



# Surfaces d'Oxydes

**Claudine Noguera**

*Institut des Nanosciences de Paris , CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris, FRANCE*

*Journées en l'honneur de Jacques Friedel, Paris les 25 et 26 janvier 2016*

## Courte perspective historique

Oxydes = matériaux ubiquistes

Ont de tout temps intéressé les géologues, les géochimistes, les minéralogistes,  
les chimistes (catalyseurs ou supports de catalyseurs)

Oxydes = matériaux “sales” (non-stoechiométrie, substituants)

Oxydes = matériaux “simples” (empilement de sphères dures chargées)

Ont longtemps rebuté les physiciens

“Nouveaux” oxydes supraconducteurs (1987)

Les électrons existent !

Modèles de forte corrélation

Surfaces d'oxydes (> 1990s)

Films ultra-minces, nano-oxydes (> 2000)

interfaces d'oxydes (> 2005)

## Premières modélisations de surfaces

Autour de Stoneham, en Angleterre (1980s-1990s), modèles classiques de Born

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + B_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$$

Relaxation de structure en surface, contraction des liaisons, Phonons, joints de grain, transitions structurales....

Mais limitations si:

- Caractère iono-covalent des liaisons
- Cations à valence multiple
- Redistributions électroniques
  - autour des lacunes d'oxygène
  - Aux interfaces (par exemple entre un substrat et une couche mince)

## Modèle de liaisons fortes dans l'esprit de Friedel

Liaisons fortes, oui mais... auto-cohérentes. Les charges résultent du partage d'électrons entre anions et cations, qui lui-même dépend des positions des niveaux atomiques

Un modèle de liaisons fortes simple ajusté sur les propriétés de volume n'est pas transférable à d'autres géométries

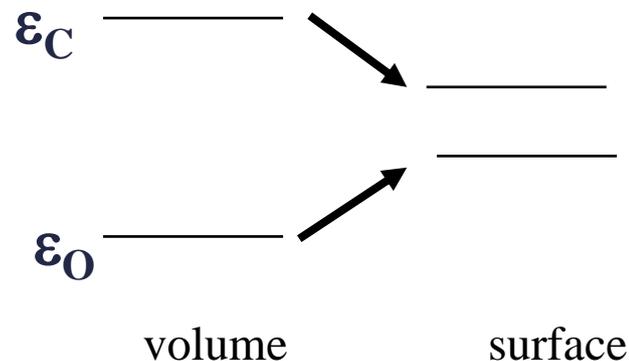
Rôle fondamental de l'électrostatique (modèle de Hartree, ou Hartree-Fock)

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 - U_i Q_i - V_i$$

Les niveaux atomiques (effectifs) se déplacent en fonction du potentiel de Madelung  $V_i$  ( $\{Q_j\}$ ) subi par l'atome  $i$

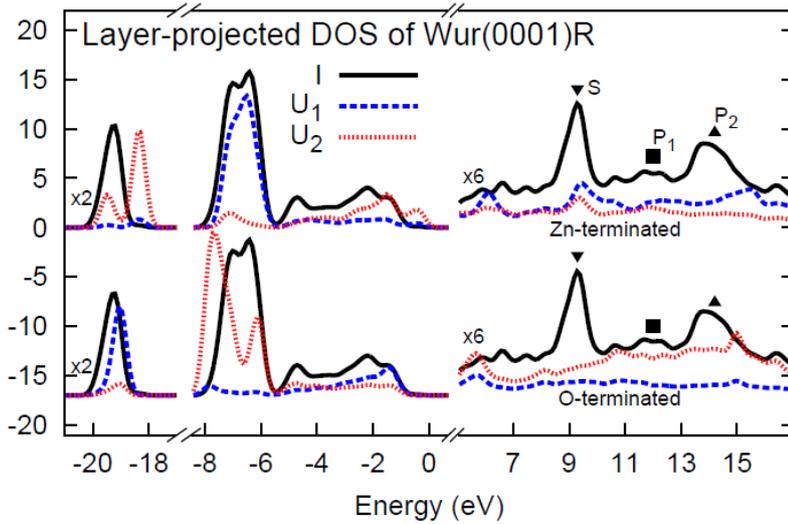
### Conséquences:

Déplacements des niveaux sur atomes sous-coordinés (surfaces, interfaces, agrégats)  
 $V_i$  plus faible



