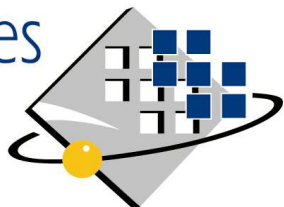


Faculté des  
sciences  
d'Orsay



UNIVERSITÉ  
**PARIS-SUD 11**

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

Robert TÉTOT

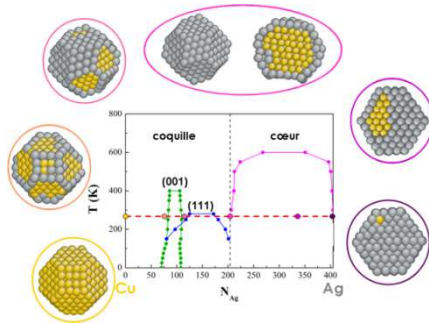
**Lemhe**

Laboratoire d'Étude  
des Matériaux Hors Équilibre



Institut de Chimie Moléculaire  
et des matériaux d'Orsay

# Groupe Simulation du LEMHE (5 permanents)



**Nanoparticules bimétalliques :**  
- diagrammes de phases  
- ségrégation et forces motrices

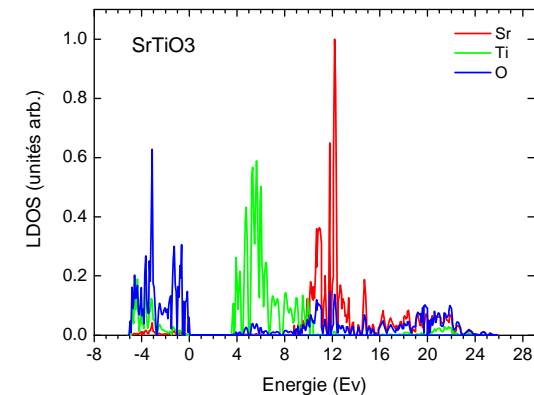
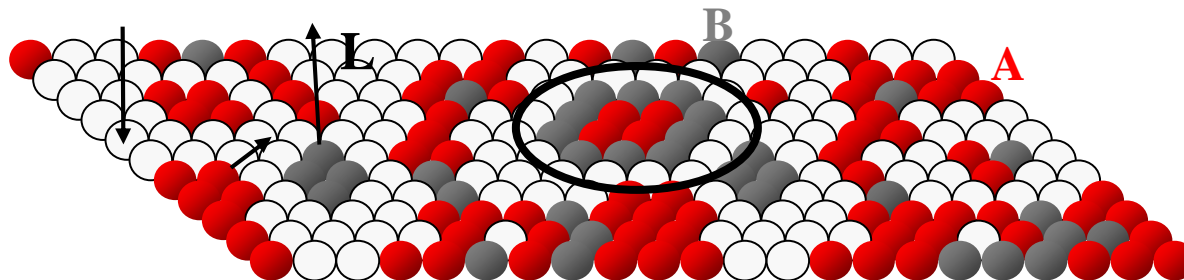
Jérôme Creuze  
Fabienne Berthier

**Amas 2D supportés**

**Cinétique des couches minces**

- croissance (dépôt physique, diffusion),
- dissolution sélective (passivation)

Isabelle Braems, Fabienne Berthier



**Calculs ab initio :**  
Emilie Amzallag

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

➤ **Modèle du Réseau Alterné en liaisons fortes pour la liaison M-O (C. Noguera, J. Goniakowski - 1994)**

➤ **Formalisme de charge variable QEq (Rappé et Goddard - 1991)**

- Décrit de façon approchée mais correcte le caractère iono-covalent de la liaison métal-oxygène dans les oxydes
- Le modèle étant 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 bonne description des situations hétérogènes (surfaces...)
- De bons accords sont obtenus avec les calculs *ab initio*

**Développements nécessaires : défauts chargés, non-stoechiométrie**

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

### 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 1<sup>ers</sup> voisins  
⇒ **nature alternée du réseau**
- **Approximation au second moment des liaisons fortes**

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

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

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

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

$$H_D = \sum_m E_A |A_m\rangle\langle A_m| + \sum_n E_C |C_n\rangle\langle C_n|$$

$$H_{ND} = \sum_{\langle n,m \rangle}^{1^{er} v} \beta |A_m\rangle\langle C_n|$$

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

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

∈ *SR anion*

∈ *SR cation*

# Fonctions propres et valeurs propres

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

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

Les valeurs propres :  $F_k = (E_k - E_A)(E_k - E_C)$  Relation quadratique  
Entre  $F_k$  et  $E_k$

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

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

Si  $nd_c > md_o$  →  $n_2$  états à  $E_C$

## 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 :  $M_{nA(C)} = \int E^n N_{A(C)}(E) dE$

$$M_{1A} = E_A$$

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

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

**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 le SR des anions  $\Rightarrow$  2<sup>e</sup> moment de  $N_A(E) \Rightarrow$   $F_k = Z_A \beta_A^2$

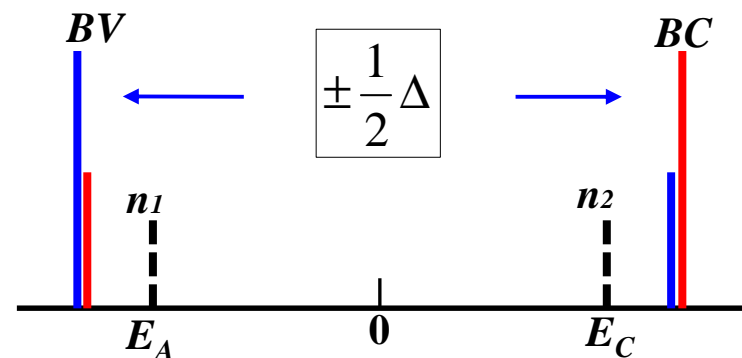
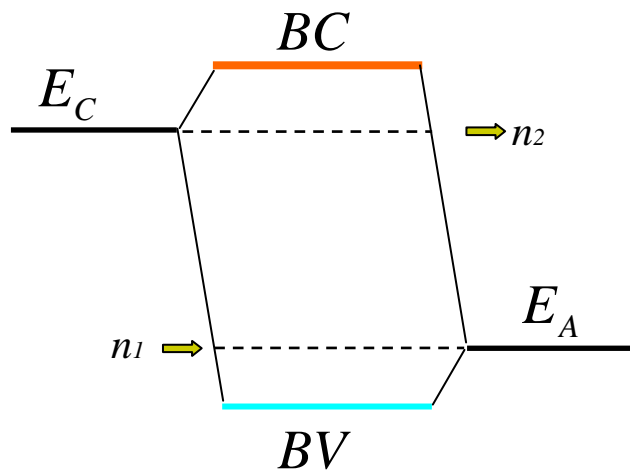
$$E_k^\pm = \frac{(E_C + E_A)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_A - E_C)^2 + 4Z_A \beta_A^2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + 4Z_A \beta_A^2} = \pm \frac{1}{2} \Delta$$

