	0,896		Al ( $\text{J.m}^{-2}$ )	0,758	
O Top	-5,65		O Top	-5,74		O Top	-5,94	
O Hollow	-6,51	-3,3	O Hollow	-5,89	-4,3	O Hol. hcp	-5,98	
O Bridge	-5,68		O Bridge (L)	-5,19		O Hol. fcc	-5,92	-4,8 - -4,9
			O Bridge (S)	-5,6		O Bridge	-5,08	

(a) Surface (001) d'aluminium.

(b) Surface (110) d'aluminium.

(c) Surface (111) d'aluminium.

TABLE 5.12: Energie de chimisorption, en eV, des différents sites pour les surfaces (001), (110) et (111). Les calculs *ab initio* sont issus de l'étude [KBB09].

Conformément aux calculs *ab initio*, nous trouvons que les sites d'adsorption les plus stables sont les sites de type « hollow » qui présentent la plus grande coordinence Al-O. Il faut souligner ici que la hiérarchie entre les sites « hollow » des différentes surfaces ne suit pas celle des calculs *ab initio*.

Au vu de l'ensemble des résultats présentés ci-dessus, et bien qu'ils soient globalement assez comparables avec les calculs *ab initio*, il est clair que des améliorations doivent être apportées au modèle pour traiter de façon plus précise les interactions mixtes, métalliques et iono-covalentes dans les systèmes dilués en oxygène, apparaissant lors des premiers stades d'oxydation. Il est probable que le problème vient de la façon dont on prend en compte les variations du nombre d'états hybridés et des intégrales de saut avec la stoechiométrie locale, qui est difficile à définir. Soulignons que ce travail représente la première tentative de modélisation de tels systèmes avec un modèle à charges variables, qui tient compte de façon réaliste du caractère iono-covalent de la liaison métal-oxygène. D'autre part, rappelons que, tous les calculs sont effectués avec le jeu de paramètres du modèle déterminés pour l'alumine  $\alpha$  (voir tableau 4.3).

### 5.3.2.3 Relaxation des structures $\text{AlO}_x$

La prise en compte de la liaison métallique va nous permettre d'obtenir une description complète des structures  $\text{Ni}_3\text{P}$  et  $\text{Fe}_4\text{C}$  qui sont exédentaires en aluminium par rapport à l'alumine. Les résultats obtenus avec et sans la liaison métallique sont présentés dans le tableau 5.13.

Structure	ab initio <sup>a</sup>			SMTB-Q ( $y : x$ )			SMTB-Q ( $y : x$ ) + (Al-Al)		
	$E_{coh}$ (eV/atome)	$\Delta H$ (eV)	maille (Å)	$E_{coh}$ (eV/atome)	$\Delta H$ (eV)	maille (Å)	$E_{coh}$ (eV/atome)	$\Delta H$ (eV)	maille (Å)
$\text{CaF}_2$	-5,38	-3,32	4,67	-4,41	-8,32	4,93	-4,41	-8,14	4,93
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	-6,6	0,0	4,76 12,99	-6,4	0,0	4,81 13,06	-6,4	0,0	4,81 13,06
$\text{ZnS}$	-5,12	-5,61	4,41	-5,53	-2,12	4,33	-5,53	-2,12	4,33
$\text{NaCl}$	-4,55	-9,03	4,33	-5,61	-1,65	4,04	-5,61	-1,67	4,04
$\text{CsCl}$	-4,05	-12,03	2,68	-5,0	-5,3	2,47	-5,0	-5,3	2,47
$\text{Ni}_3\text{P}$	-3,65	-34,41	9,47 4,71	-2,31	-41,45	8,46 10,0	-3,65	-33,44	9,9 4,71
$\text{Fe}_4\text{C}$	-3,99	-32,36	4,18	-1,48	-56,43	3,99	-3,76	-42,74	4,38

<sup>a</sup> : [LT12]

TABLE 5.13: Description des structures  $\text{AlO}_x$  avec une répartition homogène de l'énergie covalente entre les réseaux cations et anions et la liaison métallique. Les colonnes  $\Delta H$  indiquent l'énergie des transitions de chaque structure vers l'alumine- $\alpha$  suivant les réactions (5.3) et (5.4).

Comme attendu, les énergies et les paramètres des phases  $\text{AlO}_2$  et  $\text{AlO}$  ne changent pas avec la prise en compte de la liaison métallique. En revanche, les structures  $\text{Ni}_3\text{P}$  et  $\text{Fe}_4\text{C}$  sont maintenant bien décrites et nous retrouvons non seulement les paramètres de maille mais également la hiérarchie entre les deux phases avec des énergies voisines de celles reportées en ab initio. La prise en compte de la liaison métallique, si elle est perfectible dans le cas des systèmes dilués en oxygène, est parfaitement efficace pour un oxyde.

### 5.3.2.4 Interface métal/oxyde

Nous allons, dans cette partie, mettre en évidence l'importance de la prise en compte de la barrière de Schottky. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 5.3.2, cette barrière empêche les électrons de passer des états du métal vers les états de la bande de conduction de l'oxyde. Cette barrière intervient lorsque deux matériaux dotés de structures électroniques différentes sont mis en contact, ce qui est le cas lors de la formation d'un oxyde à la surface d'un métal. Les états impliqués dans la liaison spécifique aux deux matériaux appartiennent à deux bandes d'énergie différentes. La distribution de charges dans un milieu est obtenue par l'égalisation des potentiels chimiques électroniques. Les charges se réarrangent alors dans tous les milieux. La conséquence de la présence d'une barrière Schottky serait d'égaliser les potentiels séparément dans les deux milieux. Un exemple est donné sur la figure 5.19.

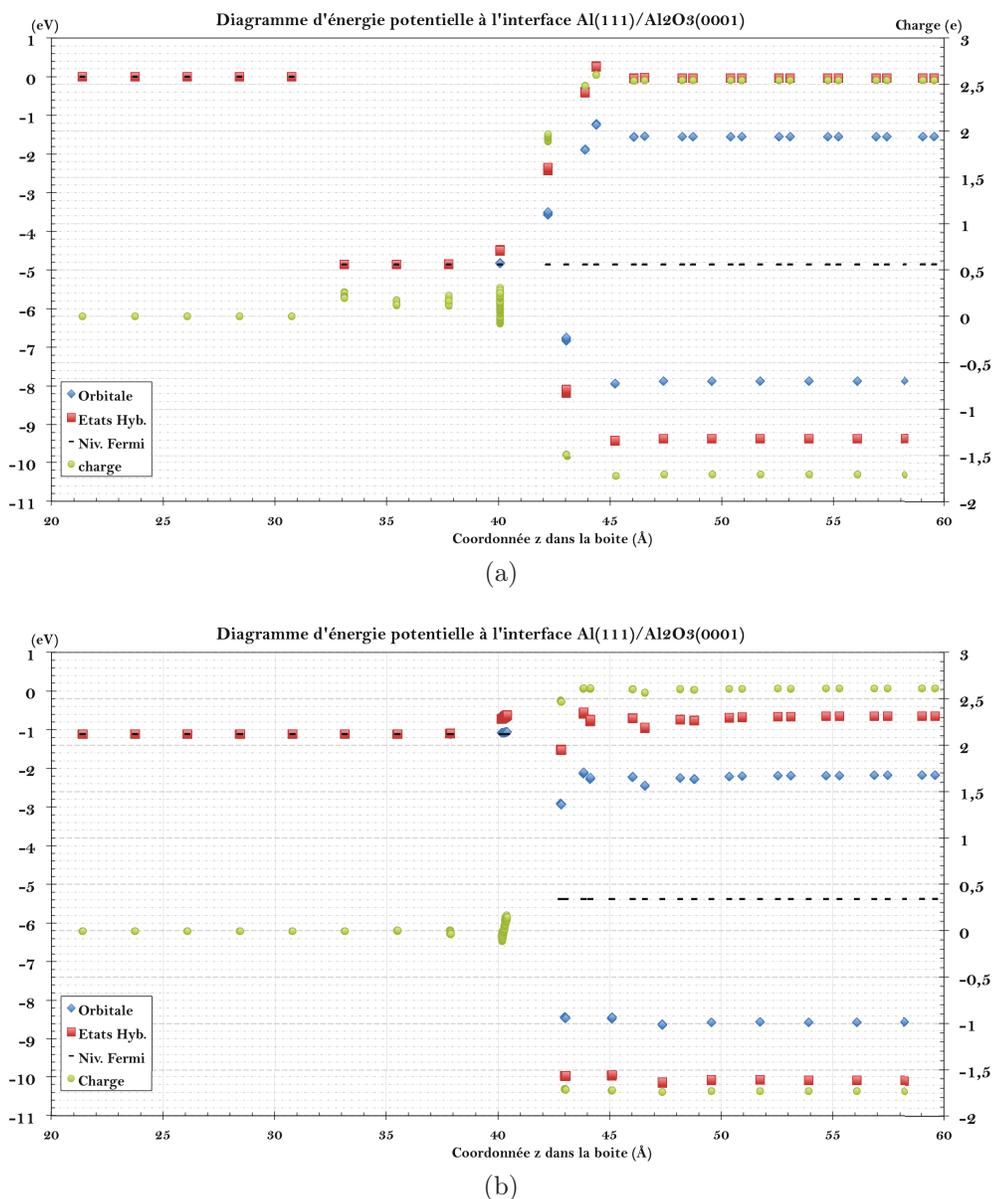


FIGURE 5.19: Modélisation d'une interface  $Al(111)/Al_2O_3(0001)$  terminée par un aluminium. (a) Interface sans tenir compte de la barrière de Schottky. (b) Interface en tenant compte de la barrière de Schottky.

