



# SMTB-Q : un modèle à charge variable en liaisons fortes pour les oxydes

Robert TÉTOT



Laboratoire d'Étude  
des Matériaux Hors Équilibre



Institut de Chimie Moléculaire  
et des matériaux d'Orsay

# Pourquoi un (nouveau) modèle pour les oxydes ?

→ Les modèles classiques purement ioniques (Born-Madelung) à charges ponctuelles (formelles ou partielles) sont inadaptés :

- La cohésion est purement coulombienne et compensée par une répulsion à courte portée. Ces modèles sont incapables de rendre compte en même temps du paramètre cristallin et de l'énergie de cohésion.

→ Ne traitent pas la covalence : conviennent pour les halogénures alcalins (NaCl, CaF<sub>2</sub>...).

- Ne permettent pas de traiter les transferts de charges.

→ Les modèles à charges variables existants traitent la partie ionique et la partie covalente de l'énergie de façon séparée :

- la partie ionique par le formalisme QEq

- la partie covalente par un potentiel de Morse, EAM, SM...

# Second-Moment-Tight-Binding Variable-Charge Model (SMTB-Q)

---

- Formalisme de charge variable QEq (Rappé et Goddard - 1991)
- Modèle du Réseau Alterné. La liaison M-O est décrite en liaisons fortes au 2<sup>nd</sup> moment. (C. Noguera, J. Goniakowski - 1994)

- Décrit de façon approchée mais correcte le caractère iono-covalent de la liaison métal-oxygène dans les oxydes
- Modèle analytique : il peut être (facilement) intégré dans des simulations Monte Carlo ou de dynamique moléculaire
- La charge sur un ion étant fonction de son environnement, on a une description réaliste des situations hétérogènes

# Formalisme à charges variables (QEq)

- Minimisation de l'énergie par rapport aux charges ioniques :

$$E(Q_N) = \sum_{A=1}^N \left( E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB} + E_{Cov}(Q_N)$$

ionisation coulomb

$$\chi_A(Q_1 \dots Q_N) = \frac{\partial E(Q_N)}{\partial Q_A} = \chi$$

Égalité des potentiels chimiques  
(électronégativité)

+

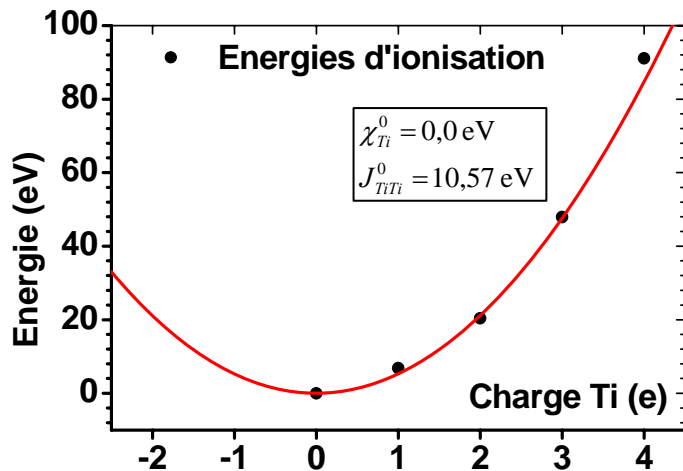
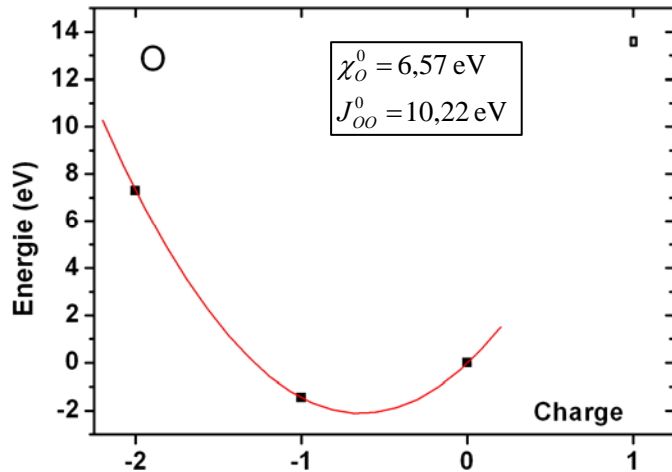
$$\sum_{i=1}^N Q_i = 0$$