## Densités d'état

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

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

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





# 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 :

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

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

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

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

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

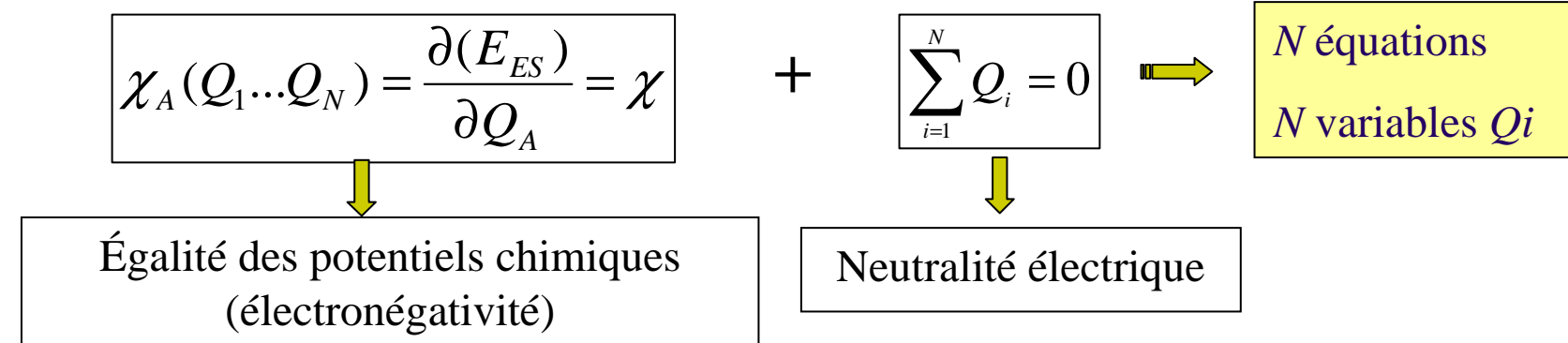
$$\delta Q = 2 - Q$$

# Formalisme à charges variables (QEq)

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

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

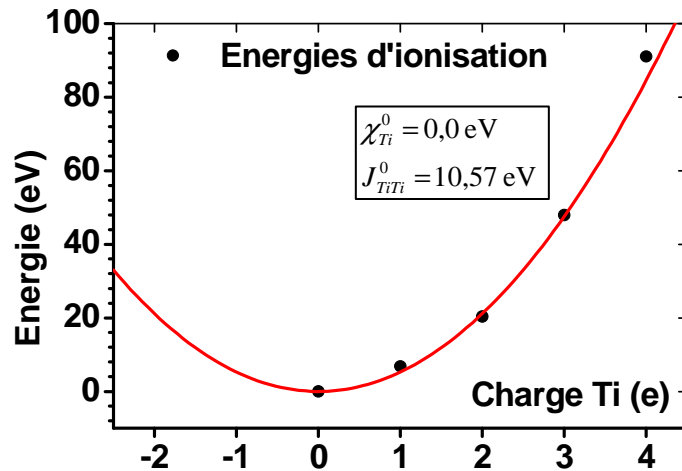
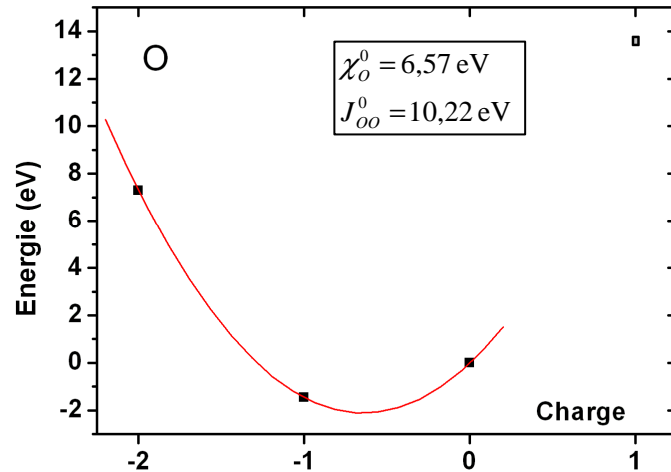
ionisation coulomb



Interactions répulsives courtes portées :

$$E_{\text{Rep}} = A \exp \left[ -p \left( \frac{r}{r^0} - 1 \right) \right]$$

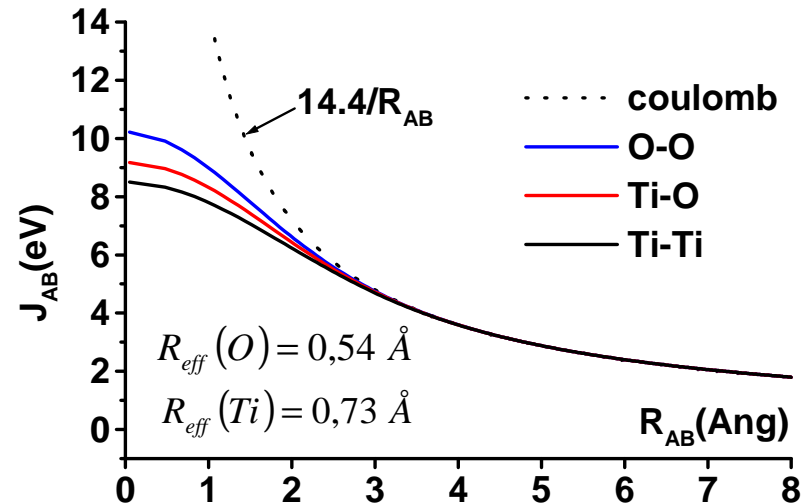
# Energie d'ionisation et interaction de Coulomb (ex : $\text{TiO}_2$ )



Les ions sont décrits par  
des orbitales ns de Slater :

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

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

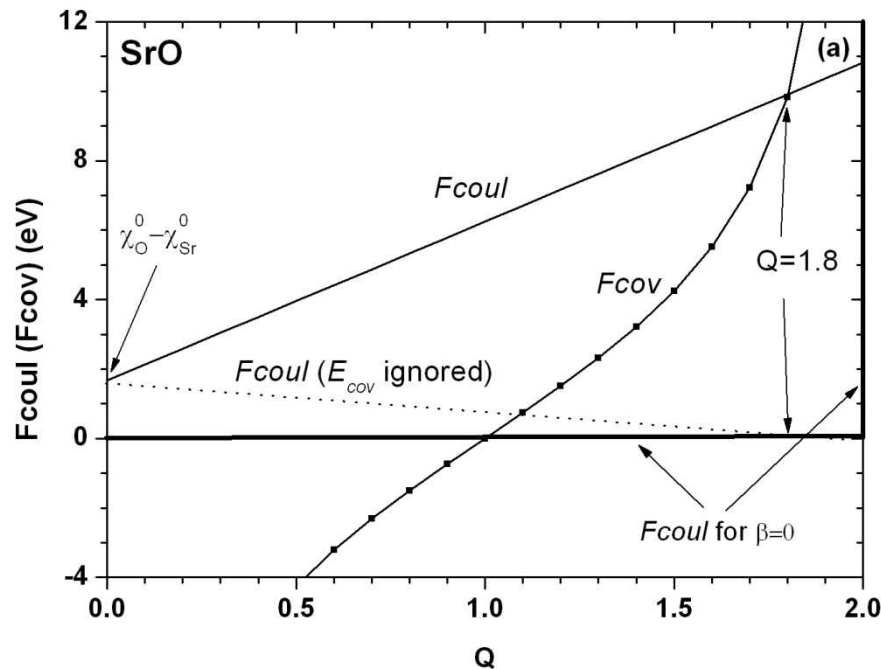


# SMTB-Q - exemple : SrO

$$(\chi_{Sr}^0 - \chi_O^0) = J^c Q - \beta \sqrt{Z_o} \frac{(Q-1)}{\sqrt{Q(2-Q)}}$$

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

Tétot et al. Fig.2a



$a$	:	5,157 Å	(5,16)
$E_{coh}$	:	-10,5 eV	(-10,4)
$B$	:	98,0 GPa	(90,6)
$C_{11}$	:	171,2 GPa	(183)
$C_{12}$	:	64,0 GPa	(47)
$C_{44}$	:	52,3 GPa	(58)

$$E_{coul} = -9,3 \text{ eV}$$

$$E_{Cov} = -5,4 \text{ eV}$$

$$E_{Rep} = 4,2 \text{ eV}$$

# Résultats

## En volume :

(fit sur paramètres de maille, énergie de cohésion, bulk modulus, cstes élastiques)

- SrO, MgO.. (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> (fluorine)
- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindon) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de transition ( $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ )
- Gd<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> (pyrochlore)

**Surfaces** (énergie de surface, relaxations atomiques, transfert de charge) :

- (110), (100), (001) rutile TiO<sub>2</sub> (Simulation Monte Carlo)
- (111), (110), (100) UO<sub>2</sub>
- (0001), (1-102) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (001) SrTiO<sub>3</sub>