Nous avons modélisé une interface  $Al(111)/\alpha - Al_2O_3(0001)$  dont l'oxyde est terminé par un aluminium. Dans la figure 5.19a la distribution des charges est obtenue en égalisant les potentiels électroniques dans tout l'oxyde avec les premières couches du métal jusqu'à une distance de 11 Å suivant la procédure « groupeQEq ». Dans cette situation, l'égalisation des potentiels entraîne un transfert de charges du métal vers l'oxyde. Les charges dans l'oxyde diminuent alors de  $Q_O = -1,74e$  en volume à  $Q_O = -1,71e$  et  $Q_{Al} = 2,61e$  en volume à  $Q_{Al} = 2,54e$ . Dans le métal on peut voir les charges augmenter positivement. Dans le cas présenté sur la figure 5.19b, nous avons considéré deux groupes QEq. L'un pour le métal et l'autre pour l'oxyde. Dans cette situation, l'égalisation des potentiels n'entraîne pas un transfert de charges du métal vers l'oxyde. Nous observons que les orbitales de l'aluminium s'alignent sur la valeur opposée à son électronégativité (1,19 eV) alors

que l'oxyde a son niveau de Fermi dans le gap à  $-5,28$  eV. On voit une accumulation des charges à l'interface alors que les charges en volume de l'oxyde sont  $Q_{Al} = 2,61e$  et  $Q_O = -1,74e$ .

Ici, les potentiels électroniques des deux matériaux sont séparés de plus de 4 eV (c-a-d  $-1,19$  eV pour Al pur et  $-5,28$  eV pour  $Al_2O_3$ ). Une modélisation correcte de l'interface métal/oxyde nécessite de traiter chacune des structures électroniques séparément dès lors que les électrons responsables de la cohésion occupent des états dans deux bandes d'énergies différentes (une localisée dans le métal et l'autre dans l'oxyde, cf. la DOS représentée figure 5.15b). Elle rend nécessaire l'utilisation de deux groupes  $Q_{eq}$  pour déterminer la distribution des charges occupant deux bandes d'énergies différentes caractérisées par deux potentiels électroniques différents. Dans le cadre d'une modélisation de la croissance d'oxyde sur un métal, le traitement de la distribution des charges nécessite sans doute un travail supplémentaire.

### 5.3.3 Modélisation des structures $AlO_x$ par dynamique moléculaire

Nous allons étudier le comportement des différentes structures  $AlO_x$  en DM. Nous tiendrons compte de la variation des intégrales de saut avec la stœchiométrie ainsi que des liaisons métalliques. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble thermodynamique isobare-isotherme NPT. Nous étudierons plus particulièrement les structures  $AlO$ , sous stœchiométriques en oxygène, et  $AlO_2$ , sur stœchiométriques en oxygène, lesquelles, nous le verrons, donnent lieu à des transitions de phases.

En ce qui concerne la stœchiométrie  $Al_3O$ , nous avons constaté que la structure de type  $Ni_3P$  n'était pas stable à 300 K. La figure 5.20a montre l'évolution de la structure après 86 ps. La structure a complètement perdu la symétrie initiale. Ce résultat était prévisible puisque la structure de l'aluminium dans  $Ni_3P$  est très différente de la structure stable (cfc) de l'aluminium. En revanche, la structure de type  $Fe_4C$  reste stable. La structure cfc de l'aluminium résiste bien à la montée en température à 1200 K, comme le confirme la figure 5.20b. Aucune modification de la structure n'est apparue au cours de nos simulations.

#### 5.3.3.1 Les structures $AlO$

La stabilité des structures de stœchiométrie  $AlO$  suit l'ordre suivant :  $NaCl > ZnS > CsCl$ . La structure  $NaCl$  reste stable à une température de 1900 K. L'évolution de l'énergie potentielle au cours du temps est présentée sur la figure 5.21a. Comme le montre clairement la figure 5.21b, la structure  $ZnS$  est stable à 300 et à 1200 K. En revanche, nous constatons à 2000 K une transition de phase vers la structure  $NaCl$ , avec une barrière d'énergie d'environ 0,05 eV.

Rappelons que  $NaCl$  et  $ZnS$  ont une structure du sous-réseau oxygène identique, avec les ions aluminiums dans les sites octaédriques pour  $NaCl$  et dans les sites tétraédriques pour  $ZnS$ . La transition de phase  $ZnS$  vers  $NaCl$  se caractérise par une diminution de la taille de la boîte selon la direction  $[010]$  et un élargissement dans les deux autres directions. Ce phénomène est illustré par la figure 5.22.

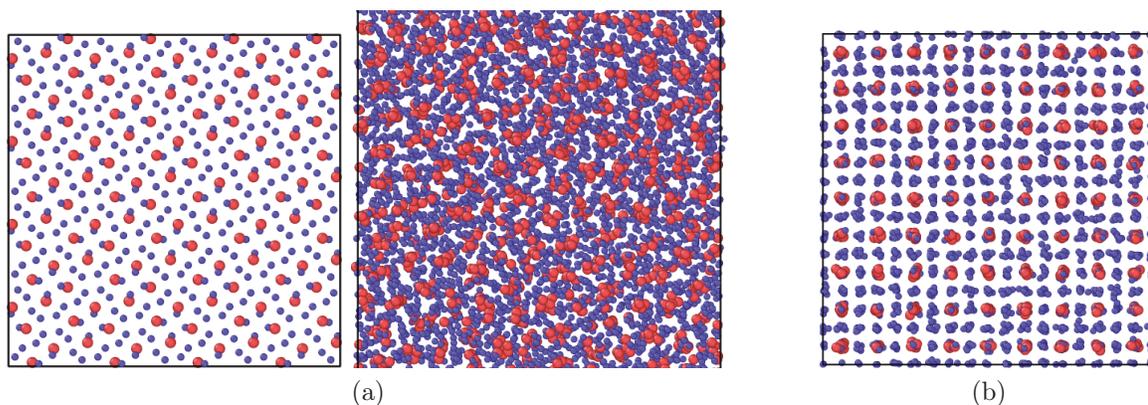


FIGURE 5.20: Structure  $Ni_3P$  à 300K et  $Fe_4C$  à 1200K en DM (NPT) à pression nulle. (a) Evolution de la structure  $Ni_3P$  entre la configuration initiale, à gauche, et après 86 ps, à droite, suivant la direction  $[001]$ . On observe une amorphisation de la structure. (b) Structure  $Fe_3C$  suivant la direction  $[001]$  après 75 ps.

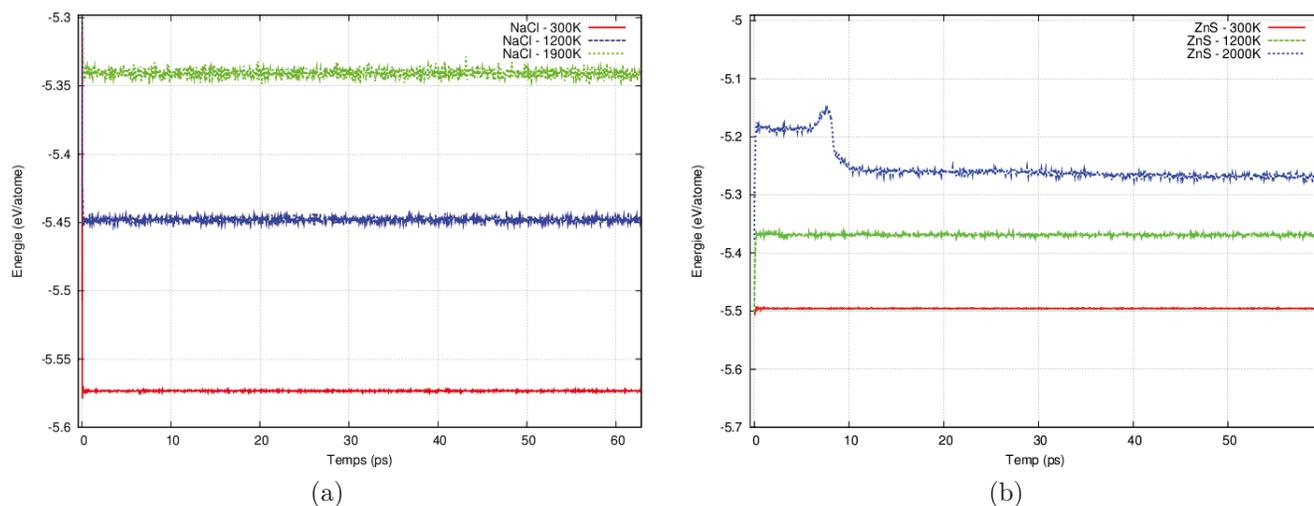


FIGURE 5.21: Energies potentielles des structures  $NaCl$  et  $ZnS$  durant la DM (NPT) à pression nulle. (a) Structure de type  $NaCl$  à 300, 1200 et 1900 K. (b) Structure de type  $ZnS$  à 300, 1200 et 2000 K.