Neutralité électrique



N équations  
N variables  $Q_i$

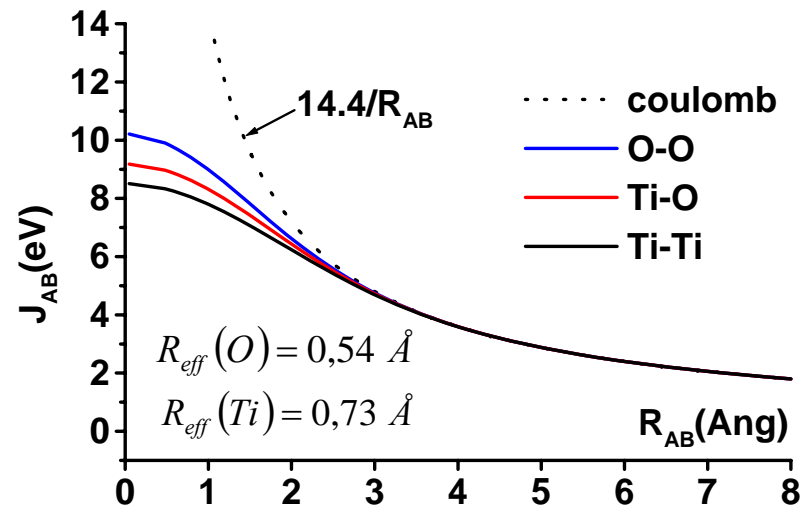
# Energie d'ionisation et interaction de Coulomb (ex : TiO<sub>2</sub>)



Les ions sont décrits par des orbitales ns de Slater :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{n\zeta}^{Slater} = N_n R^{n-1} \exp(-\zeta R) \\ \zeta = (2n + 1)/(4R_{eff}(A)) \end{array} \right.$$

$$J_{AB}(R) = \int dR_A dR_B \left| \Phi_{n_A \zeta_A}^{Slater}(R_A) \right|^2 \frac{1}{R_{AB}} \left| \Phi_{n_B \zeta_B}^{Slater}(R_B) \right|^2$$



# QEq : Calcul de la charge (MO)

Tous les anions (cations) ont la même charge et la même coordinance. :

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left( E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB} \quad \left[ \text{On oublie } E_{cov} \text{ pour le moment} \right]$$

La dérivée de  $E$  par rapport aux charges conduit à l'égalité des 2 potentiels chimiques  $\chi_M$  et  $\chi_O$  :

$$\chi_M = \chi_M^0 + \sum_M J_{MM} Q_C + \sum_O J_{MO} Q_O = \chi_O = \chi_O^0 + \sum_M J_{OM} Q_M + \sum_O J_{OO} Q_O$$

Avec la condition de neutralité électrique :  $Q_M = -Q_O = Q$  et en regroupant les termes d'interaction :

$$J^C = \left( J_{MO}^C - J_{OO}^C \right) - \left( J_{MM}^C - J_{OM}^C \right) \quad J_{AX}^C = \sum_X J_{AX}$$

On obtient : 
$$Q = \frac{(\chi_M^0 - \chi_O^0)}{J^C}$$

$J^C$  dépend : - du paramètre de maille  
- des rayons effectifs  $R_{eff}(i)$

# Modèle du réseau alterné pour un oxyde isolant $MnOm$

## Calcul de $E_{cov}$

### Hypothèses :

- **Modèle de bandes valide**
- **Les orbitales atomiques de l'anion (oxygène) d'une part et du cation d'autre part ont la même énergie ( $E_A$  et  $E_C$  respectivement)**
- **Le transfert électronique n'est permis qu'entre anions et cations voisins**  
 ⇒ **nature alternée du réseau**
- **Approximation au second moment des liaisons fortes**

$$|\Psi_k\rangle = |\Psi_{kA}\rangle + |\Psi_{kC}\rangle$$

$$|\Psi_{kA}\rangle = \sum_m \alpha_m |A_m\rangle$$

$$|\Psi_{kC}\rangle = \sum_n \gamma_n |C_n\rangle$$

$$H = H_D + H_{ND}$$

$D : E_A, E_C$

$ND : \text{intégrale de saut } \beta$

$$(H_D + H_{ND})(|\Psi_{kA}\rangle + |\Psi_{kC}\rangle) = E_k (|\Psi_{kA}\rangle + |\Psi_{kC}\rangle)$$

$$(H_D |\Psi_{kA}\rangle + H_{ND} |\Psi_{kC}\rangle) + (H_D |\Psi_{kC}\rangle + H_{ND} |\Psi_{kA}\rangle) = E_k (|\Psi_{kA}\rangle + |\Psi_{kC}\rangle)$$