**Défauts** (énergie de formation, relaxations atomiques, transfert de charge) :

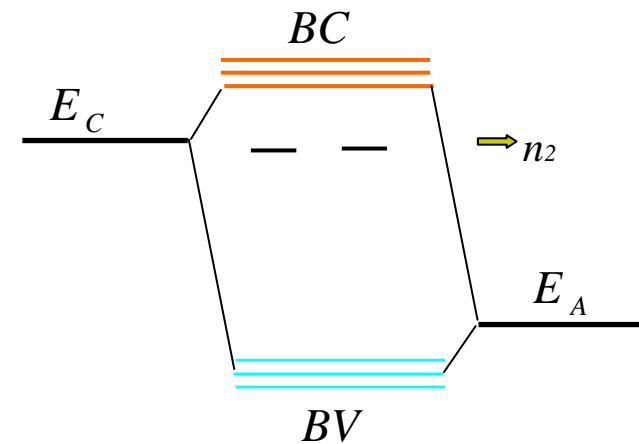
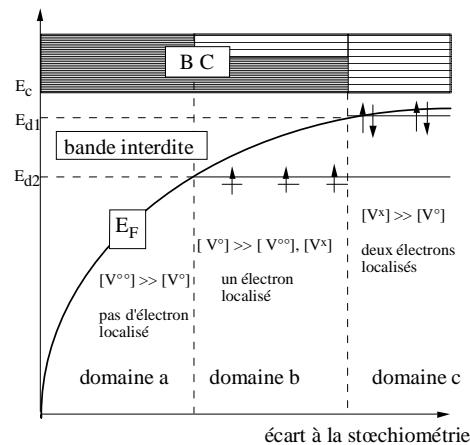
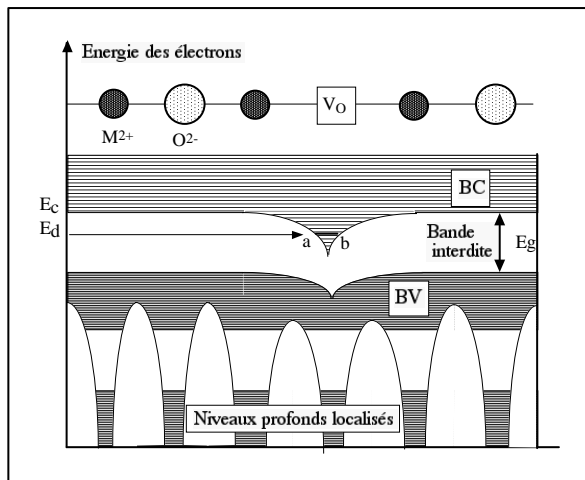
- Paires de Frenkel et défauts de Schottky dans UO<sub>2</sub>
- Défauts d'antisite (désordre cationique) dans les pyrochlores

# 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:

$$n_0 = \min(3 \times 2, 6 \times 1) = 6$$

$$; \quad n_1(n_2) = \max(m_{do}, n_{dc}) - n_0 = 0 \quad \text{pour le bulk}$$

$$n_0 = \min(5/6 \times 3 \times 2, 6 \times 1) = 5$$

$$; \quad n_2 = 6 - 5 = 1 \quad \text{pour les Ti voisins de la lacune (2 états de spin)}$$

Il y a maintenant plusieurs types de site anioniques et cationiques et le même nombre de densités d'états locales. On ne peut plus calculer analytiquement les coefficients entrant dans

$$N_{Ai}(E) = \sum_k |\langle \Psi_{Ai} | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k) .$$

- On peut toutefois les déduire par démarche inverse à partir des charges ioniques locales obtenues par la procédure QEq et ainsi calculer l'énergie covalente.
- Les termes diagonaux de l'Hamiltonien  $E_{Ai}$  et  $E_{Cj}$  dépendent de la coordinance et sont donc différents pour certains sites de leurs valeurs en volume. Ils s'expriment au 2<sup>e</sup> ordre :

$$\begin{aligned} E_{Ai} &= E_A^0 - \chi_A |Q_A| + \frac{1}{2} J_{AA} Q_A^2 - V_A \\ E_{Cj} &= E_C^0 + \chi_C Q_C + \frac{1}{2} J_{CC} Q_C^2 - V_C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{Ai}^{\pm} &= \frac{(E_{Ai} + E_C)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{Ai} - E_C)^2 + 4Z_{Ai} \beta_A^2} \\ E_{Cj}^{\pm} &= \frac{(E_{Cj} + E_A)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_A - E_{Cj})^2 + 4Z_{Cj} \beta_C^2} \end{aligned}$$

- $V_A$  et  $V_C$  sont les potentiels électrostatiques :  $V_{A(C)} = \pm \frac{\alpha Q}{R}$  en volume (MgO) (Madelung)

➡ Boucle autocohérente sur les charges



A suivre !!!!!!!!!



# 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 (SRMP, Saclay)

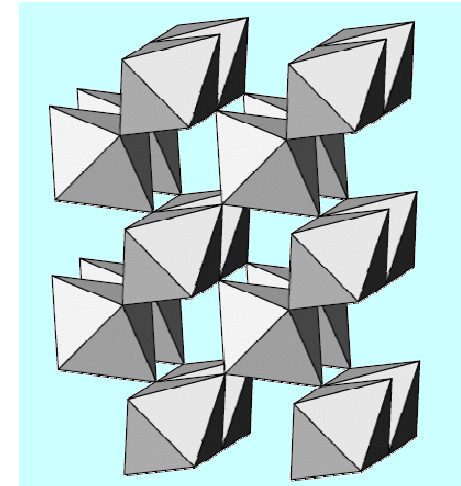
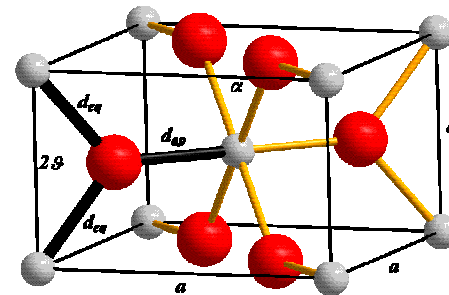


---

Merci de votre attention

# SMTB-Q : TiO<sub>2</sub> rutile

- Les paramètres sont ajustés sur :
  - Paramètres de maille
  - Énergie de cohésion
  - Constantes élastiques
  - Bulk modulus



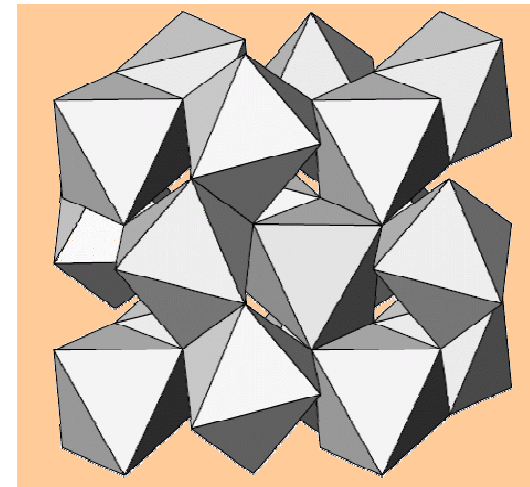
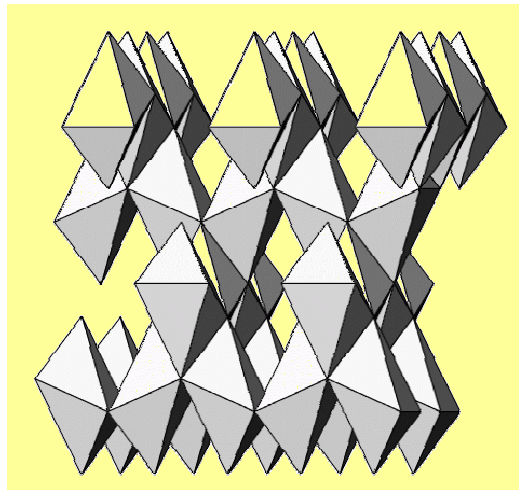
$a, c$  (Å) –  $C_{ij}$  and  $B$  (GPa) –  $E_{coh}$  (eV)

	$a$	$c$	$u$	$E_{Coh}$	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{12}$	$C_{23}$	$C_{66}$	$C_{44}$	$B$
<i>Calc</i>	4.594	2.958	0.3031	-19.9	290	399	178	160	167	118	219
<i>Exp</i>	4.594	2.959	0.3048	-19.9	268	484	175	147	190	124	211

La transférabilité du modèle a été testée sur les polymorphes naturels de TiO<sub>2</sub>, l'anatase et la brookite, sans aucun ajustement supplémentaire

# Transferabilité du modèle SMTB-Q : anatase, brookite

➤ Sans ajustement supplémentaire



	<i>anatase</i>				<i>brookite</i>			
	<i>a</i>	<i>c</i>	$\delta z$	<i>B</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>B</i>
<i>exp</i>	3.785	9.514	0.2081	190	9.174	5.449	5.138	255
<i>SMTB-Q</i>	3.822	9.296	0.2102	203.9	9.224	5.437	5.110	237.7