Nous observons que la structure  $NaCl$  obtenue n'est pas monocristalline mais possède quatre joints de grains, orientés à environ  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres. Les composantes de l'énergie de cohésion reportées sur la figure 5.23 montrent deux choses : (i) le moteur de cette transition est le gain d'énergie covalente, l'énergie électrostatique augmentant après la transition, (ii) le saut d'énergie électrostatique au moment de la transition constitue la barrière énergétique entre les deux configurations.

La structure  $CsCl$  n'est pas stable à cette température. Durant la simulation à 1200 K, nous constatons une amorphisation presque immédiate comme montré sur la figure 5.24 entre les instants  $t = 0$  ps et  $t = 0,4$  ps. Ensuite, nous observons une réorganisation très lente de la structure avec une diminution constante de l'énergie totale du système, uniquement due à la partie électrostatique.

La structure  $CsCl$  de départ est composée d'un réseau cubique simple d'oxygènes avec un ion

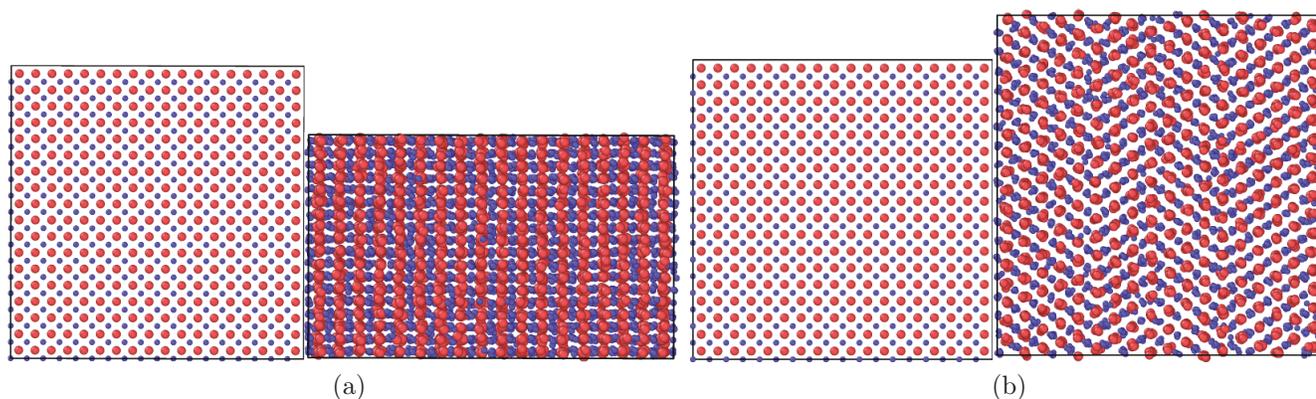


FIGURE 5.22: Transition de phase de la structure de type ZnS vers un polycristal de NaCl. (a) Vue de la structure selon l'axe [001]. (b) Vue de la structure selon l'axe [010].

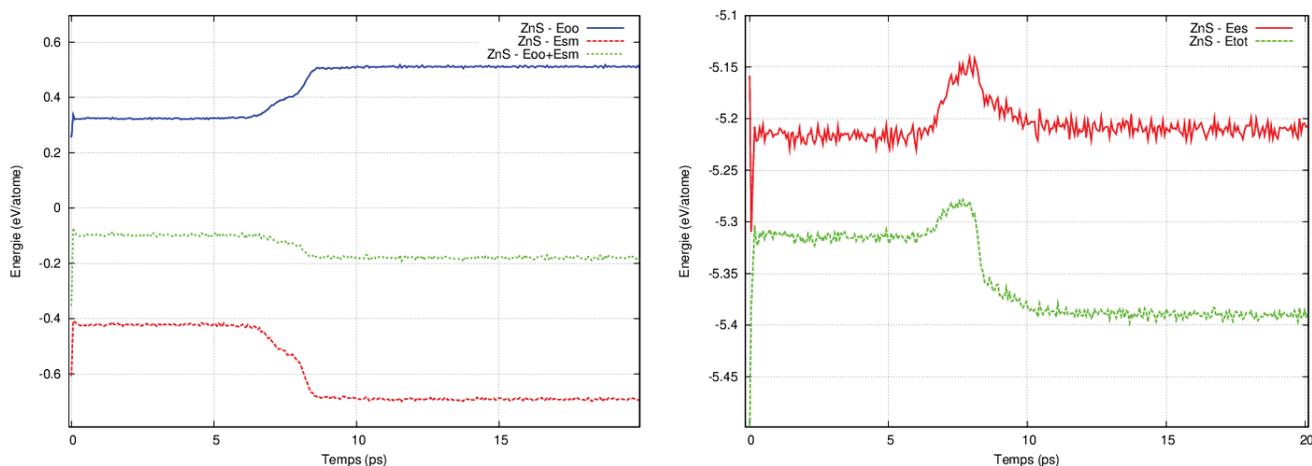


FIGURE 5.23: Energie de cohésion et ses principales contributions (énergies électrostatique,  $E_{ES}$ , répulsion oxygène  $E_{OO}$  et interaction Al-O,  $E_{SM}$ ) des structures ZnS et NaCl au cours de la transition de phase à 2000 K.

aluminium en son centre. La coordinence entre les oxygènes et les aluminiums est donc de huit. Cette structure CsCl évolue vers une nouvelle structure où les oxygènes sont majoritairement hcp comme l'indique l'analyse CNA représentée sur la figure 5.24. Sur cette figure, on note également une augmentation de la structure cubique à faces centrées. Il faut mentionner que les deux structures sont très proches et ne se distinguent par CNA que grâce à la statistique entre les deux triplets (421) et (422). L'hexagonal possède deux triplet à 50% alors que le cfc a 100% de (421).

La structure normalement attendue est la structure NaCl qui est énergétiquement la plus stable pour la stœchiométrie AlO. Par conséquent, nous pensons que notre système de départ n'est pas adapté pour reproduire la transition CsCl vers NaCl et proposons donc le nouveau système ci-dessous pour observer cette transition.

Dans ce nouveau système à 300 K, nous avons ajouté des défauts en modifiant la répartition initiale des atomes. Ainsi, nous avons enlevé une couche d'oxygène et à contrario, nous avons rapproché deux couches d'aluminium. Cette simulation a été réalisée à 300K durant 145 ps. La boîte de