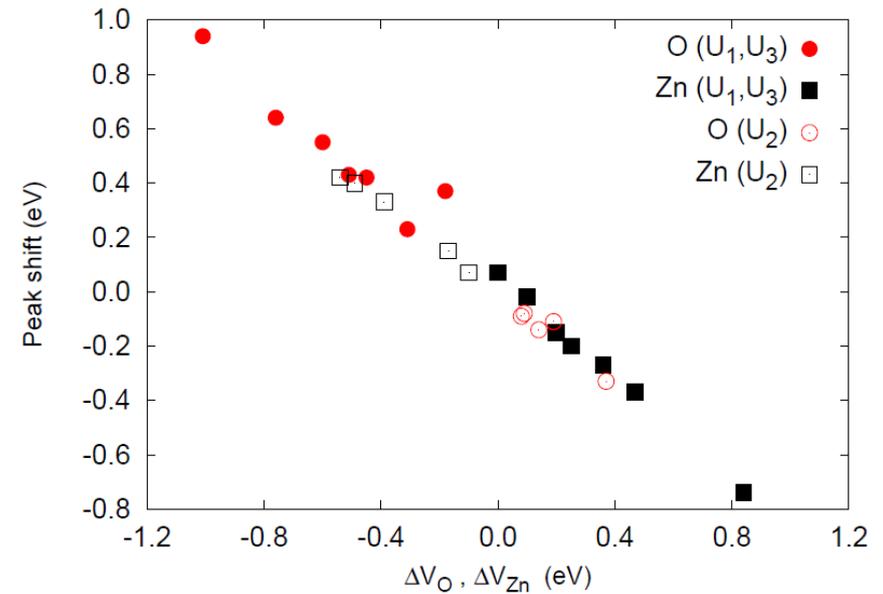
*C. Noguera,  
Physics and Chemistry at oxide surfaces  
Cambridge University Press 1996*

## Exemple: couches minces de ZnO



*Sponza, Goniakowski, Noguera en préparation  
(simulations ab initio PBE+HSE)*

## Déplacements des niveaux O 2s et Zn 3d sur atomes sous-coordinés,



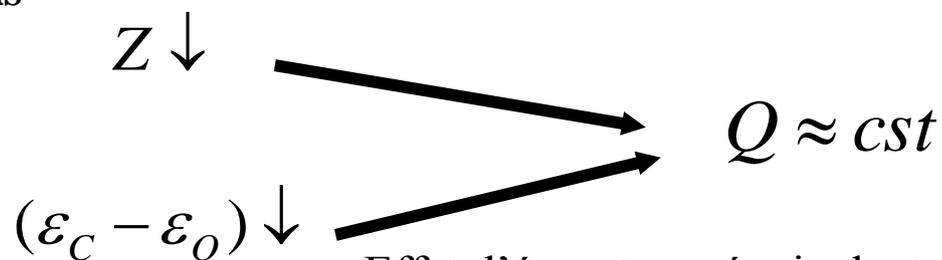
## Conséquences:

Rétrécissement du gap

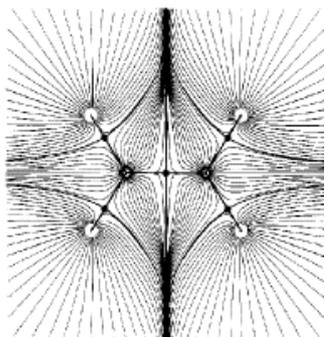
Energétique et structure de surface

## Charges Q et ionocovalence des liaisons

Q = fonction croissante de  $\frac{(\epsilon_C - \epsilon_O)^2}{4Z\beta^2}$



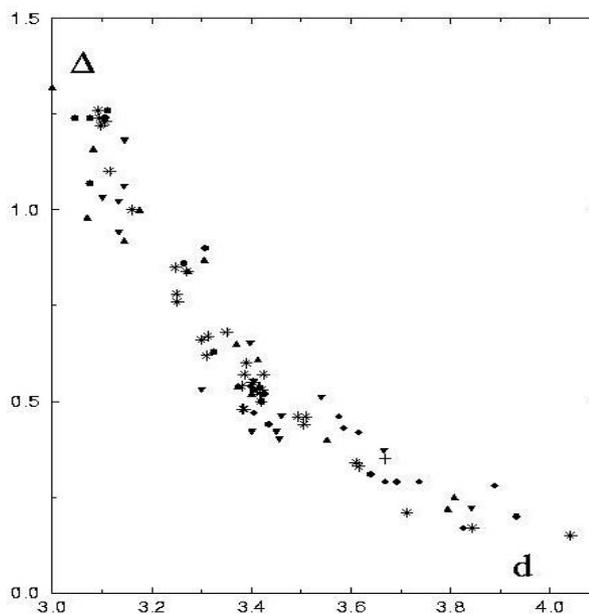
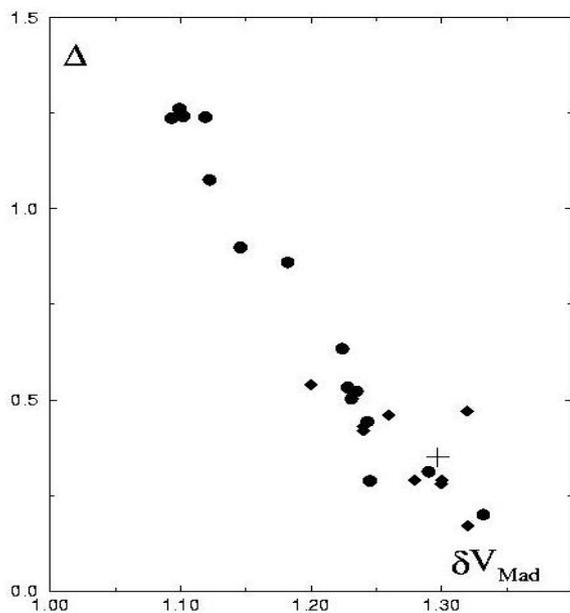
Effet d'écrantage; équivalent au principe de neutralité de charge aux surfaces de métaux