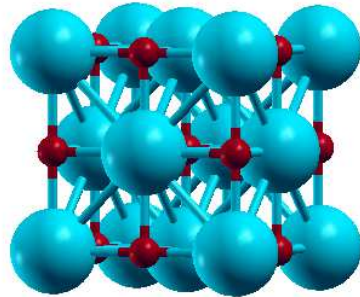
*a, b, c* (Å)

*B* (GPa)

$\delta_{\max}$  : 2,3% *c* (anatase)  $\approx$ 7% for *B*

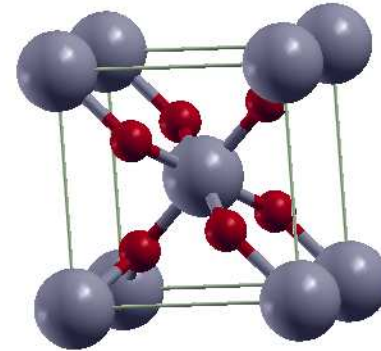
# Transférabilité du modèle SMTB-Q : $\text{SrTiO}_3$

NaCl



**SrO**

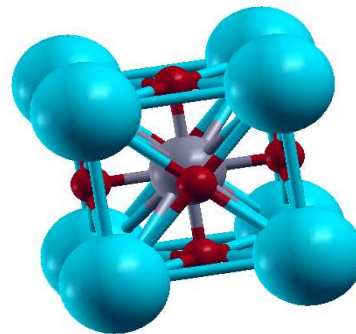
+



Rutile

**TiO<sub>2</sub>**

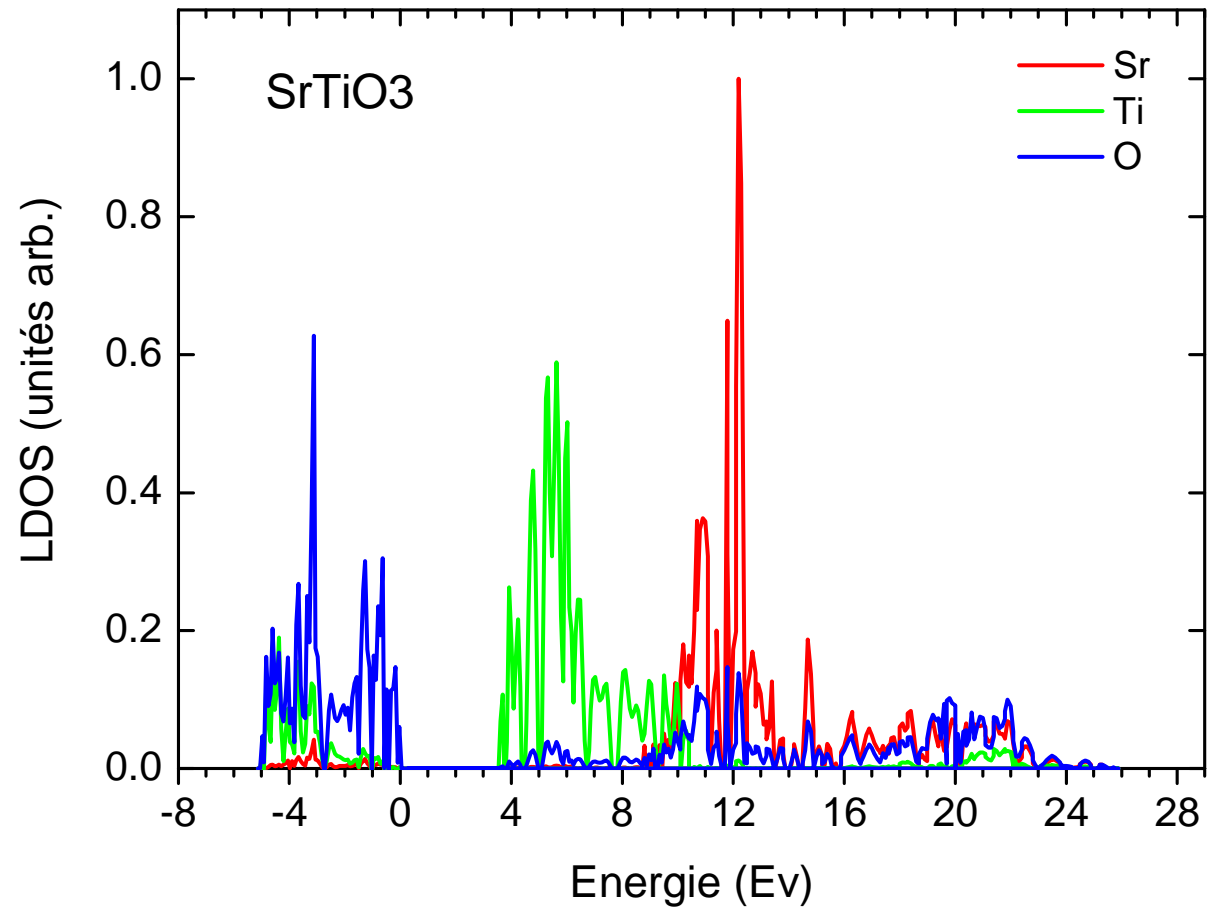
?



Pérovskite

**SrTiO<sub>3</sub>**

# SrTiO<sub>3</sub>



# SrTiO<sub>3</sub>

## SrO (ajusté)

$a$	:	5,16 Å	(5,16)
$E_{coh}$	:	-10,4 eV	(-10,4)
$B$	:	90,7 GPa	(90,6)
$C_{11}$	:	180,3 GPa	(183)
$C_{12}$	:	45,8 GPa	(47)
$C_{44}$	:	58,3 GPa	(58)
$Q$	:	1,885	(1,83)

+

## TiO<sub>2</sub> (ajusté)

$a$	:	4,593 Å	(4,594)
$c$	:	2,959 Å	(2,959)
$u$	:	0,3052	(0,3053)
$E_{coh}$	:	-19,60 eV	(-19,60)
$B$	:	213 GPa	(211)
$C_{11}$	:	295 GPa	(268)
$C_{33}$	:	400 GPa	(484)
$C_{12}$	:	165 GPa	(175)
$C_{23}$	:	150 GPa	(147)
$C_{44}$	:	117 GPa	(124)
$C_{66}$	:	216 GPa	(190)
$Q$	:	1,295	(1,202)

## SrTiO<sub>3</sub> (sans ajustement)

$a$	:	3,923 Å	(3,903)
$E_{coh}$	:	-31,9 eV	(-31,7)
$B$	:	198 GPa	(183)
$C_{11}$	:	328 GPa	(334)
$C_{12}$	:	132 GPa	(105)
$C_{44}$	:	103 GPa	(127)
$Q$	:	1,73	(1,45)
$Q_{Ti}$	:	3,25	(2,49)
$Q_{Sr}$	:	1,94	(1,86)



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

❖ Energies : (110), (100), (001)

$E_s$ (J. m <sup>-2</sup> )	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

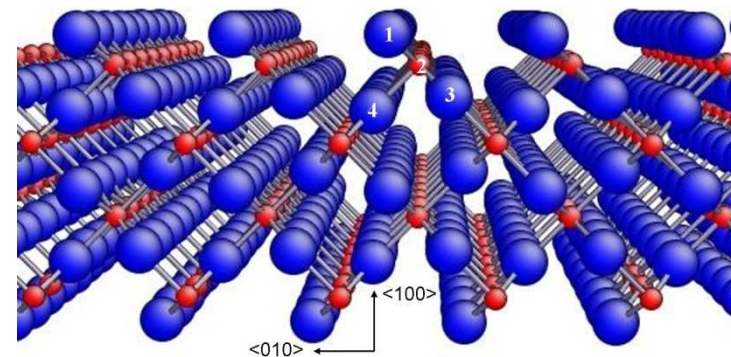
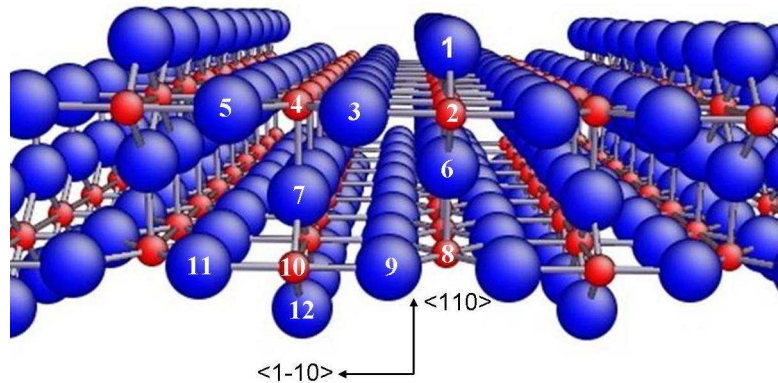
C'est la 1<sup>ère</sup> fois que les énergies de surfaces de TiO<sub>2</sub> calculées avec des potentiels interatomiques sont en bon accord avec des calculs *ab initio*.