∈  $SR \text{ anion}$

∈  $SR \text{ cation}$

# Fonctions propres et valeurs propres

$$\begin{aligned} H_{ND} |\Psi_{kA}\rangle &= (E_k - E_C) |\Psi_{kC}\rangle \\ H_{ND} |\Psi_{kC}\rangle &= (E_k - E_A) |\Psi_{kA}\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{ND}^2 |\Psi_{kA}\rangle &= (E_k - E_A)(E_k - E_C) |\Psi_{kA}\rangle \\ H_{ND}^2 |\Psi_{kC}\rangle &= (E_k - E_A)(E_k - E_C) |\Psi_{kC}\rangle \end{aligned}$$

Les valeurs propres :

$$F_k = (E_k - E_A)(E_k - E_C)$$

Relation quadratique  
Entre  $F_k$  et  $E_k$

$$E_k^\pm = \frac{(E_C + E_A)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_A - E_C)^2 + 4F_k}$$



## Densités d'états et moments

$$N(E) = \sum_k \delta(E - E_k) \quad ; \quad N_{A(C)}(E) = \sum_k \left| \langle \Psi_{A(C)} \parallel \Psi_k \rangle \right|^2 \delta(E - E_k)$$

Moment d'ordre n :  $M_{nA(C)} = \int E^n N_{A(C)}(E) dE$

$$M_{1A} = E_A$$

$$M_{2A} = Z_A \beta_A^2$$

$$M_{1C} = E_C$$

$$M_{2C} = Z_C \beta_C^2$$

$$\frac{\Delta \pm x}{2\Delta}$$

**La densité d'état  $M(F)$**  : on choisit la forme la plus simple, soit un pic de Dirac localisé à son 1<sup>er</sup> moment en  $F$ . Etant donnée la relation quadratique entre  $F$  et  $E \Rightarrow$  2<sup>e</sup> moment de  $N(E)$ . On diagonalise sur un des SR  $\Rightarrow$  2<sup>e</sup> moment de  $N_A(E) \Rightarrow F_k = Z_A \beta_A^2$

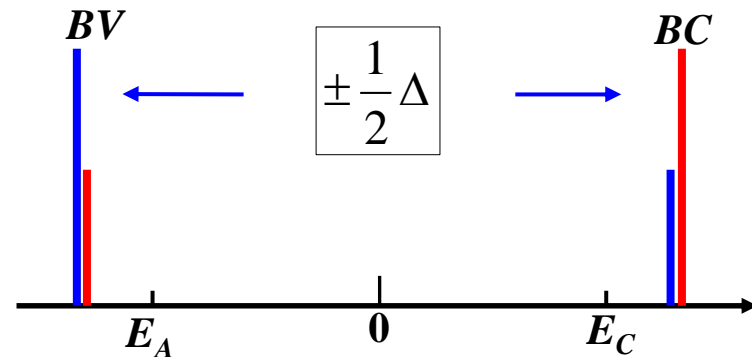
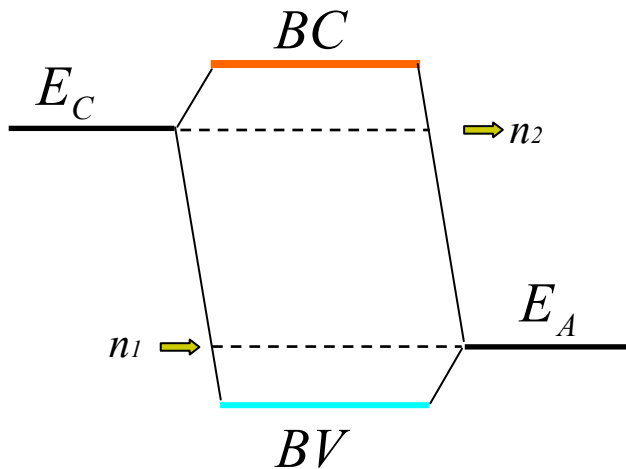
$$E_k^\pm = \frac{(E_C + E_A)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_A - E_C)^2 + 4Z_A \beta_A^2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + 4Z_A \beta_A^2} = \pm \frac{1}{2} \Delta$$

# Densités d'état

$$N(E) = n_0 \delta\left(E + \frac{\Delta}{2}\right) + n_0 \delta\left(E - \frac{\Delta}{2}\right) + n_1 \delta(E - E_A) + n_2 \delta(E - E_C)$$

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

$$N_C(E) = n_0 \left(\frac{\Delta - x}{2\Delta}\right) \delta\left(E + \frac{\Delta}{2}\right) + n_0 \left(\frac{\Delta + x}{2\Delta}\right) \delta\left(E - \frac{\Delta}{2}\right) + n_2 \delta(E - E_C)$$



## Le nombre d'états

$MnOm$  :  $d_c$  et  $d_o$  sont les dégénérescences des orbitales externes anioniques et cationiques :

$d_o=3$  pour  $2p$  de l'oxygène

$d_c=1$  pour  $s$  de Mg, Sr...,  $d_c=6$  pour  $3d+4s$  de Ti, .....