Analyse de Bader décrit le partage de la densité électronique dans une molécule ou un solide

Exemple d'interprétation de calculs ab initio par arguments analytiques basés sur liaisons fortes

## TiO<sub>2</sub> surfaces and clusters



$$Q_{Cj} = Q_C^0 - \sum_{O_i} \Delta_{O_i C_j}$$

$$Q_{O_i} = Q_O^0 + \sum_{C_j} \Delta_{O_i C_j}$$

$\Delta$  = transferts d'électrons par liaisons  
Fonctions de  $\beta^2/(\epsilon_C - \epsilon_O)^2$

# La stoechiométrie en oxygène dans les oxydes

Un “éternel” problème

Les “états de surface” des oxydes (1970s)

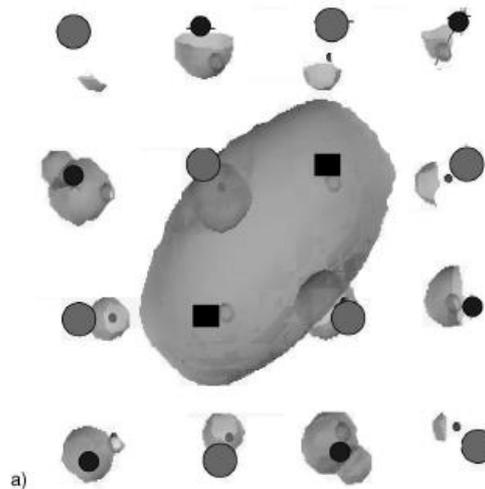
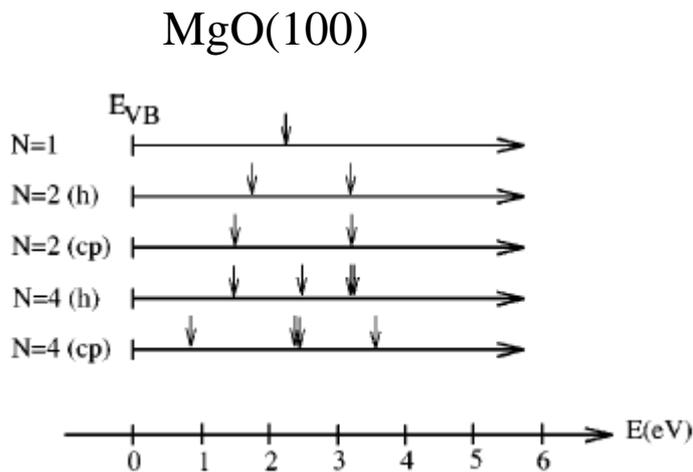
Les supraconducteurs à haute  $T_c$  (1987)

Comment mesurer la stoechiométrie?

Les lacunes d’oxygène et les 2DEG (2010s)

Un oxygène neutre quittant un oxyde laisse 2 électrons derrière lui

La localisation des électrons et l’énergie des états dans le gap sont très sensibles au potentiel électrostatique

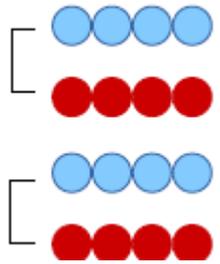


Pour oxydes moins ioniques,  
Localisation sur cations voisins  
Changement de leur degré d’oxydation