# Relaxations atomiques : (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

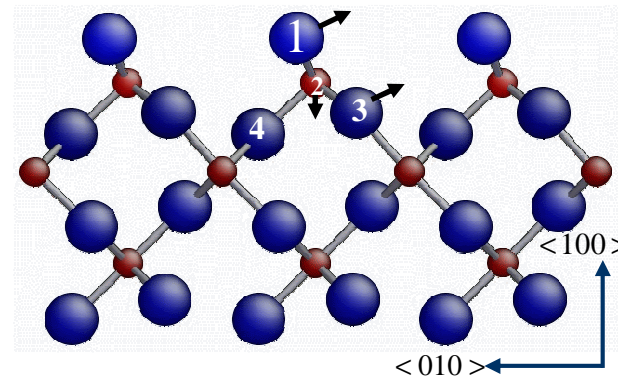
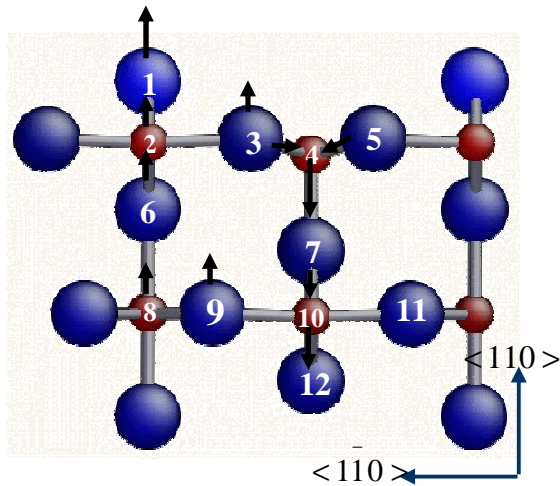


# Transfert de charges ( $Q-Q_{bulk}$ ) : (110), (100)

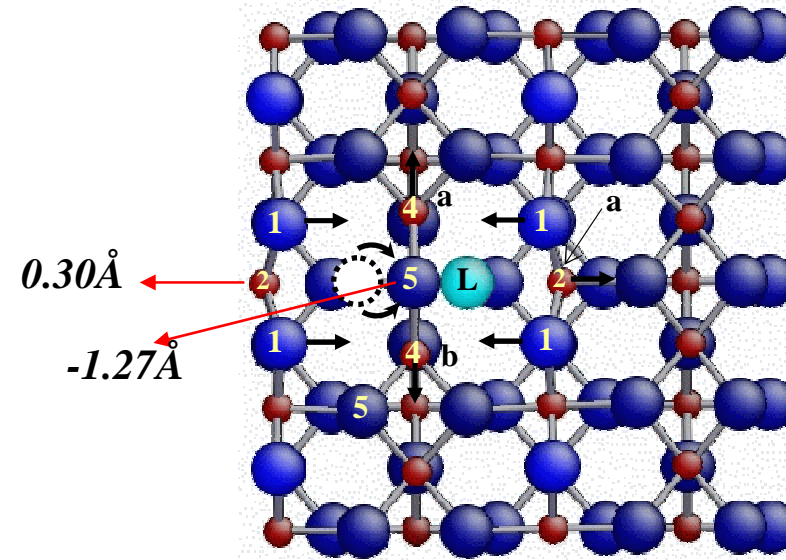
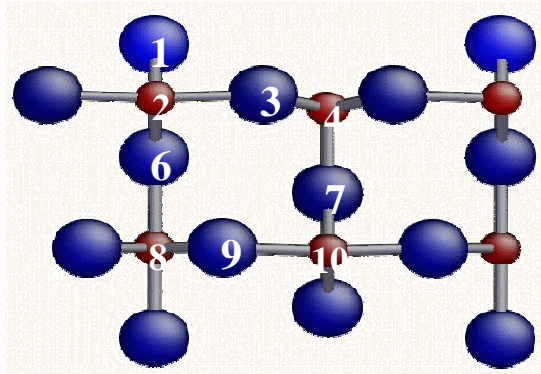
$Q-Q_{bulk}$	SMTB-Q	<i>ab initio</i> *
O(1)	0.25	0.18 (0.17)
Ti(2)	-0.05	-0.04 (-0.05)
O(3,5)	-0.06	-0.025 (-0.025)
Ti(4)	-0.09	-0.055 (-0.04)
$Q_{bulk}$	-1.016	-1.114

$Q-Q_{bulk}$	SMTB-Q	<i>ab initio</i> *
O(1)	0.18	0.14
Ti(2)	-0.11	-0.09
O(3)	-0.06	-0.02
O(4)	-0.07	-0.01

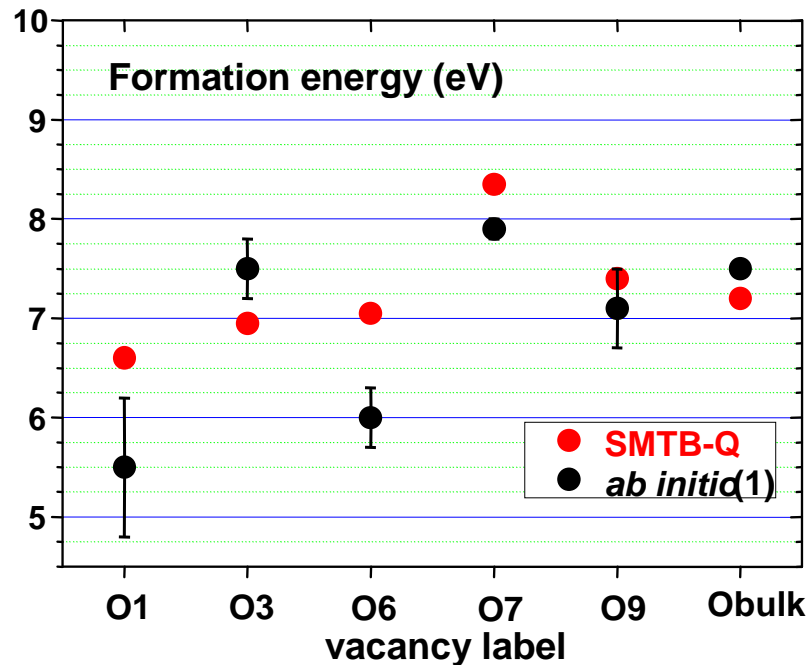
\* Charges de Mulliken : GGA (B3LYP)



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



## ❖ Energetics



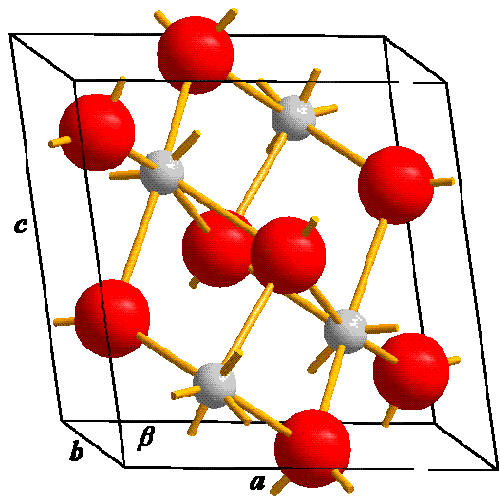
❖ Relaxations atomiques très fortes au voisinage d'une lacune de surface: exemple  $\text{O}_3$

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

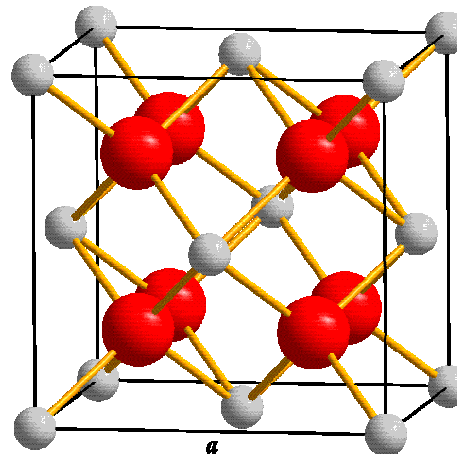
## Model SMTB- $\Delta Q$ :