Le nombre d'états couplés entre anions et cations dépend de la connectivité du réseau ( $mZ_o=nZ_c$ ) :

$n_0 = \min(md_o, nd_c)$  ;  $n_1(n_2) = \max(md_o, nd_c) - n_0$   
(1 dans MgO, 6 dans TiO<sub>2</sub>)

Si  $md_o > nd_c \rightarrow n_1$  états non liants à  $E_A$  (2 dans MgO, 0 dans TiO<sub>2</sub>)

Si  $nd_c > md_o \rightarrow n_2$  états à  $E_C$

# Charges ioniques et énergie covalente

➤ L'intégration de  $N_A(E)$  sur la BV donne le nombre d'électrons portés par les anions (même chose pour les cations) et les charges ioniques :

$$\delta Q_A = 2 - |Q_A| = 2 - Q = \frac{n_0}{m} \left( \frac{\Delta - x}{\Delta} \right)$$

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

➤ L'énergie covalente est obtenue par l'intégration de  $EN(E)$  sur la BV moins l'énergie initiale (dans le cas isolant) :

$$E_{Cov} = -n_0 \frac{4Z_A \beta_A^2}{\Delta} = -n_0 \frac{4Z_C \beta_C^2}{\Delta}$$

$$E_{Cov} = -2m |\beta_A| \sqrt{Z_A} \sqrt{\delta Q_A} \left( 2 \frac{n_0}{m} - \delta Q_A \right)$$

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

# SMTB-Q - résumé

$$E_{coh} = E_{ion} + E_{coul} + E_{cov} + E_{rep}$$

$$E_{ion} = \sum_A \left( E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right)$$

$$E_{coul} = \sum_A \sum_{B < A} Q_A Q_B J_{AB}$$

$$E_{cov} = - \sum_{i(i=M(O))} \left\{ \sum_{\substack{j(j=O(M)) \\ r_{ij} \leq r_c}} \beta_{M(O)}^2 \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_{OM}^0} - 1 \right) \right] \Delta Q_{M(O)} \right\}^{1/2}$$

$$E_{rep}^{M-O} = \sum_{i(i=M,O)} \sum_{\substack{j(j=O,M) \\ r_{OM} \leq r_c}} A \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_{OM}^0} - 1 \right) \right]$$

$$E_{rep}^{O-O} = \frac{1}{2} \sum_O \sum_{O, r_{OO} \leq r_c} B \exp \left( \frac{r_{OO}}{\rho} \right)$$

## Paramètres ajustables :

$$\chi_A^0, J_{AA}^0$$

$$R_{eff}(M, O)$$

$$\beta_O, q$$

$$A, p$$

$$B, \rho$$

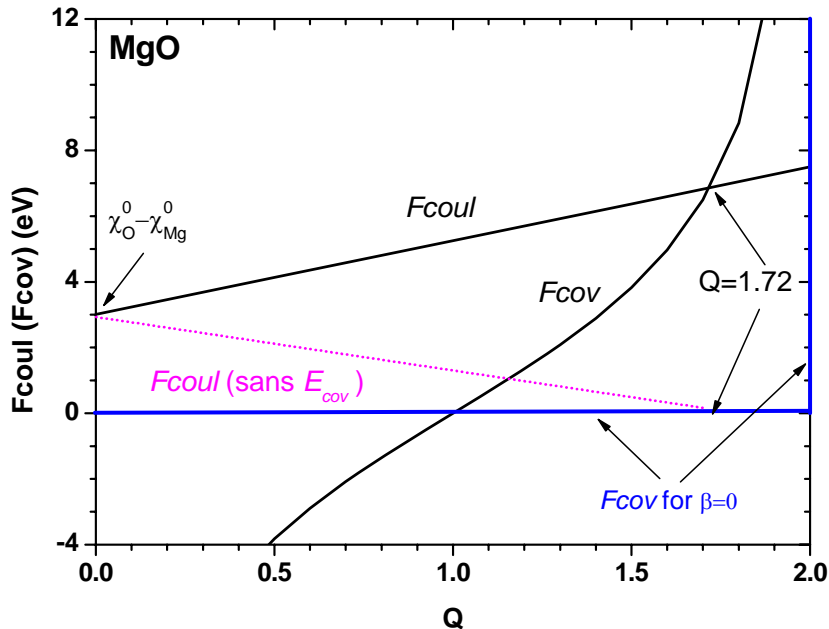
**Propriétés** : paramètres cristallins, énergie de cohésion,  
bulk modulus, constantes élastiques