Différentes densités de lacune

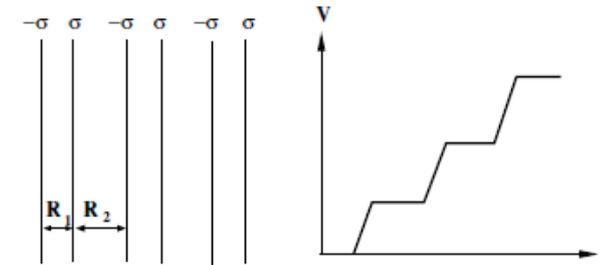
Localisation sur les sites de la lacune  
Problème de la base en liaisons fortes

# Une autre conséquence des interactions électrostatiques: les surfaces polaires



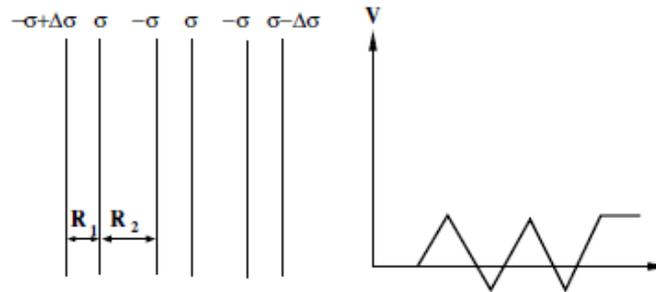
plans chargés et moment dipolaire dans l'unité qui se répète.

Modèle de condensateur.



Instabilité électrostatique (polar catastrophe)

Nécessité de charges compensatrices en surface:  
 $\Delta\sigma = \sigma R_1 / (R_1 + R_2)$ .



Plusieurs scénarios possibles:

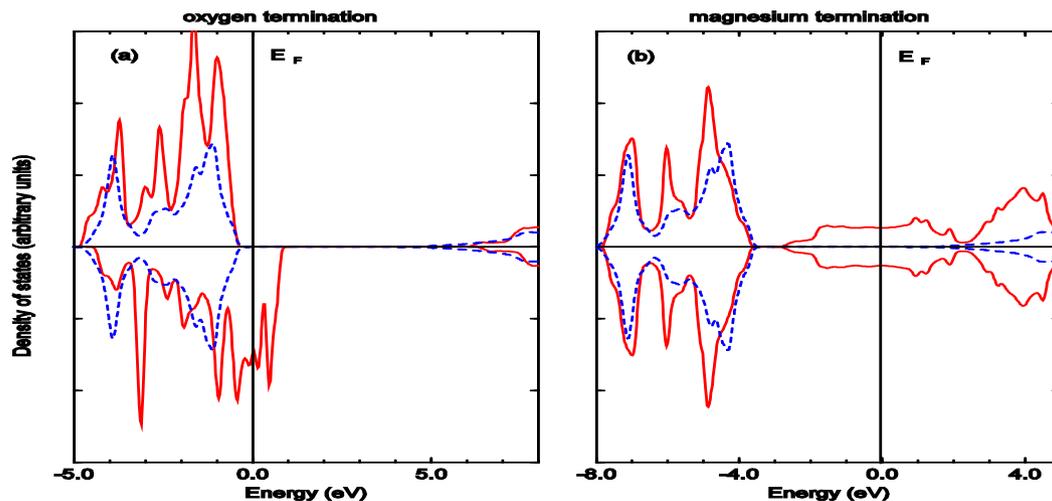
- \* non-stoechiometrie (reconstructions)
- \* hydroxylation
- \* metallisation (electronic reconstruction)

*C. Noguera, J. Phys. Condensed Matter 12 (2000) R367  
 Polar oxide surfaces*

*J. Goniakowski, F. Finocchi, C. Noguera, Rep. Prog. Phys. 71 (2008) 016501:  
 Polarity of oxide surfaces and nano-objects*

*C. Noguera, J. Goniakowski, Chem. Rev. 113 (2013) 4073:  
 Polarity in oxide nano-objects*

Ex MgO(111)



Dans ce cas les charges en surface et les  $\epsilon_i$  sont TRES différentes du volume  
 Coût de la métallisation d'autant plus grand que le gap est grand

*J. Goniakowski, C. Noguera, Surface Science 387 (1997) 354  
 PRB 60, 16120 (1999)*

# Gaz d'électrons 2D

## sur surfaces polaires d'oxydes

### SrTiO<sub>3</sub>(110) and (111) surfaces

Une multitude de reconstructions non-stoechiométriques prédites et observées

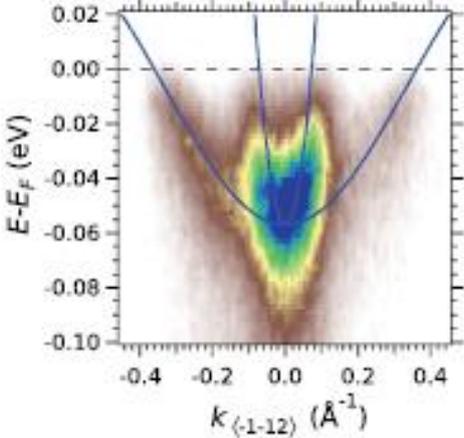
PHYSICAL REVIEW APPLIED 1, 051002 (2014)