Étude des 3 phases de la zirconne à pression ordinaire :  
monoclinique, quadratique et cubique

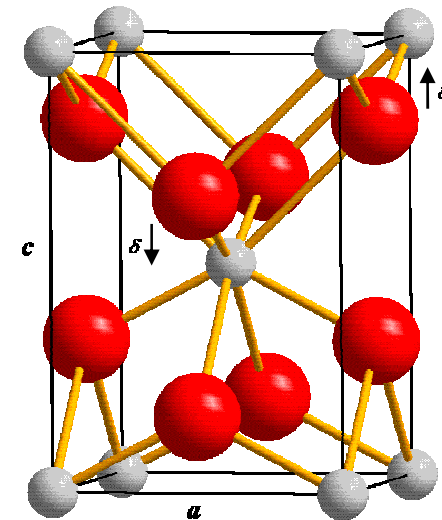
- ⇒ Même potentiel caractérisant la liaison O-O que dans  $\text{TiO}_2$
- ⇒ Stabilité relative des 3 phases à  $P = 0$  (M  $\rightarrow$  Q  $\rightarrow$  C qd T augmente )
- ⇒ Première étude sur la zirconne avec un modèle à charges variables



Monoclinique ( $Z_{\text{Zr}}=7$ )

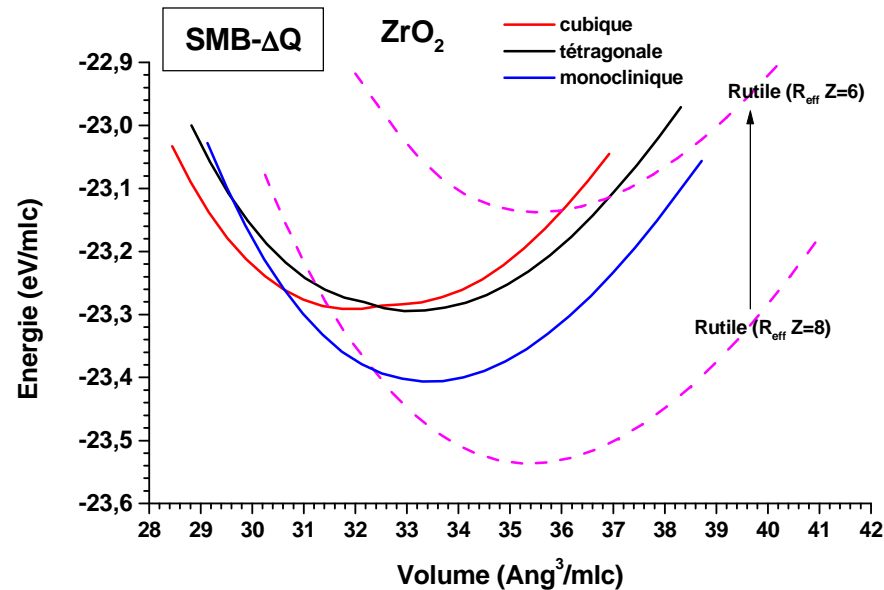


Cubique ( $Z_{\text{Zr}} = 8$ )



Quadratique ( $\langle Z_{\text{Zr}} \rangle = 8$ )

# SMTB-Q : zircon ZrO<sub>2</sub>



⇒  **$E(\text{rutile}) < E(\text{monoclinique}) < E(\text{quadratique}) < E(\text{cubique})$**

Existence d'une phase parasite rutile ( $Z_{\text{Zr}}=6$ ) plus stable que la phase monoclinique



Pour la déstabiliser : considérer la variation du rayon effectif de la distribution de charge de l'oxygène en fonction de la coordinence.

$R_{\text{eff}}(O)$  augmente si la coordinence diminue

# Conclusions et perspectives

Le modèle SMTB-Q permet de décrire les propriétés de volume, de surface et les défauts dans les oxydes isolants\* (SrO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>). Les résultats sont en bon accord avec les calculs *ab initio*, avec un gain de temps calcul considérable. Etudes en température.

\*PRB 73 (2006), *Europhys. Lett.* 83 (2008), *Surf. Science* 2011, à paraître

Le modèle SMTB-Q est basé sur les 2 points suivants :

- La minimisation QEq qui permet aux charges ioniques de s'adapter à leur environnement
- La description de la liaison iono-covalente M-O en liaison forte, selon le modèle du réseau alterné

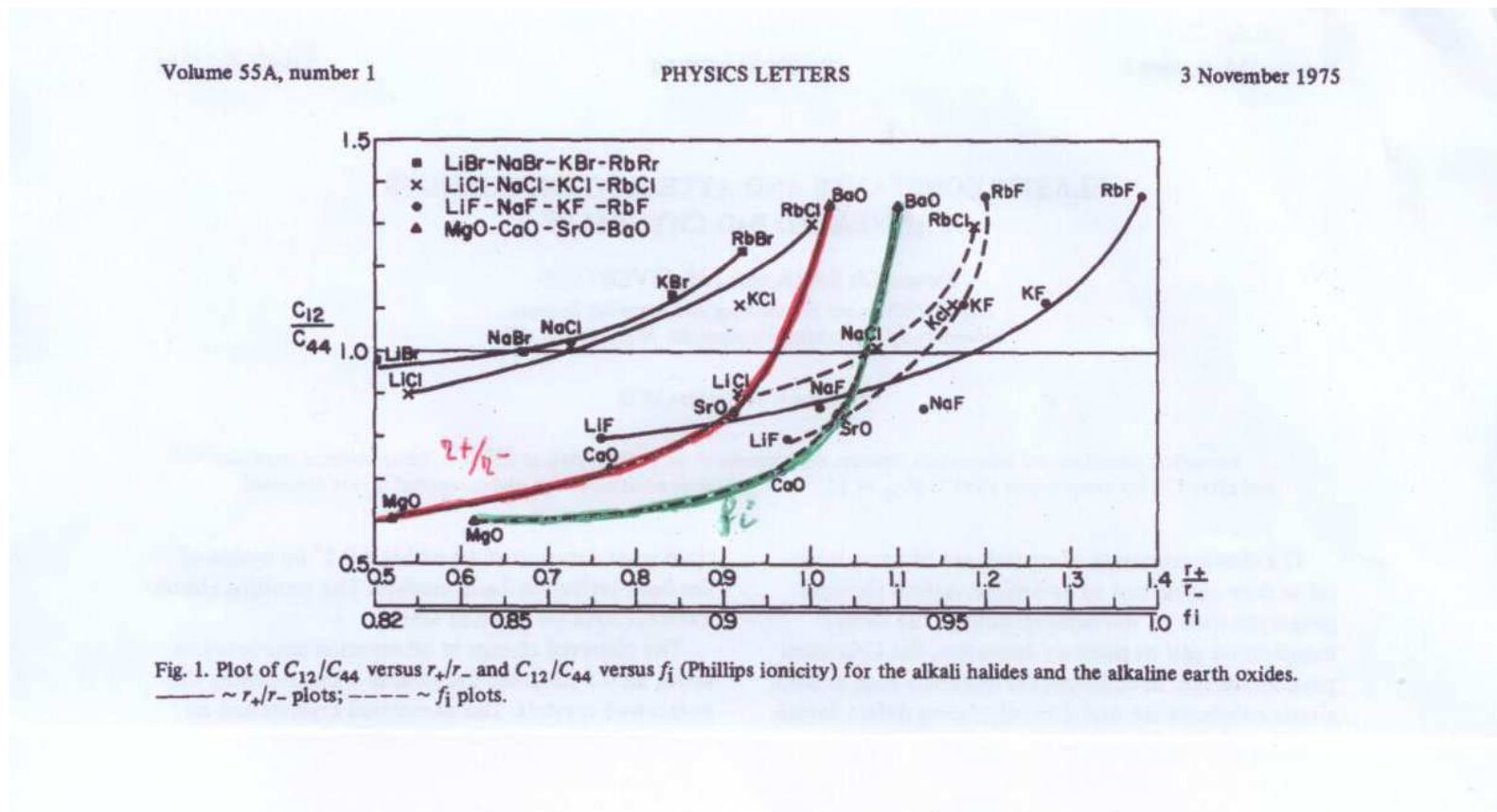
Perspectives:

- Etendre le modèle aux oxydes non-isolants et non-stoichiométriques  
Interfaces métal/oxydes (oxydation de l'aluminium)  
VO<sub>2</sub>.....