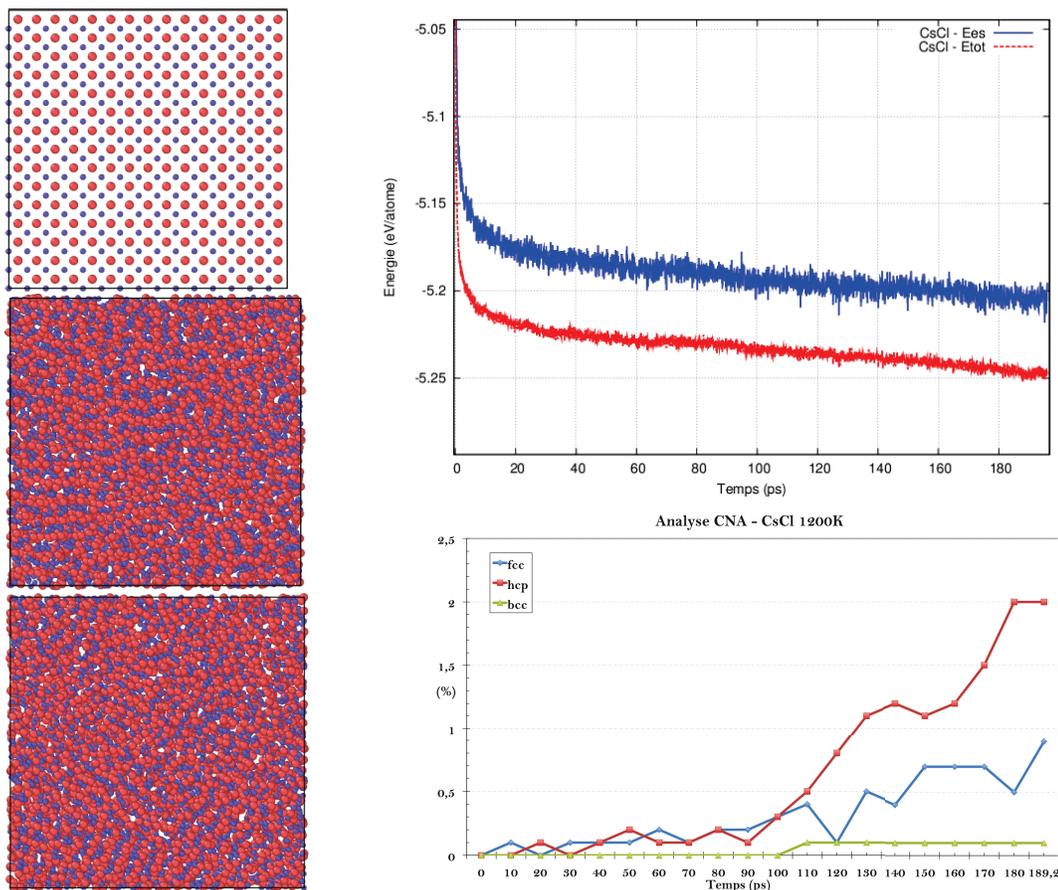


FIGURE 5.24: Evolution de la structure CsCl à 1200 K. A gauche, la structure selon la direction [001] à  $t=0$ , 0,4 et 189 ps. En haut à droite, évolution de l'énergie électrostatique ( $E_{ES}$ ) et de l'énergie de cohésion ( $E_{tot}$ ) de la boîte au cours de la simulation. En bas à droite, évolution de la structure oxygène durant la simulation par analyse CNA.

simulation de départ est présentée sur la figure 5.25. L'effet dû à la présence de ces deux défauts est très important et nous constatons rapidement la formation d'une structure organisée dans une partie de l'échantillon. L'analyse CNA de la structure oxygène nous indique localement un fort pourcentage d'atome en environnement fcc, ce qui est conforme avec la formation d'une phase NaCl.

Nous constatons que l'allure de la courbe donnant l'énergie de cohésion du système est la même pour les simulations à 1200 et 300 K (figures 5.26 et 5.24). En revanche, lorsqu'on compare la composante électrostatique obtenue à 300K, on s'aperçoit qu'une autre composante contribue à la diminution de l'énergie (la courbe rouge décroît plus rapidement que la courbe bleue sur la figure ci-dessus). En effet, l'énergie de répulsion entre les oxygènes reste constante alors que l'énergie de second-moment diminue. Cela implique que la structure oxygène ne bouge pratiquement pas, alors que les aluminiums se réorganisent à l'intérieur.

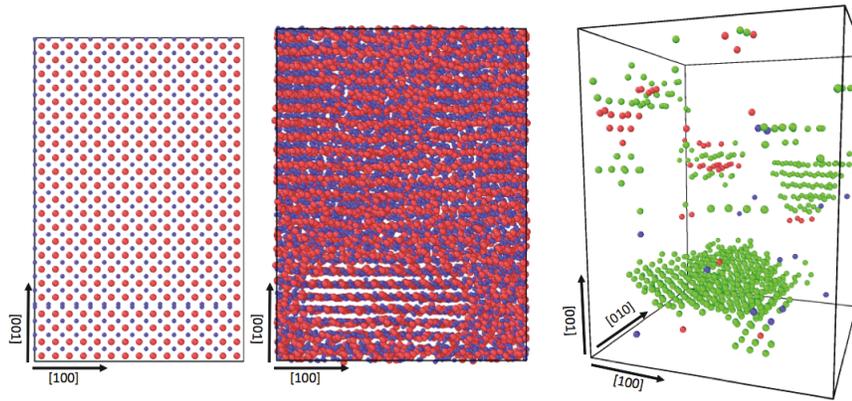


FIGURE 5.25: De gauche à droite, vues de la structure  $\text{CsCl}$  selon la direction  $[010]$  à  $t = 0$  ps et à  $t = 145$  ps à 300 K. A droite, analyse de la structure oxygène par CNA. En vert, les oxygènes ayant un environnement local cfc (10.8%). En rouge, ceux avec un environnement local hcp (0.9%) et en bleu, ceux avec un environnement local bcc (0.3%).

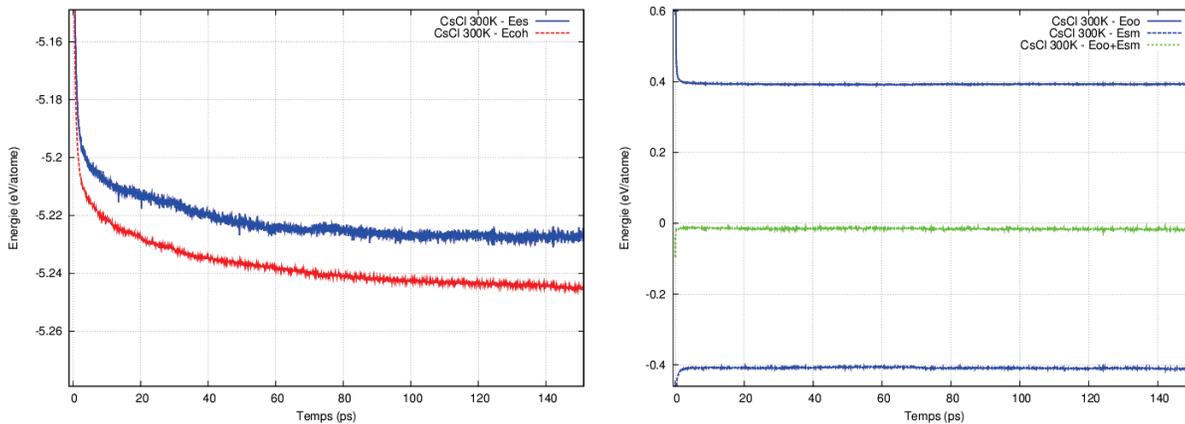


FIGURE 5.26: A gauche, évolution des énergies de cohésion et électrostatique. A droite, les composantes second-moment et répulsion oxygène-oxygène, ainsi que la résultante des deux.

### 5.3.3.2 La structure $\text{AlO}_2$

La structure  $\text{CaF}_2$  initiale est formée d'une structure oxygène cubique simple (cs), dans laquelle les ions aluminium occupent tous les sites octaédriques. Après simulation à 300 K durant 10 ps, l'analyse CNA de la structure oxygène de la figure 5.27 montre une relaxation vers une autre structure. En effet, la structure initialement cubique simple de l'oxygène se transforme en cours de simulation en deux structures hcp, séparées par deux joints de grains. Dans ces deux grains, les aluminiums occupent en grande partie des sites octaédriques de la structure oxygène. Les octaèdres sur un même plan partagent une arête et un sommet avec les octaèdres d'un plan voisin. De part et d'autre du joint de grains central, la stoechiométrie de l'oxygène est de 1,85 ( $\text{AlO}_{1,85}$ ) et 1,87 ( $\text{AlO}_{1,87}$ ) respectivement. Les joints de grains formés sont poreux car constitués d'un excès d'atomes d'oxygène non liés à un métal.

D'un point de vue énergétique, la transition s'effectue en deux étapes. La première, est la conséquence de la forte diminution de la répulsion O-O qui entraîne une diminution de l'énergie de