# SMTB-Q : MgO

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left( E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB} + E_{Cov}(Q_i)$$

$$J^C Q + (\chi_O^0 - \chi_{Mg}^0) = 0 \quad (\text{QEq})$$

$$J^C Q + (\chi_O^0 - \chi_{Mg}^0) = \beta \sqrt{Z_O} \frac{2(Q-1)}{\sqrt{Q(2-Q)}} \quad (\text{QEq+RA})$$



- La charge est bornée à 2, même dans la limite ionique ( $\beta \rightarrow 0$ )
- On rend compte parfaitement des propriétés de MgO (sauf C44)

$a$	:	4,21 Å	(4,21)
$E_{coh}$	:	-10,33 eV	(-10,33)
$B$	:	161,8 GPa	(162)
$C_{11}$	:	299,8 GPa	(300)
$C_{12}$	:	92,8 GPa	(92)
$C_{44}$	:	67,4 GPa	(156)

$$E_{coul} = -8,5$$

$$E_{Cov} = -4,6$$

$$E_{Rep} = 2,8$$

$$\Delta = 9.8 eV (7.8)$$

# Résultats

---

- MgO, SrO,.. (NaCl)
- TiO<sub>2</sub> (rutile, anatase, brookite)
- ZrO<sub>2</sub> (monoclinique, quadratique, cubique (fluorine))
- UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>(fluorine)
- α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindon) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de transition (θ, γ, κ)
- Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbyite)
- SrTiO<sub>3</sub> (pérovskite)
- Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pyrochlore)

# Surfaces... (atomes non équivalents)



$$E_{Cov} = -n_0 \frac{4Z_A \beta_A^2}{\Delta} \iff E_{Cov} = (2n_0 - m \delta Q_A)(E^- - E_A) + n \delta Q_C (E^- - E_C)$$

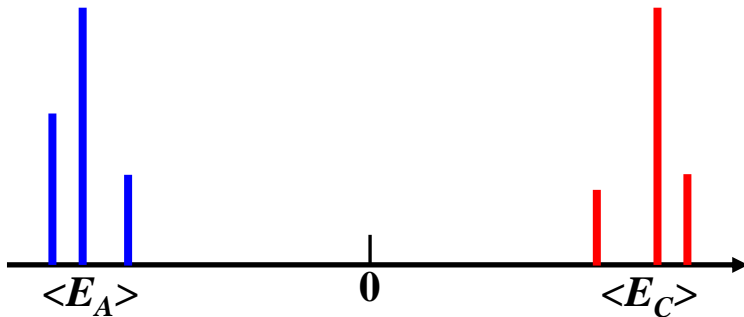
$$\sum_i m_i \delta Q_{A_i} = \sum_i n_j \delta Q_{C_{ji}}$$

$$E_{Cov} = \sum_{A_i} m_i \left( 2 \frac{n_0^i}{m} - \delta Q_{A_i} \right) (E_{A_i}^- - E_{A_i}) + \sum_{C_j} n_j \delta Q_{C_j} (E_{C_j}^- - E_{C_j})$$

$$E_{A_i}^- = \frac{(\langle E_{C_i} \rangle + E_{A_i})}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(E_{A_i} - \langle E_C \rangle)^2 + 4Z_{A_i} \beta_{A_i}^2}$$

$$E_{A_i} = E_A^0 - J_{AA}^0 Q_A - V_A^M$$

$$E_{C_j} = E_C^0 - J_{CC}^0 Q_C - V_C^M$$



$$Z_{i(M,O)} = \sum_{j(O,M)(r < r_c)} \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_{OM}^0} - 1 \right) \right]$$



# MgO (001)

**Energie de surface : 1.03 (J.m<sup>-2</sup>)**

	<b>Q</b>	<b>V<sup>M</sup></b>	<b>Z</b>	<b>Ei</b>	<b>E-</b>	<b>Ecov</b>
O4	-1.713	16.229	6.325	-3.598	-4.941	-0.382
<b>O3</b>	<b>-1.691</b>	<b>15.354</b>	<b>4.828</b>	<b>-2.954</b>	<b>-4.110</b>	<b>-0.321</b>
O2	-1.739	16.787	6.617	-3.898	-5.238	-0.390
<b>O1</b>	<b>-1.720</b>	<b>16.150</b>	<b>6.414</b>	<b>-3.452</b>	<b>-4.825</b>	<b>-1.182</b>
<b>Mg1</b>	<b>1.720</b>	<b>-18.347</b>	<b>6.391</b>	<b>3.452</b>	<b>-4.805</b>	<b>-1.156</b>
<b>Mg2</b>	<b>1.712</b>	<b>-17.758</b>	<b>5.425</b>	<b>2.923</b>	<b>-4.662</b>	<b>-0.366</b>
Mg3	1.702	-17.727	6.246	2.968	-4.841	-0.388
Mg4	1.729	-18.101	6.232	3.135	-4.818	-0.359