# Question ?

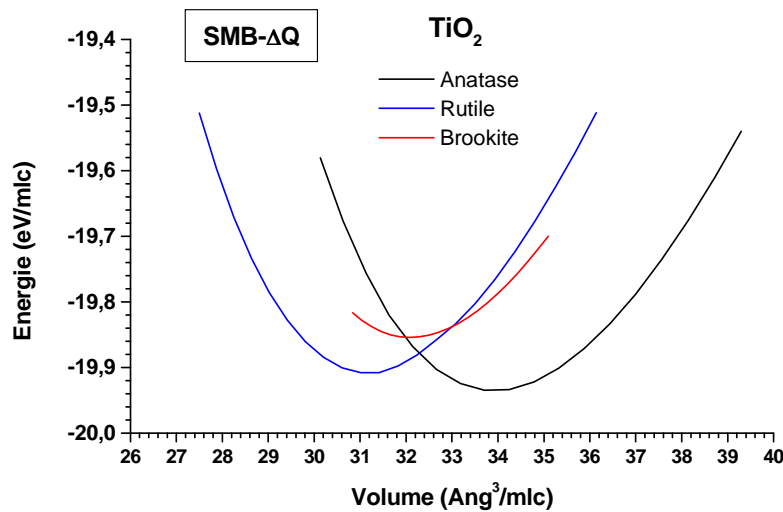
Écart à la relation de Cauchy ( $C_{12} = C_{44}$  dans les cubiques).  
 Pas de difficulté pour  $C_{12} > C_{44}$  ( $ZrO_2$ ) mais difficulté pour  $MgO$



# Transferability of the SMTB-Q model

I- Natural polymorphs of  $\text{TiO}_2$  (anatase and brookite) without any additional fitting

(Å)	anatase				brookite			
	a	c	$\delta z$	B (GPa)	a	b	c	B (GPa)
exp	3,785	9,514	0,2081	190	9,174	5,449	5,138	255
<b>SMTB-Q</b>	<b>3,822</b>	<b>9,296</b>	<b>0,2102</b>	<b>203,9</b>	<b>9,224</b>	<b>5,437</b>	<b>5,110</b>	<b>237,7</b>

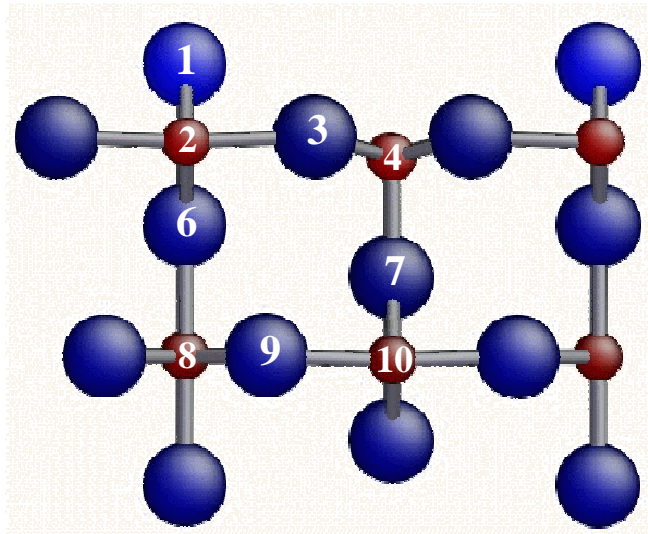


In accordance with experimental data  
And recent ab initio calculations

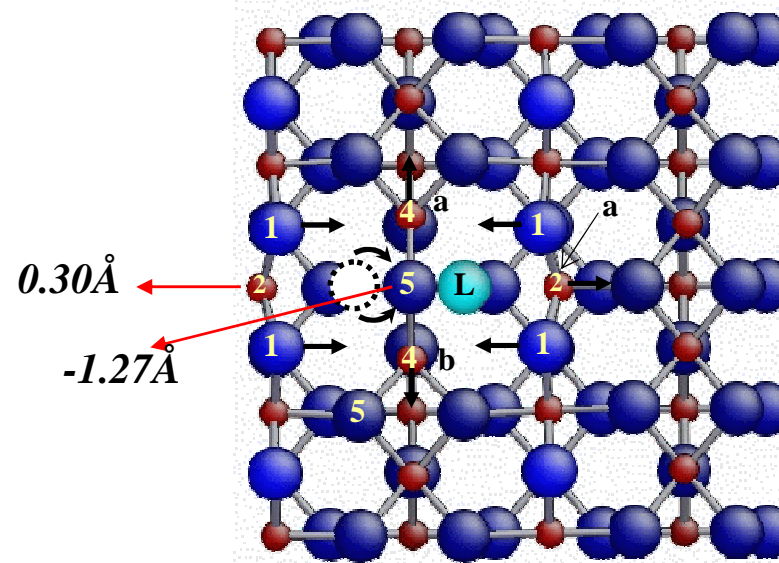
$$E(\text{anatase}) < E(\text{rutile}) < E(\text{brookite})$$



# Oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub> (110) surface



❖ Strong atomic relaxations around surface vacancies: example O<sub>3</sub>



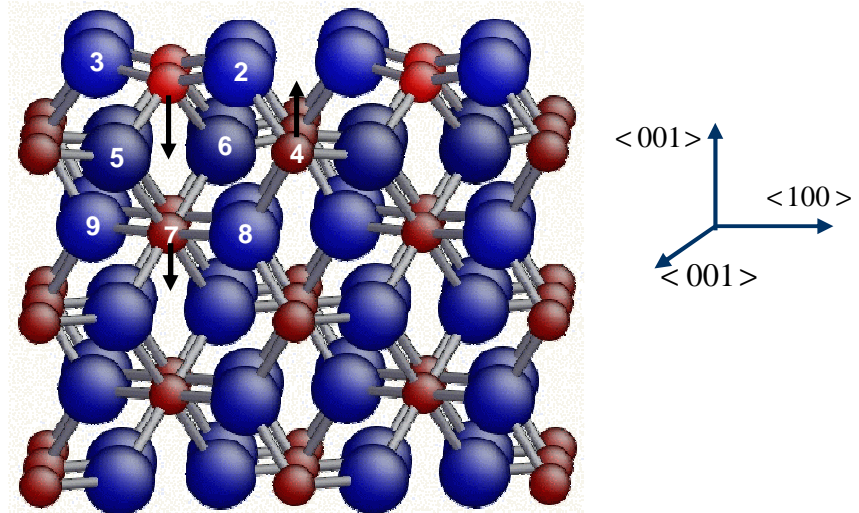
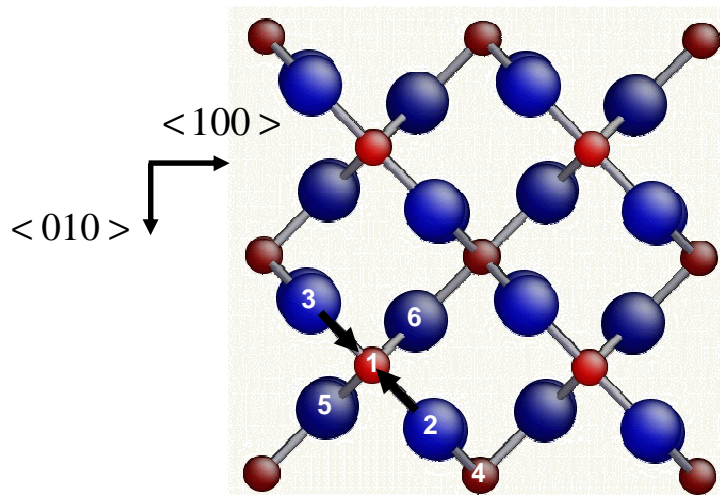
## ❖ Energetics

( eV )	$E_V(O_1)$	$E_V(O_3)$	$E_V(O_6)$	$E_V(O_7)$	$E_V(O_9)$	$E_V(\text{bulk})$
<i>ab initio</i> (1)	$5.5 \pm 0.7$	$7.5 \pm 0.3$	$6.0 \pm 0.3$	$7.9 \pm 0.1$	$7.1 \pm 0.4$	7.5
<b>SMTB-Q</b>	<b>6.60</b>	<b>6.95</b>	<b>7.05</b>	<b>8.35</b>	<b>7.40</b>	<b>7.2</b>