### Orientational Tuning of the Fermi Sea of Confined Electrons at the SrTiO<sub>3</sub> (110) and (111) Surfaces

T. C. Rödel,<sup>1,2</sup> C. Bareille,<sup>1</sup> F. Fortuna,<sup>1</sup> C. Baumier,<sup>1</sup> F. Bertran,<sup>2</sup> P. Le Fèvre,<sup>2</sup> M. Gabay,<sup>3</sup> O. Hijano Cubelos,<sup>3</sup> M. J. Rozenberg,<sup>3,4</sup> T. Maroutian,<sup>5</sup> P. Lecoeur,<sup>5</sup> and A. F. Santander-Syro<sup>1,\*</sup>

La densité du 2DEG est incompatible avec critère de compensation de polarité

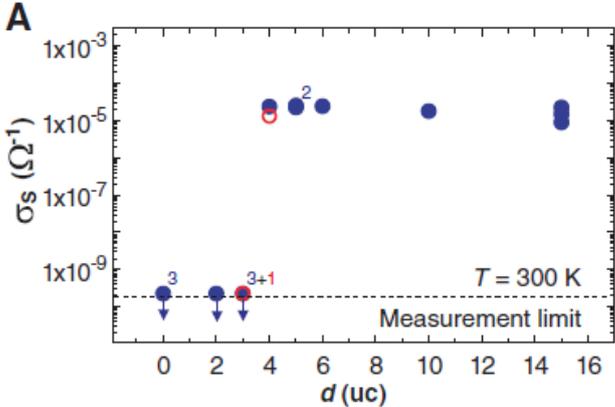
2DEG créé par le processus de photoémission pas par la polarité!!



### LaAlO<sub>3</sub>(100)/SrTiO<sub>3</sub>(100)

Interface polaire/non-polaire

A. Ohtomo & H. Y. Hwang, *Nature* 427 (2004) 423



Thiel et al. *Science* 313 (2006) 1942

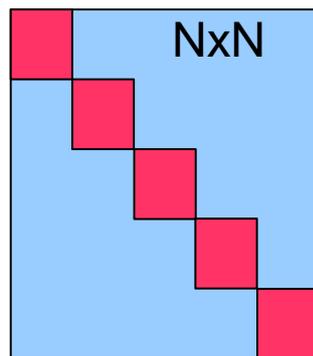
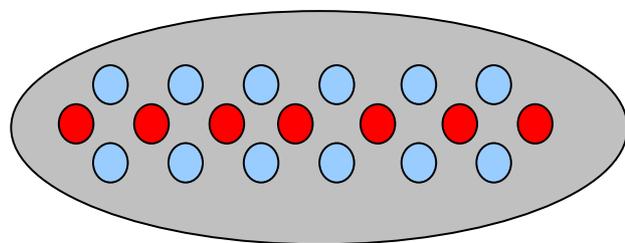
Transition métal-insolant à une épaisseur critique de 4fu

Épaisseur critique suggère polarité

# Retour aux liaisons fortes auto-cohérentes en 2010s: Applications aux “grands” systèmes

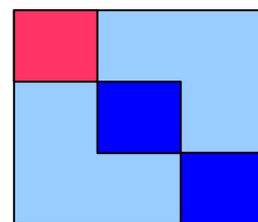
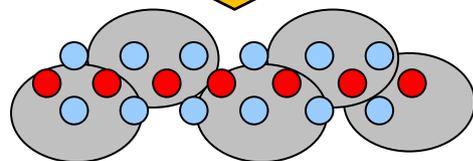
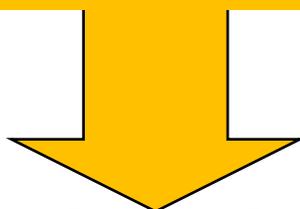
*Goniakowski, Noguera  
PRB 81, 155409 (2010)*