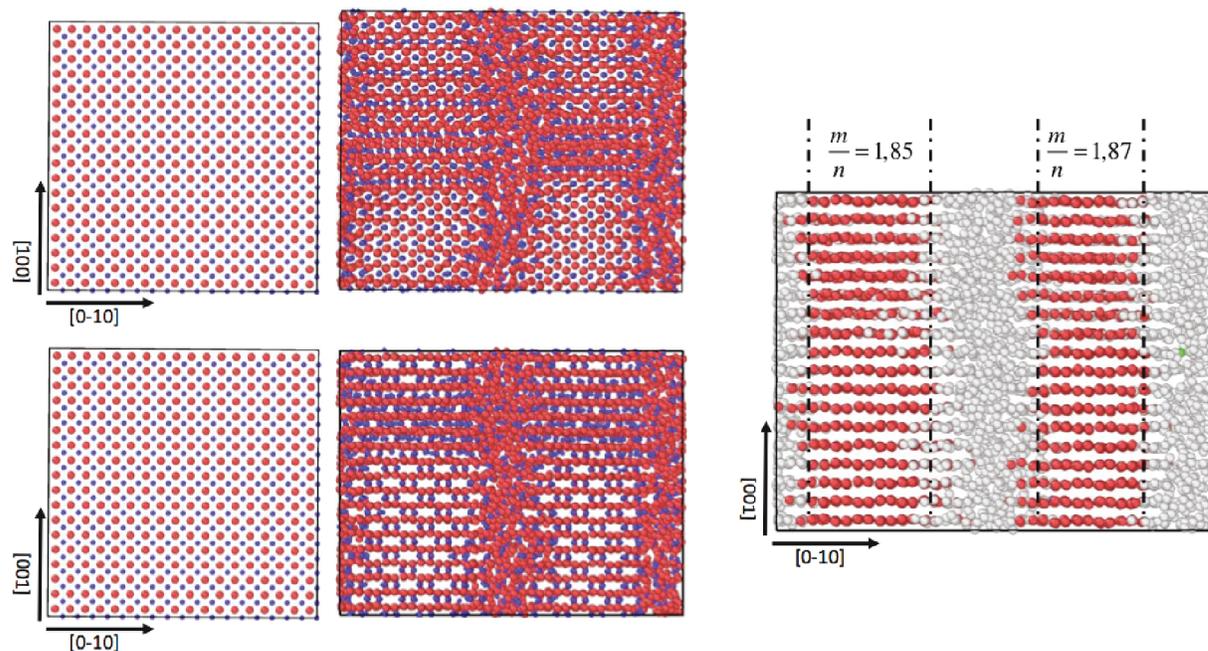


FIGURE 5.27: *A gauche, boîte de simulation à 300 K de structure  $\text{CaF}_2$  à  $t = 0$  ps et à  $t = 10$  ps selon les direction  $[001]$  (en haut) et  $[-100]$  (en bas). A droite, analyse CNA de la structure oxygène : en rouge, oxygènes dans un environnement hcp et en blanc oxygènes dans une structure probablement amorphe.*

cohésion de plus de 0,6 eV. La structure se dilate alors, sans toutefois entrainer de réarrangement atomique. Ensuite, la structure reste stable avant d'opérer une transition de phase vers la structure oxygène hcp, stabilisée par la diminution de la répulsion oxygène-oxygène, le gain en énergie électrostatique étant compensé par la perte d'énergie second-moment. Cette transition est la conséquence de la sur-stœchiométrie en oxygène que les aluminiums n'arrivent pas à accommoder au sein de la structure  $\text{CaF}_2$ .

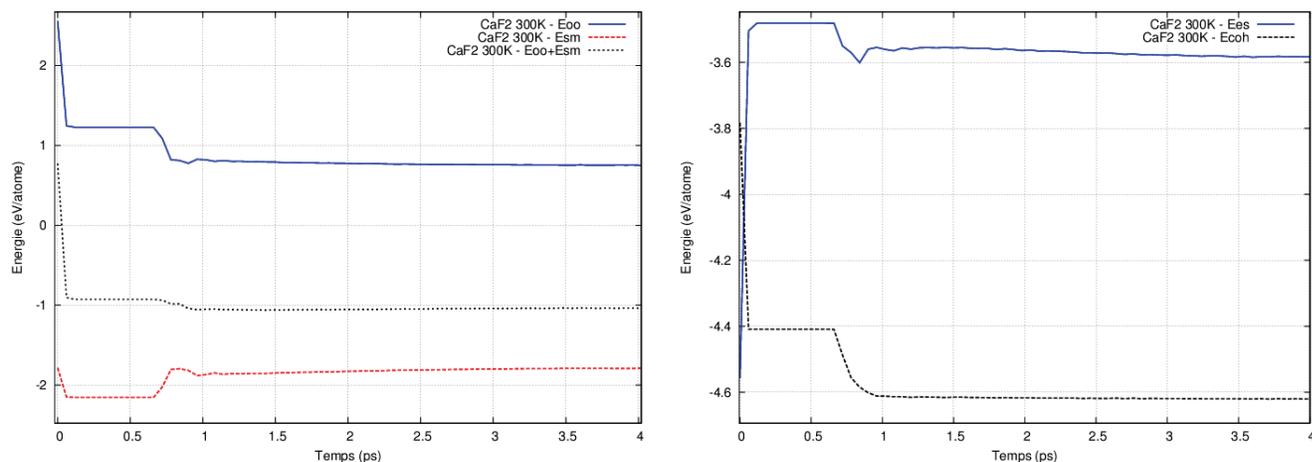


FIGURE 5.28: *Evolution de l'énergie de cohésion et ses différentes contributions : énergies électrostatique,  $E_{ES}$ , répulsion oxygène  $E_{OO}$  et interaction Al-O,  $E_{SM}$ , durant la transition de phase à 300 K de la structure  $\text{CaF}_2$ .*

### 5.3.3.3 Bilan des relaxations

Différentes structures  $\text{AlO}_x$  susceptibles d'apparaître au cours de l'oxydation de l'aluminium ont été étudiées. Les structures de stœchiométrie AIO ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CsCl}$ ) tendent à transiter vers la structure  $\text{NaCl}$ , la plus stable. Elles possèdent toutes une structure oxygène cfc avec les aluminiums en site octaédrique. A partir de la structure  $\text{CsCl}$  parfaite, nous observons l'apparition d'une structure oxygène hcp, tandis qu'une seconde simulation en présence de défauts (plan d'oxygène manquant et deux plans d'Al très proches) conduit à la transition de phase vers la structure  $\text{NaCl}$ . L'existence d'une phase AIO métastable possédant une structure oxygène hcp est possible, mais elle n'a pas été mise en évidence dans les simulations. L'oxyde  $\text{AlO}_2$ , de structure  $\text{CaF}_2$ , évolue d'une structure oxygène cfc vers une structure hcp, plus favorable énergétiquement du point de vue de la répulsion oxygène-oxygène. Dans cette structure, les aluminiums sont placés en grande majorité dans les sites octaédriques, avec une diminution locale de la stœchiométrie.

Il ressort de ces résultats, que, pour les stœchiométries égales à un, la structure oxygène cfc est favorisée, tandis que pour les stœchiométries supérieures à 1,5, c'est la structure hcp qui apparaît préférentiellement. L'ensemble de ces résultats est résumé sur la figure 5.29.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé le travail effectué par dynamique moléculaire avec le potentiel SMTB-Q. Il a été incorporé dans le code massivement parallélisé LAMMPS qui permettra de faire partager à la communauté scientifique nos avancées. Grâce à ce logiciel nous avons étudié par DM la description de la liaison Al-O sous plusieurs contraintes.

Dans un premier temps, sous haute pression. Nous avons constaté dans ces conditions que le potentiel était capable de modéliser le comportement énergétique de différentes structures. Bien que nous n'ayons pas eu l'occasion d'observer de transition entre la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et la structure du type  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (II), mise en évidence expérimentalement, nous avons constaté une transition de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vers une structure monoclinique à 400 GPa. Cette différence de comportement a été interprété à partir de la description perfectible des constantes élastiques de l'alumine- $\alpha$ .

Dans un deuxième temps, l'étude a été réalisée pour des températures de 300 à 1500 K. Nous avons constaté un début de réduction de l'alumine- $\gamma$  à partir de 900 K. Ce comportement résulte de la non application du principe de répartition homogène de l'énergie covalente entre les réseaux anions et cations qui est résumé par la relation suivante :

$$\beta_A^2 Z_A = \beta_C^2 Z_C, \quad (5.17)$$

avec  $\beta_i$  l'énergie de saut d'un électron entre l'orbitale du site  $i$  vers une orbitale voisine et  $Z_i$  la coordinence du site  $i$ . Dans le cas où ce principe n'est pas appliqué, nous avons montré que le potentiel décrivait la structure de type  $\text{NaCl}$  comme étant plus stable que celle de l'alumine- $\alpha$ . Le paramètre  $\beta_i$  doit donc tenir compte des changements environnementaux d'une structure à une