	<b>déplacements (x y z)</b>		
Mg2	-0.01	0.01	-0.08
O3	0.00	0.00	0.10
Mg	0.00	0.00	0.00
O	-0.01	0.01	0.01
Mg	0.00	0.01	-0.01
O	0.00	0.01	0.00
Mg	0.00	0.01	-0.01
O	0.00	0.00	0.02

**EcovOx : -2.274316**

**EcovMg : -2.268903**

**Ecovtot : -4.537081**

**E coul totale : -29.33018**

**E ionique : 20.97504**

**E O-O : 0.7318828**

**E M-O : 1.920289**

**Ecov : -4.535696**

**E totale : -10.23867**

# Résultats surface

---

Energie de surface, relaxations atomiques, transfert de charges :  
(Simulations Monte Carlo)

(100) **MgO, SrO**

(110), (100), (001) **rutile TiO<sub>2</sub>**

(111), (110), (100) **UO<sub>2</sub>**

(0001), (1-102) **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

(001) **SrTiO<sub>3</sub>**

# Résultats surfaces TiO<sub>2</sub> (rutile)

## ❖ Energies : (110), (100), (001)

$E_S$ ( $J. m^{-2}$ )	SMTB-Q	<i>ab initio</i> (GGA)	<i>ab initio</i> (B3LYP)	<i>ab initio</i> (1)
$E_{(110)}$	0.42	0.48	0.494	0.54
$E_{(100)}$	0.49	0.68		
$E_{(001)}$	1.26	1.36		

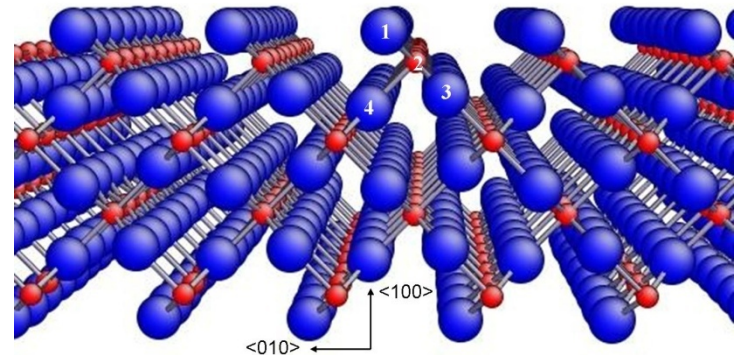
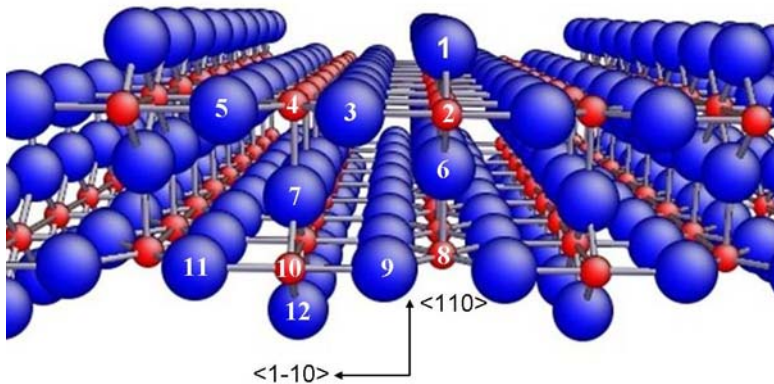
(1) Thompson *et al.* (2006) : VASP                      GGA                      PW

C'est la 1<sup>ère</sup> fois que les énergies de surfaces de TiO<sub>2</sub> calculées avec des potentiels interatomiques sont en bon accord avec des calculs *ab initio*.