une diagonalisation globale



$N^3$  scaling

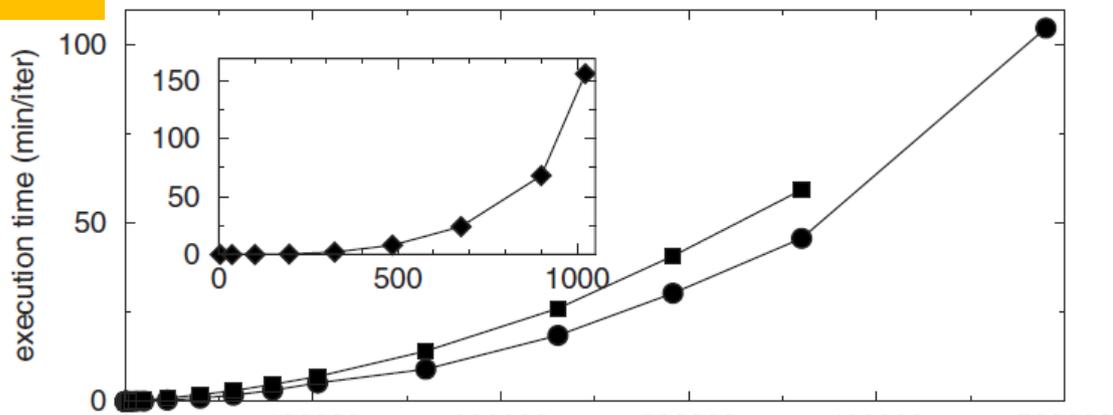
« Diviser pour conquérir »



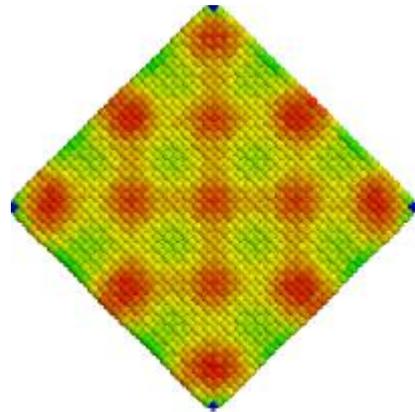
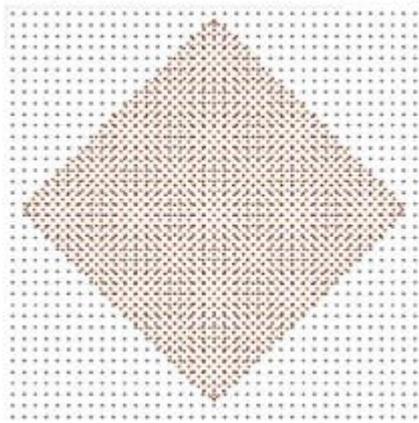
$Nn^3$  scaling