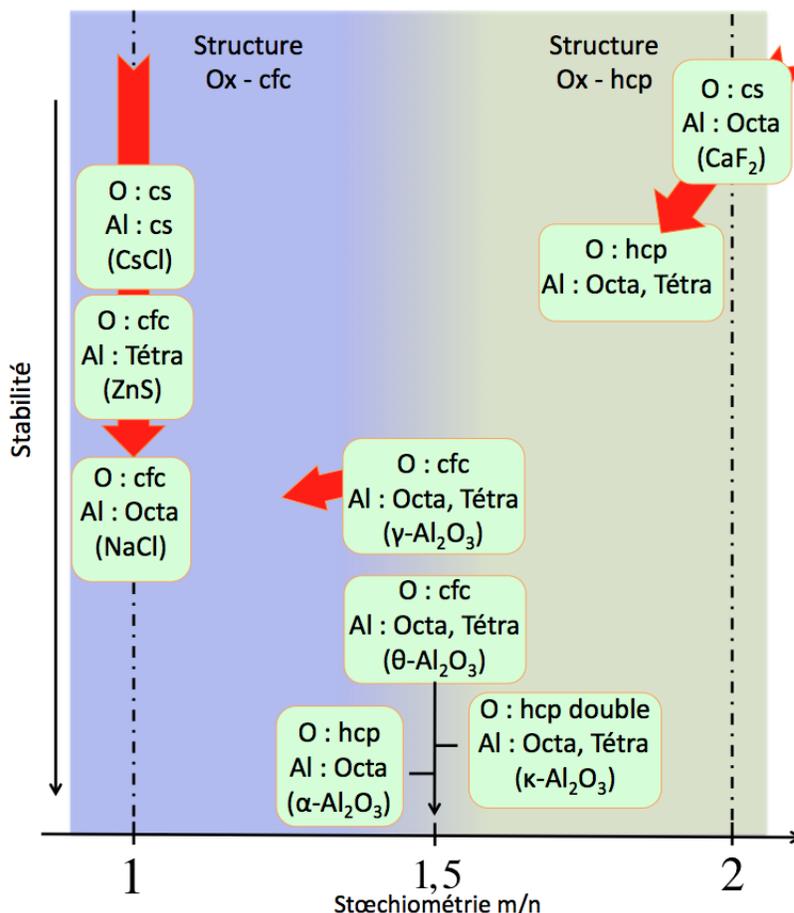


FIGURE 5.29: Bilan schématique de l'ensemble des structures  $AlO_x$  étudiées au cours de cette thèse avec le potentiel SMTB-Q. Les structures sont arrangées en fonction de leur stabilité et de leur stœchiométrie. Les transitions de phases observées sont modélisées par des flèches rouges. Les domaines de stabilité des structures oxygènes sont indiqués par le dégradé de couleur en fond.

autre. Nous proposons une variation de ce paramètre à partir de la connectivité entre les ions dans les structures parfaites :  $nZ_C = mZ_A$ . Ainsi, nous obtenons l'expression (5.9) des énergies de saut en fonction du rapport  $\sqrt{m/n}$ . Nous nous sommes intéressés par la suite à la modélisation de configurations allant du dépôt d'oxygène, à une structure proche de la stœchiométrie de l'alumine.

Tout d'abord, nous avons considéré plusieurs cas où l'oxygène est noyé dans un environnement métallique. Il a alors été nécessaire d'incorporer la liaison métallique dans le potentiel SMTB-Q. L'interaction métallique est traitée par une approche en liaisons fortes à laquelle nous avons ajouté une fonction de coupure en fonction de la coordinence de l'aluminium avec l'oxygène. Le paramétrage de la fonction de coupure a été effectué sur les énergies d'insertion et de substitution d'un oxygène dans un volume d'aluminium. Le dépôt d'un oxygène sur les surfaces d'aluminium a été ensuite étudié. La description énergétique des différentes situations n'est pas complètement satisfaisante, mais nous obtenons cependant une hiérarchie proche des calculs *ab-initio* de la littérature. Nous nous sommes ensuite penchés sur la distribution de charges à une interface métal/oxyde qui se caractérise par une barrière énergétique empêchant le transfert de charges entre le métal et l'oxyde (barrière de Schottky). Une description correcte de cette interface est obtenue en différen-

ciant les potentiels chimiques électroniques du métal et de l'oxyde. Ainsi nous montrons qu'une description par le potentiel SMTB-Q de la distribution de charges à une interface métal/oxyde doit faire l'objet d'une attention toute particulière en raison de l'occupation par les électrons de deux bandes d'énergie distinctes qui sont caractérisées par des électronégativités différentes.

Ensuite nous avons montré qu'en appliquant le principe (5.17) pour chaque stoechiométrie, il était possible de modéliser de manière satisfaisante chacune des structures proposées tant du point de vue énergétique que du point de vue structural. Les simulations en dynamique moléculaire ont pu mettre en évidence que les différentes structures de stoechiométrie AlO se relaxaient vers la structure NaCl, la plus stable pour cette stoechiométrie. Nous avons aussi constaté la relaxation de la structure de type CaF<sub>2</sub> de stoechiométrie AlO<sub>2</sub> vers une structure oxygène hexagonale compacte dans laquelle les ions aluminiums occupent majoritairement les sites octaédriques. De plus, la stoechiométrie dans la structure oxygène diminue, ce qui nous fait fortement penser à la structure corindon de l'alumine- $\alpha$ . De manière générale, on constate que pour les stoechiométries AlO<sub>1,5-x</sub>, la structure des oxygènes sont de type cubiques à faces centrées alors que pour les stoechiométries AlO<sub>1,5+x</sub> nous observons préférentiellement une structure des oxygènes hexagonale compacte. Si on se réfère aux calcul *ab-initio*, les structures cfc favorisent énergétiquement les emplacements tétraédriques alors que la structure hcp favorise l'occupation des sites octaédriques. En l'état actuel de développement, le potentiel privilégie les sites octaédriques dans les structures cfc d'oxygènes. Ce phénomène devra être pris en compte dans une description future pour la croissance d'oxydes.

## Bibliographie du chapitre 5

- [And80] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72 :2384, 1980.
- [AT87] P. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulations of liquids*. Oxford, 1987.
- [AW57] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27 :1208, 1957.
- [Bar47] J. Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Phys. Rev.*, 71(10) :717–727, 1947.
- [Ber84] H. J. C. Berendsen. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81 :3684, 1984.
- [BSS97] T. C. Bishop, R. D. Skeel, and K. Schulten. Difficulties with multiple time stepping and fast multipole algorithm in molecular dynamics. *J. Comput. Chem.*, 18(14) :1785, 1997.
- [CP04] L. Coolombi Ciacchi and M. C. Payne. "hot-atom" O<sub>2</sub> dissociation and oxide nucleation on Al(111). *Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :176104, 2004.
- [CR93] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1) :22, 1993.
- [DB83] M. S. Daw and M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50(17) :1285, 1983.
- [DB84] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29(12) :6443, 1984.
- [DWT98] W. Duan, R. M. Wentzcovitch, and K. T. Thomson. First-principles study of high-pressure alumina polymorphs. *Phys. Rev. B*, 57(17) :10363–10369, 1998.
- [Els10] A. Elsener. *An atomistic simulation method for oxygen impurities in aluminium based on variable charge molecular dynamics*. PhD thesis, EPFL, Mai 2010.
- [EPDS08] A. Elsener, O. Politano, P. M. Derlet, and H. Van Swygenhoven. A local chemical potential approach within the variable charge method formalism. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 16 :025006, 2008.
- [Fey39] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56 :340, 1939.
- [FH78] L. W. Finger and R. M. Hazen. Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar. *J. Appl. Phys.*, 49 :5823, 1978.

- [FS02] D. Frenkel and B. Smith. *Understanding molecular simulation*. San Diego, 2002.
- [Ger95] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaire : Les forces en jeu dans la matière condensée*. InterEdition/CNRS Editions, 1995.
- [Hoo85] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase space distributions. *Phys. Rev. A*, 31(3) :1695, 1985.
- [JMW04] S. Jahn, P. A. Madden, and M. Wilson. Dynamic simulation of pressure-driven phase transformations in crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 69 :020106(R), 2004.
- [KBB09] G. Gopal Khan, N. R. Bandyopadhyay, and A. Basumallick. Ab-initio pseudopotential study of electronic structure and chemisorption of oxygen on aluminium surface. *J. Phys. Chem. Solids*, 70 :298–302, 2009.
- [KL02] A. Kiejna and B. I. Lundqvist. Stability of oxygen adsorption sites and ultrathin aluminium oxide films on Al(111). *Surf. Sci.*, 504 :1–10, 2002.
- [KTI08] S. Kondo, K. Tateishi, and N. Ishizawa. Structural evolution of corundum at high temperatures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 :616–619, 2008.
- [LDR<sup>+</sup>12] C. Lanthony, J. M. Ducéré, M. Djafari Rouhani, A. Hemeryck, A. Estève, and C. Rossi. On the early stage of aluminium oxidation : An extraction mechanism vis oxygen cooperation. *J. Chem. Phys.*, 137 :094707, 2012.
- [LT12] I. Lazić and B. J. Thijsse. An improved molecular dynamics potential for the Al – O system. *Comput. Mater. Sci.*, 53 :483–492, 2012.
- [MTN<sup>+</sup>00] T. Mashimo, K. Tsumoto, K. Nakamura, Y. Noguchi, K. Fukuoka, and Y. Syono. High-pressure phase transformation of corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) observed under shock compression. *Geophys. Res. Lett.*, 27(14) :2021–2024, 2000.
- [Nos84] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81 :511, 1984.
- [OO05] A. R. Oganov and S. Ono. The high-pressure phase of alumina and implications for earth’s d” layer. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 102(31) :10828, 2005.
- [OOKS06] S. Ono, A. R. Oganov, T. Koyama, and H. Shimizu. Stability and compressibility of the high-pressure phases of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  up to 200GPa. implications for the electrical conductivity of the base of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 246 :326–335, 2006.
- [Per08] A. Perron. *Apport de la dynamique moléculaire et de techniques expérimentales à une échelle locale pour l’étude de surfaces d’aluminium déformées et/ou oxydées*. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, 2008.