# Relaxations atomiques : TiO<sub>2</sub> (110), (100)

(110)	Exp (2005)	<i>ab initio</i>	SMTB-Q
O(1)	0.10±0.05	0.13	0.03
Ti(2)	0.25±0.03	0.35	0.11
O(3,5)	0.27±0.08	0.26	0.17
Ti(4)	-0.19±0.03	-0.11	-0.16
O(6)	0.06±0.10	0.13	0.08
O(7)	0.00±0.08	0.05	-0.06
Ti(8)	0.14±0.05	0.27	0.04
O(9,11)	0.06±0.12	0.08	0.03
Ti(10)	-0.09±0.07	-0.08	-0.05
O(12)	0.00±0.17	0.05	-0.04

(100)	<i>ab initio</i>		SMTB-Q	
	<010>	<100>	<010>	<100>
O (1)	-0.33	0.05	-0.41	0.10
Ti (2)	0.10	-0.15	0.04	-0.12
O (3)	-0.12	0.05	-0.07	0.05
O (4)	-0.05	0.09	0.04	0.00

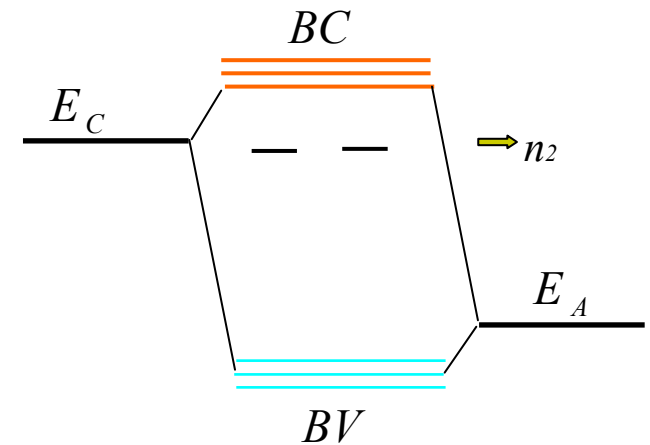
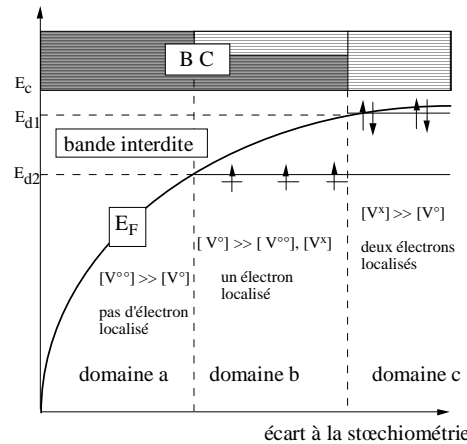
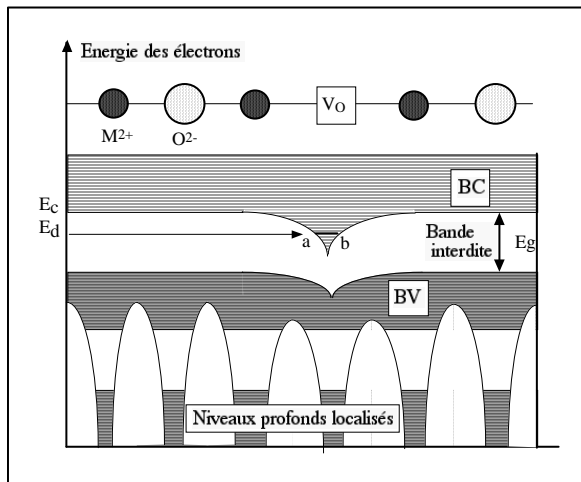