N diagonalisations locales

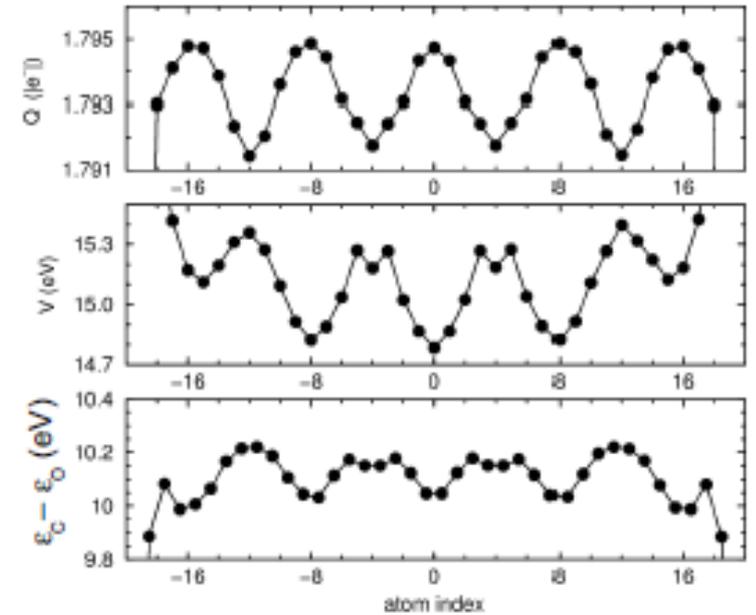
Méthode d'ordre (quasi) N



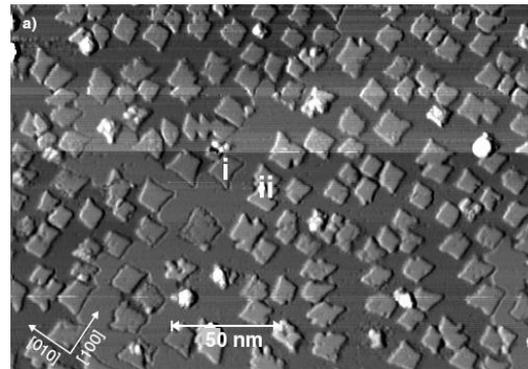
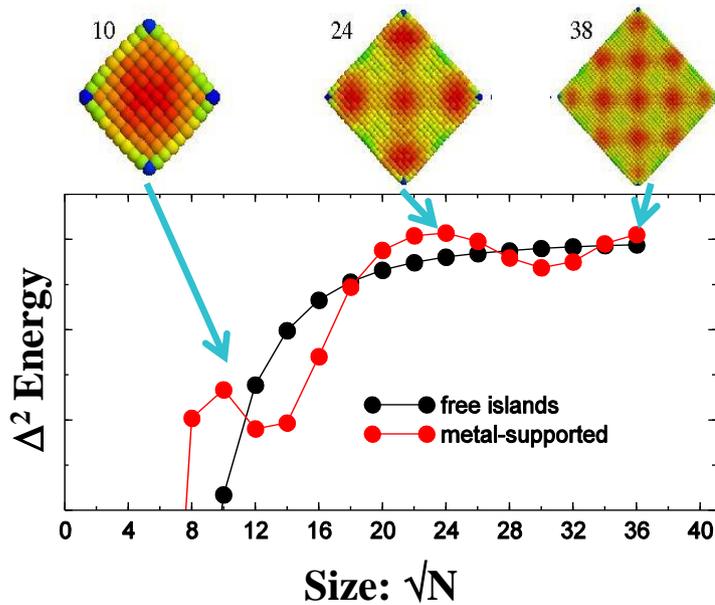
# Ex: Interfaces oxyde-métal 1ML MgO/Ag(100)



contraction  
expansion  
des liaisons  
MgO



Propriétés  
électroniques

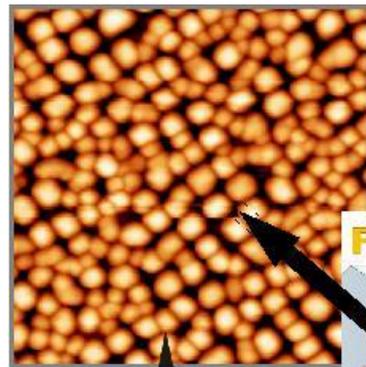


Magieité induite par le misfit de  
paramètres de maille

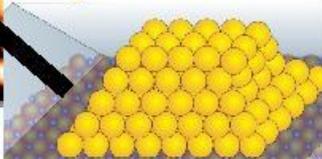
*Schintke et al. 2004*  
Taille moyenne 70 Å

Autre exemple: MgO/Mo

Dépôt de  
particules de Fe



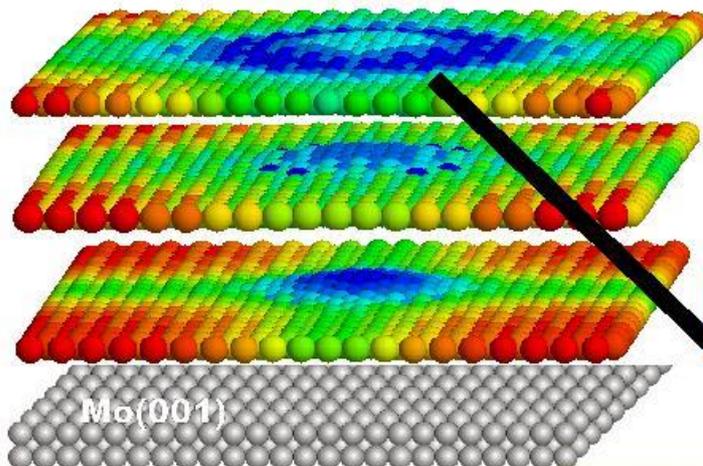
Fe-particle



Ensembles ordonnés  
de particules

Modulations du potentiel  
et du travail de sortie

3ML  
MgO(001)

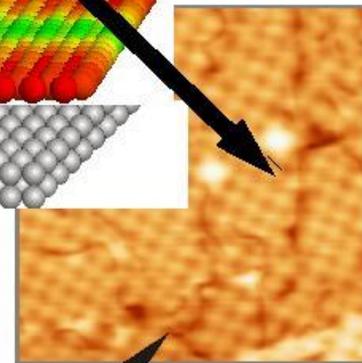


Distorsions  
interfaciales

Substrat Mo(001)

Mo(001)

Réseau de  
coïncidence



## **Perspectives :**

Domaine qui a fortement évolué au cours des 25 dernières années

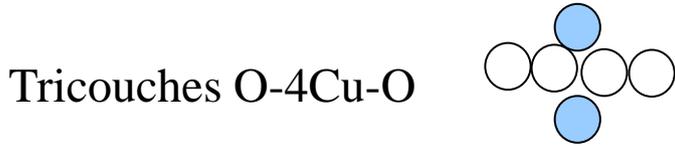
On explore actuellement les propriétés d'“oxydes 2D” avec des phases et stoechiométries inconnues en volume

Branche de recherche sur les nano-oxydes (clusters, îlots 2D, rubans 2D) formés soit en UHV, soit par chimie douce qui soulève la question de l'interaction avec un milieu aqueux

Gaz d'électrons 2D ou 1D à l'interface entre deux oxydes isolants ou deux rubans isolants.