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

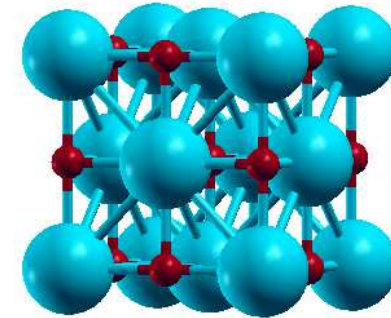
# Atomic relaxations on (001) surface

(001)	Ab initio (PW-LDA)			SMTB-Q		
	<010>	<100>	<001>	<010>	<100>	<001>
Ti (1)	0.00	0.00	<b>-0.32</b>	<b>-0.02</b>	0.00	<b>-0.26</b>
O (2)	<b>-0.10</b>	<b>-0.10</b>	0.03	<b>-0.11</b>	<b>-0.09</b>	0.01
O (3)	<b>0.10</b>	<b>0.10</b>	0.03	<b>0.08</b>	<b>0.09</b>	0.01
Ti (4)	0.00	0.00	0.32	<b>-0.02</b>	0.00	0.10
O (5)	-0.04	0.04	-0.04	<b>-0.05</b>	0.04	<b>-0.06</b>
O (6)	0.04	-0.04	-0.04	0.03	<b>-0.04</b>	<b>-0.06</b>
Ti (7)	0.00	0.00	-0.21	0.00	0.00	<b>-0.03</b>
O (8)	-0.03	-0.03	0.03	<b>-0.01</b>	0.00	0.01
O (9)	0.03	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01

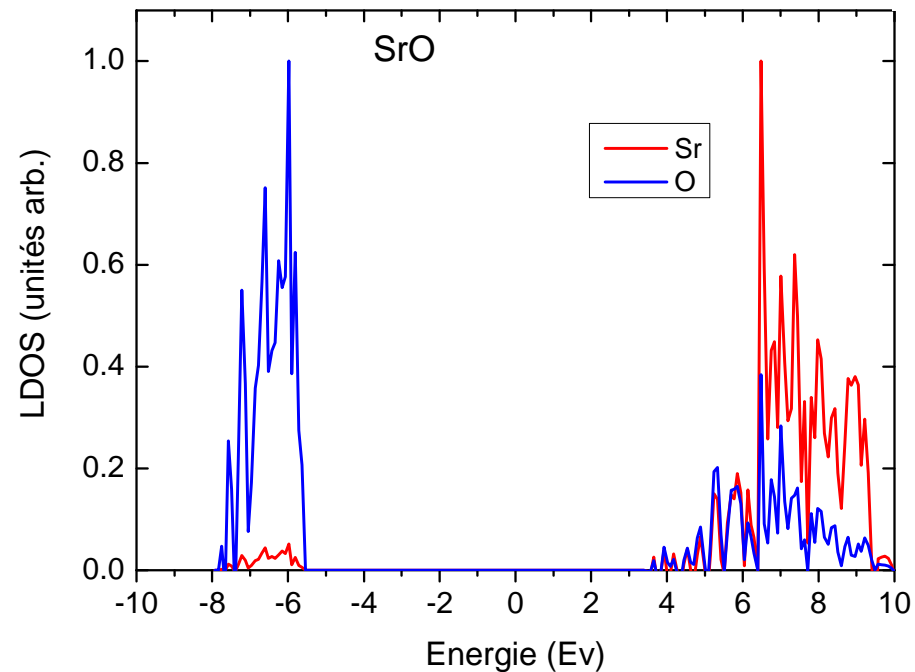


# Exemple simple : SrO

- Structure cubique NaCl  
( $a=5,10 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Sr-O}}=2,55 \text{ \AA}$ )
- $E_{\text{coh}} = -10,4 \text{ eV}$
- Sr :  $5s^2$  (O :  $2s^2 2p^4$ )
- Gap  $\sim 9 \text{ eV}$



MgO  
CaO  
SrO  
BaO



CRYSTAL 06

$Q_{\text{O}} = -1,83$  (Mulliken)

## SrO : limite ionique (Q ⌚ 2)

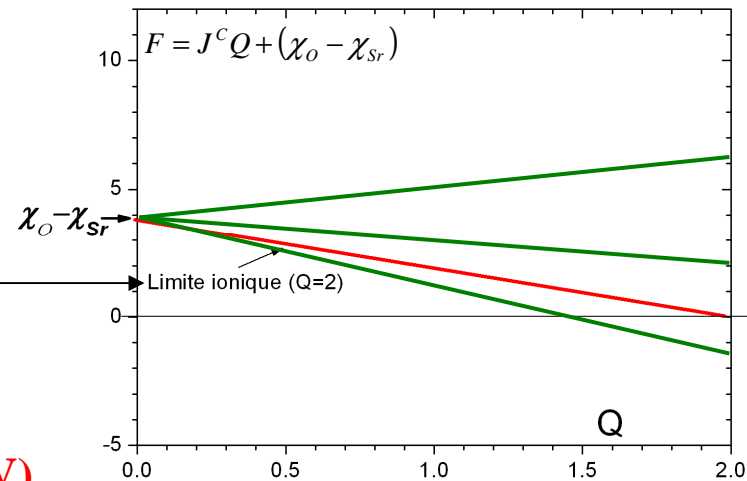
$$Q = \frac{(\chi_{Sr}^0 - \chi_O^0)}{J^C}$$

On fixe  $a = 5,16 \text{ \AA}$

$R_{eff}(Sr)$  ⌚  $3,68-3,26 R_{eff}(O)$

$E_{ES} = -3,5 \text{ eV}$

Pas assez cohésif ( $E_{coh}$  ⌚  $-10 \text{ eV}$ )



Instabilité

- Rajouter de la covalence avec  $Q=2$  est contradictoire
- On ne trouve aucune solution (pour  $a$  et  $E_{coh}$ ) avec  $Q \geq 2$ , plus un terme covalent

→ **Conclusion : on ne peut pas décrire SrO avec un modèle purement ionique, ni avec un modèle QEq classique**



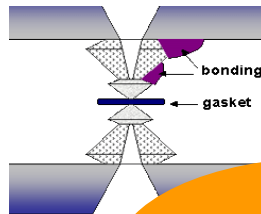
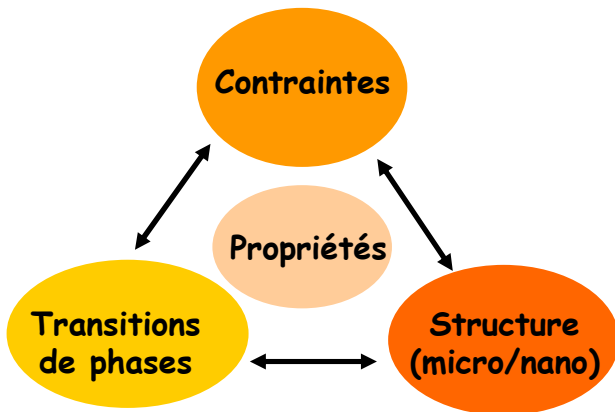
# Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors Équilibre - LEMHE

Responsable : Nita DRAGOE



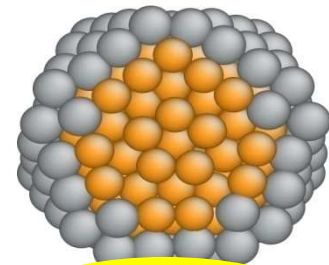
12 Enseignants-chercheurs  
4 Chercheurs CNRS, 6 ITA/IATOS  
10-15 non-permanents

3 grands axes :  
 • *matériaux fonctionnels*  
 • *couches minces et surfaces*  
 • *simulations numériques*

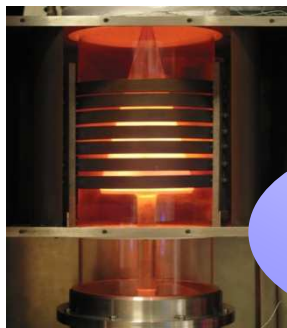


Oxydes sous haute pression

Matériaux thermoélectriques

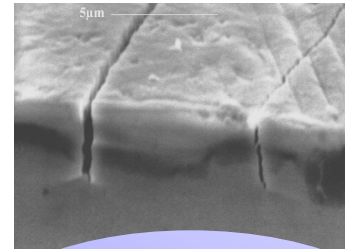


Simulations numériques



Couches minces  
Dépôts MOCVD

Matériaux micro et nano-structurés



Oxydation  
Comportement thermo-mécanique

Réactivité de surface