- 
- [Sch38] W. Schottky. Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26 :843, 1938.
- [SD03] R. Skala and M. Drabek. Nickelphosphide from the vicenice octahedrite : Rietveld crystal structure refinement of a synthetic analogue. *Mineral. Mag.*, 67(4) :783–792, 2003.
- [SLGHA02] D. J. Siegel, Jr L. G. Hector, and J. B. Adams. Adhesion, atomic structure, and bonding at the Al(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) interfaces : A first principles study. *Phys. Rev. B*, 65 :085415, 2002.
- [TTW05] J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, and R. M. Wentzcovitch. Transition from the Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) to CaIrO<sub>3</sub> structure and the high-pressure-temperature phase diagram of alumina. *Phys. Rev. B*, 72 :020103, 2005.
- [Tun00] R. T. Tung. Chemical bonding and fermi level pinning at metal-semiconductor interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 84(26) :6078, 2000.
- [UW08] K. Umemoto and R. M. Wentzcovitch. Prediction of an U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-type polymorph of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 3.7 Mbar. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 105(18) :6526–6530, 2008.
- [Wil98] M. Wilson. High-pressure phase behavior of alumina. predictions of a transferable ionic potential model. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(10) :2558–2564, 1998.



# Chapitre 6

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'est principalement focalisé sur les différentes phases rencontrées lors des premiers stades de l'oxydation de l'aluminium. Pour cela, un potentiel interatomique dans le cadre d'une approche en liaison fortes à charges variables a été adapté. Ce modèle empirique a été utilisé pour réaliser des simulations Monte Carlo et par dynamique moléculaire de l'alumine- $\alpha$  et de divers polymorphes avec comme but à terme de pouvoir simuler toutes les étapes menant à la formation d'un film mince d'oxyde à la surface de l'aluminium. Ce processus implique de nombreuses étapes : un dépôt d'oxygène sur une surface d'aluminium, la croissance de structures d'oxydes sous stoechiométriques transitoires, puis la formation d'alumines de transition et enfin d'alumine- $\alpha$ , en présence d'une interface métal/oxyde.

Pour ce travail de thèse, le point de départ a été le formalisme du potentiel SMTB-Q, dont la partie covalente est issue du modèle du réseau alterné de C. Noguera. Ce modèle fournit une expression analytique de l'énergie covalente qui dépend de la charge. La partie électrostatique est traitée selon le formalisme QEq de Rappé et Goddard (égalisation de l'électronégativité de chaque ion). L'énergie d'ionisation des atomes est développée à partir du développement de Taylor de l'énergie ionique en fonction de sa charge. Les charges sont modélisées par des orbitales de Slater qui permettent un écrantage à courte portée de l'interaction coulombienne.

Une généralisation du cadre théorique de l'approche SMTB-Q, développée au LEMHE-ICMMO par R. Tétot depuis le milieu des années 2000, a été proposée afin de pouvoir l'utiliser en dynamique moléculaire. Ce travail s'est principalement concentré sur la partie covalente de l'énergie. La contribution de chaque site dans l'énergie covalente totale est obtenue par l'application du modèle du réseau alterné en considérant l'hybridation de l'orbitale atomique d'un site avec les orbitales atomiques environnantes moyennées. La distribution de charges est obtenue par la méthode de fluctuation itérative des charges (IFC). Le modèle du réseau alterné nous permet d'exprimer la délocalisation des charges d'un site en fonction de la partie électrostatique de son électronégativité, de son intégrale de saut et du nombre d'états hybridés.

**Les paramètres du potentiel SMTB-Q pour Al-O ont été optimisés pour modéliser la structure, l'énergie de cohésion et la constante de compressibilité de l'alumine- $\alpha$ .**

Les simulations Monte-Carlo donnent des résultats en bon accord avec les calculs *ab initio* et les approches expérimentales. Néanmoins, la description des constantes élastiques de l'alumine- $\alpha$  reste perfectible. Ce point résulte probablement de l'isotropie des potentiels interatomiques et pourra être amélioré dans de futurs développements en ajoutant un terme angulaire au potentiel. L'énergie covalente décrite par le potentiel à N-corps donne une bonne description des relaxations atomiques dans les situations hétérogènes. Toutefois, il a été constaté que les énergies de lacunes sont éloignées des valeurs calculées par *ab-initio* et que la hiérarchie de stabilité entre les surfaces (0001) et (1 $\bar{1}$ 02) est inversée. **Malgré cela, on notera que la hiérarchie de stabilité entre les polymorphes de l'alumine ainsi que leurs structures sont pour la première fois décrites correctement par un potentiel empirique.** Il est à noter que l'écart d'énergie de cohésion entre les phases  $-\alpha$  et  $-\kappa$  est très faible. La cohésion des polymorphes a été présentée comme résultant d'une compétition entre la liaison ionique, la liaison covalente et la répulsion O-O. Cette étude en MC des situations hétérogènes a permis de discuter du transfert de charges à l'aide d'une représentation de la structure électronique de l'oxyde, à partir de l'approximation des combinaisons linéaires des orbitales atomiques, en utilisant les composantes du potentiel chimique électronique et de l'intégrale de saut  $\beta_i\sqrt{Z_i}$ . Cette représentation a permis de mettre en évidence la modélisation d'un gap d'énergies entre les orbitales atomiques ainsi que les positions des bandes de valence et de conduction.

Finalement le potentiel SMTB-Q a été appliqué en dynamique moléculaire. Le potentiel a été incorporé dans le code LAMMPS et la description de la liaison Al-O sous haute pression et en température a été étudiée. Le potentiel est capable de modéliser le comportement énergétique de différentes structures sous ces conditions. Bien qu'il n'a pas été observé de transition entre la phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la structure du type Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II), mise en évidence expérimentalement, il a été constaté une relaxation de la structure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vers une structure triclinique à 400 GPa. Cette différence de comportement est liée, nous semble-t-il, à la description non assez précise des constantes élastiques de l'alumine- $\alpha$ . Dans un deuxième temps, l'étude a été réalisée pour des températures de 300 à 1500 K. Il a été observé que l'alumine- $\gamma$  subissait un début de réduction à partir de 900 K. Ce comportement résulte de la non application du principe de répartition homogène de l'énergie covalente entre les réseaux anions et cations. Dans le cas où ce principe n'est pas appliqué, il a été montré que le potentiel décrivait la structure de type NaCl comme étant plus stable que celle de l'alumine- $\alpha$ . Une variation de l'intégrale de saut,  $\beta$ , en fonction du rapport de stœchiométrie ( $\sqrt{m/n}$ ) a été proposée. À faible dilution d'oxygène, il a été nécessaire d'incorporer dans le potentiel SMTB-Q la liaison métallique avec une approche en liaisons fortes, à l'aide d'une fonction de coupure qui dépend de la coordinence de l'aluminium avec l'oxygène. Le paramétrage de la fonction de coupure a été effectué sur les énergies d'insertion et de substitution d'un oxygène dans un volume d'aluminium. Le dépôt d'un oxygène sur les surfaces d'aluminium a été ensuite étudié. La description énergétique des différentes situations n'est pas complètement satisfaisante, mais une hiérarchie proche des calculs *ab initio* de la littérature est cependant obtenue. En parallèle, la distribution de charges à une interface métal/oxyde qui se caractérise par une barrière énergétique

empêchant le transfert de charges entre le métal et l'oxyde a été étudiée. Une description correcte de cette interface est obtenue en différenciant les potentiels chimiques électroniques du métal et de l'oxyde. Ainsi, il est montré que la distribution de charges doit faire l'objet d'une attention toute particulière lorsque les états électroniques sont superposés dans une même bande d'énergie et lorsqu'ils appartiennent à deux bandes d'énergies distinctes. Les simulations en dynamique moléculaire ont également pu mettre en évidence les relaxations des structures de stœchiométrie AlO vers la structure NaCl, la plus stable. On a pu constater la relaxation de la structure de type CaF<sub>2</sub> de stœchiométrie AlO<sub>2</sub> vers une structure oxygène hexagonale compacte dans laquelle les ions aluminiums occupent majoritairement les sites octaédriques. D'une manière générale, on constate que pour les stœchiométries AlO<sub>1,5-x</sub>, la structure des oxygènes est cfc, alors que pour les stœchiométries AlO<sub>1,5+x</sub> nous observons préférentiellement une structure des oxygènes hcp. **Enfin, notre approche a permis de proposer pour l'ensemble des configurations AlO<sub>x</sub> étudiées un bilan schématique donnant les domaines de stabilité des structures avec leurs stœchiométries ainsi que les relaxation entre les différentes structures.**