# Surface polaire $\text{Cu}_2\text{O}$ (111)

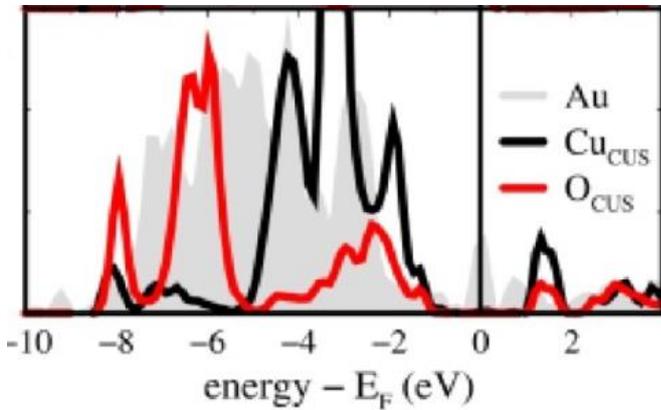
Sensibilité au niveau de description de la structure électronique



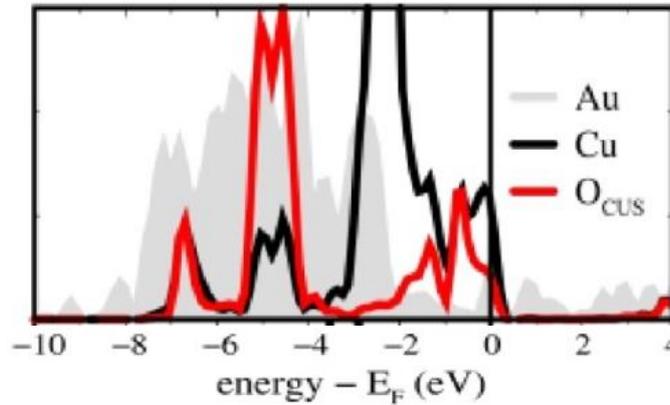
Pas de moment dipolaire

*Niklas Nilius,<sup>1\*</sup> Hanna Fedderwitz,<sup>1</sup> Boris Groß,<sup>1</sup>  
Claudine Noguera,<sup>2</sup> Jacek Goniakowski  
submitted*

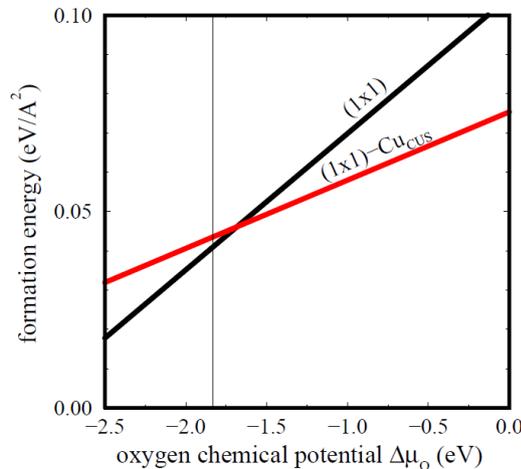
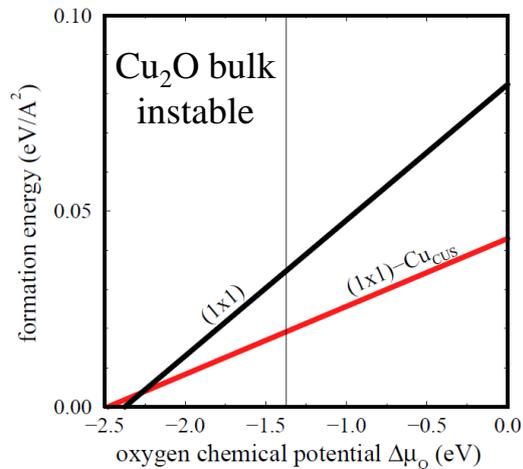
Surface non-polaire  
si stoechiométrique  
mais polaire  
si un Cu ( $Z=1$ ) est manquant



Surface stoechiométrique  
isolante



Surface non-stoechiométrique/polaire  
métallique



En GGA risque d'erreurs dans  
l'évaluation de la stabilité des  
surfaces,  
pour une large classe de surfaces  
polaires et/ou non-stoechiométriques

En GGA, la surface stoechiométrique isolante est instable

Avec fonctionnelle hybride, la surface non-stoechiométrique métallique est déstabilisée