# New prospects: défauts chargés, non-stoechiométrie

## Exemple : lacune d'oxygène dans $\text{TiO}_{2-x}$

### Questions à résoudre :

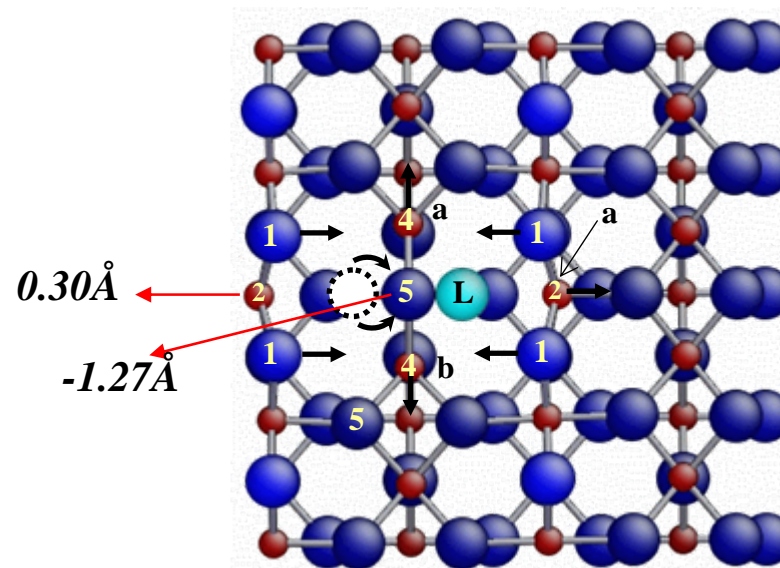
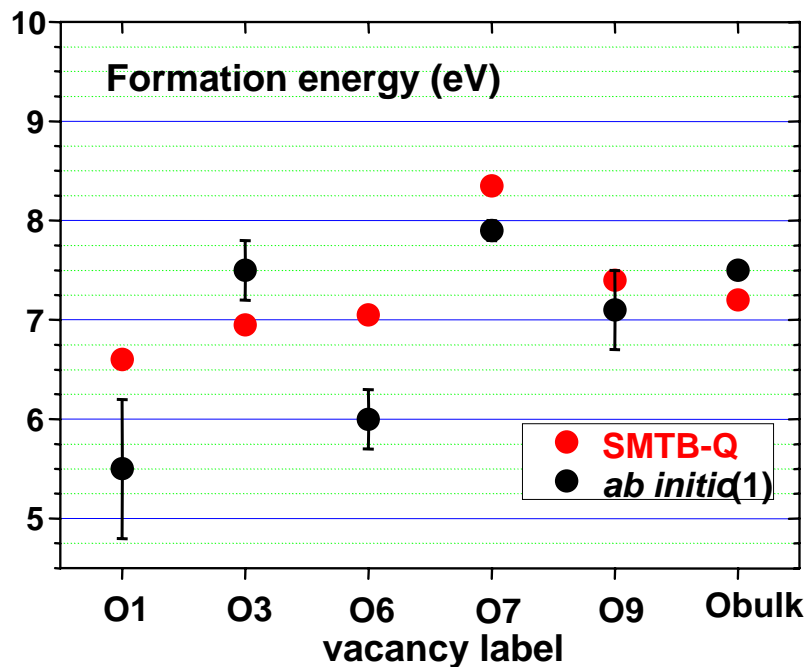
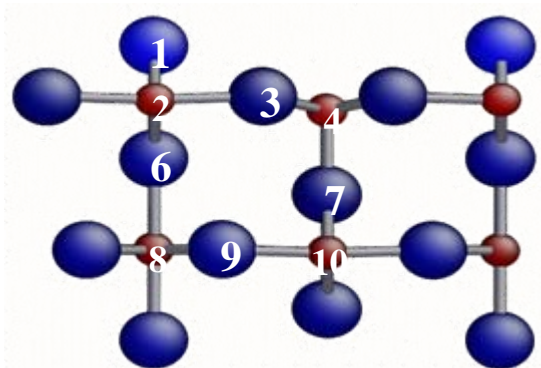
- États dans le gap
- Oxyde non isolant (augmentation du nbre de lacunes)



Les états dans le gap viennent de la rupture d'une liaison pour les Ti voisins de la lacune:  
 $n_0 = \min(3 \times 2, 6 \times 1) = 6$  ;  $n_1(n_2) = \max(m_{do}, n_{dc}) - n_0 = 0$  pour le bulk  
 $n_0 = \min(5/6 \times 3 \times 2, 6 \times 1) = 5$  ;  $n_2 = 6 - 5 = 1$  pour les Ti voisins de la lacune (2 états de spin)

# Lacunes d'oxygène à la surface $\text{TiO}_2$ (110)

(Les 2  $e^-$  de l'oxygène sont répartis sur les Ti voisins)



❖ Relaxations atomiques très fortes au voisinage d'une lacune de surface: exemple  $\text{O}_3$

(1) Oviedo *et al.* (2004): VASP (GGA)

# Résultats défauts

Energie de formation, relaxations atomiques, transfert de charges :  
(Simulations Monte Carlo)

- Paires de Frenkel et défauts de Schottky dans  $\text{UO}_2$
- Défauts d'antisite (désordre cationique) dans les pyrochlores

Merci de votre attention



# Remerciements

---

Nicolas Salles (Thèse en cours -  $Al_2O_3$ )

Sylvain Landron (Post-Doc)

Abdelmalek Hallil (Ancien doctorant avec qui tout à commencé sur  $TiO_2$ )

Gaël Sattonnay ( $UO_2$ , pyrochlores)

Emilie Amzallag (calculs *ab initio*)

Equipe simulation du LEMHE : Fabienne Berthier, Isabelle Braems,  
Jérôme Creuze

Claudine Noguera

Jacek Goniakowski

Jean-Paul Crocombette