Ainsi, ce travail aura permis de mettre en avant la capacité du potentiel SMTB-Q à décrire de manière correcte la liaison Al-O dans diverses situations. Même la version actuelle de notre potentiel SMTB-Q permet de réaliser de nombreuses études sur les différentes phases de l'alumine en présence ou non de défauts et de surfaces. La simulation de l'oxydation complète d'une surface d'aluminium nécessite encore quelques développements. L'étude d'un large panel de configurations atomiques et stœchiométriques a révélé plusieurs verrous qu'il faudra lever pour réaliser cette modélisation. Elles constituent des pistes à explorer en perspective de ce travail :

- La méthode proposée pour la répartition homogène de l'énergie covalente n'est pas satisfaisante d'un point de vue de la dynamique de l'interaction. Nous faisons varier l'intégrale de saut des électrons par rapport à la stœchiométrie de la boîte alors que c'est un paramètre local (recouvrement des orbitales). Il faudra, dans un prochain travail, proposer une variation de ce paramètre en fonction de contraintes locales. La prise en compte du potentiel électrostatique devra sans doute être ajoutée puisque c'est la principale contribution énergétique à l'énergie des orbitales.
- La superposition des interactions métalliques et iono-covalentes a montré la nécessité de repenser la méthodologie permettant de calculer la distribution des charges. Dans un système fortement hétérogène comme le cas d'un métal en présence d'une couche d'oxyde, les calculs ont montré la nécessité de traiter indépendamment les charges dans le métal et dans l'oxyde (deux groupes Qeq) puisque les interactions dans les deux milieux appartiennent à deux bandes d'énergie différentes.
- Pour une description encore plus précise des alumines, qui présentent un fort caractère directionnel des liaisons, il faudrait ajouter un terme angulaire à la variation de l'intégrale de sauts tel que cela a pu être réalisé pour d'autres potentiels à N-corps (par exemple MEAM). Cette contribution permettra notamment d'améliorer la description des constantes élastiques de l'alumine- $\alpha$ .

Le développement de ces différents points permettra d'étendre le domaine d'utilisation du potentiel SMTB-Q à la croissance d'oxydes et aux interfaces oxydes/métaux.

**Il est néanmoins à remarquer que le potentiel SMTB-Q permet pour la première fois de décrire avec précision l'alumine- $\alpha$  et trois de ses polymorphes, en reproduisant de manière satisfaisante les constantes élastiques, les grandeurs énergétiques et la hiérarchie de stabilité relative des phases.**

# Annexe A - Intégrales de saut : histoire de $\beta$ et $\xi$ à travers les ages

Soit un oxyde simple  $C_nO_m$ , pour lequel chaque oxygène et chaque cation respectivement ont des environnements équivalents. L'énergie covalente peut être calculée en diagonalisant l'hamiltonien sur un des deux sous-réseaux oxygène ou cation (Chapitre 3, équation 3.63 et 3.64) et s'exprime donc :

$$E_{cov} = -2m\beta_O\sqrt{Z_O}\sqrt{\Delta Q_O} = -2n\beta_C\sqrt{Z_C}\sqrt{\Delta Q_C}, \quad (6.1)$$

avec  $\beta_i$ , l'intégrale de saut,  $Z_i$  la coordinnence et  $\Delta Q_i$  une fonction dépendante de la charge du sous-réseau  $i$ . Historiquement, pour fitter les paramètres du modèle, on utilise une écriture tout à fait équivalente mais plus symétrique :

$$\begin{aligned} E_{cov} &= -n\xi_O\sqrt{Z_C}\sqrt{\Delta Q_O} - m\xi_O\sqrt{Z_O}\sqrt{\Delta Q_O} \\ &= -m\xi_O\sqrt{Z_O}\sqrt{\Delta Q_O} \left(\sqrt{\frac{n}{m}} + 1\right), \end{aligned} \quad (6.2)$$

où nous avons utilisée la relation  $nZ_C = mZ_O$ . L'intégrale de saut que l'on fitte est  $\xi_O$ , qui est reliée aux  $\beta_i$  par les relations :

$$\begin{cases} \beta_O = \frac{1}{2}\xi_O \left(\sqrt{\frac{n}{m}} + 1\right) \\ \beta_C = \frac{1}{2}\xi_O \left(\sqrt{\frac{n}{m}} + \frac{n}{m}\right) \end{cases} \quad (6.3)$$

On peut définir des intégrales de saut indépendantes du sous-réseau sous la forme :

$$\xi^0 = \frac{\xi_O}{m} = \frac{\xi_C}{n}$$

et

$$\frac{\beta_C}{\sqrt{n}} = \frac{\beta_O}{\sqrt{m}} = \beta^0 = \xi^0 \frac{(\sqrt{n} + \sqrt{m})}{2} \quad (6.4)$$

Dans tous les calculs de MC ou de dynamique moléculaire, l'énergie covalente, comme ce doit être, est répartie également sur les sous-réseaux, ce qui entraîne l'écriture (3.84) :

$$E_{cov} = -n\beta_O\sqrt{Z_O}\sqrt{\Delta Q_O} - m\beta_C\sqrt{Z_C}\sqrt{\Delta Q_C}. \quad (6.5)$$

En résumé, une intégrale de saut unique ( $\xi_O$  de l'équation 6.2 par exemple) suffit à calculer l'énergie d'un oxyde stoechiométrique parfait dans une configuration statique. Ensuite, pour les simulations, afin de conserver la bonne répartition de l'énergie covalente par sous-réseau, il est nécessaire d'utiliser d'autres intégrales de saut, reliées à la précédente par des coefficients stoechiométriques (ou des coordinences, ce qui revient au même) selon les relations 6.3 ou 6.4.



## Résumé

L'objectif de ce travail consiste à développer un nouveau potentiel SMTB-Q, puis à l'incorporer dans un code de dynamique moléculaire (DM) afin d'étudier les premiers stades de l'oxydation de l'aluminium.

Le potentiel peut modéliser les différents polymorphes de l'alumine ainsi qu'une transition de la phase amorphe vers une phase cristalline. Notre approche couple un terme covalent avec la charge. Il utilise le schéma de Rappé et Goddard pour la partie électrostatique et le modèle du réseau alterné de C. Noguera pour la partie covalente.

Le potentiel SMTB-Q obtenu est validé par une approche Monte Carlo. Nous y présentons les outils utilisés pour l'optimisation du potentiel ou analyser les résultats obtenus pour les situations hétérogènes. Cette étude permet de montrer que le potentiel SMTB-Q donne une description satisfaisante de la liaison Al-O dans différentes configurations atomiques. Cette liaison résulte de la compétition entre trois contributions énergétiques : électrostatique, covalente et répulsion de Pauli entre les oxygènes.

Après son incorporation dans le logiciel LAMMPS, le potentiel SMTB-Q est utilisé en DM pour l'étude d'oxydes à stœchiométrie constante. Les transitions de phases de l'alumine sont étudiées sous haute pression et en température. Le problème du changement de stœchiométrie de l'oxyde est traité à partir de l'étude de diverses structures de différentes stœchiométries. Nous introduisons la liaison métallique dans le potentiel. La superposition des liaisons iono-covalentes et métalliques sera étudiée pour des systèmes métal/oxyde. Enfin, nous discuterons du formalisme du potentiel SMTB-Q face au changement de stœchiométrie dans l'oxyde.

### Mots clé :

Monte Carlo, dynamique moléculaire, film mince, oxydes, alumines, alumine de transition, polymorphes, potentiel interatomique, liaison iono-covalentes.

## Abstract

The goal of this work is to develop a new SMTB-Q potential in order to study the early stages of the oxidation of aluminium by molecular dynamics (MD).

Our potential is able to model different alumina polymorphs as well as transitions from the amorphous state to a crystalline phase. Our approach couples a covalent term with the charge. It uses Rappé and Goddard scheme for the electrostatic part and the model of alternating network developed by C. Noguera for the covalent part.

The SMTB-Q potential was validated with a Monte Carlo approach. This study shows that the potential SMTB-Q gives satisfactory results for the Al-O bonding in different atomic configurations. The bonding results from the competition between three energy contributions: electrostatic, covalent and Pauli repulsion between the oxygens.

After implementation in the LAMMPS software, the potential SMTB-Q is used to study by DM constant stoichiometry oxides. Alumina phase transitions are observed under high pressure and temperature. We also introduce the metallic bonding in the potential. The superposition of the iono-covalent and metallic bonds was investigated for metal / oxide systems. Finally, we discuss the formalism of the SMTB-Q potential to take into account the change of stoichiometry in the oxide.

### Key words :

Monte Carlo, molecular dynamic, thin film, oxides, alumina, transition alumina, polymorphs, interatomic potential, iono-covalente bond.