

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

***UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE***

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

**OPTION**

**CRISTALLOGRAPHIE**

**THEME**

***ETUDE DE L'INTERACTION NICKEL-OXYDE DE ZIRCONIUM MONOCLINIQUE.  
APPROCHES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE.***

**Par : BOUDJENNAD El Hadi**

Soutenu le 09 / 03 / 2016

Devant le jury :

Président :	<b>Mlle A. ROUSTILA</b>	Prof.	<b>Université Frères Mentouri Constantine</b>
Encadreur:	<b>Mme N. KEGHOUCHE</b>	Prof.	<b>Université Frères Mentouri Constantine</b>
Examineurs:	<b>Mme S. CHETTIBI</b>	Prof.	<b>Université 08 mai 45 Guelma</b>
	<b>Mr H. MERADJI</b>	Prof.	<b>Université Badji Mokhtar Annaba</b>
	<b>Mme S. LABIDI</b>	M. C. A	<b>Université Badji Mokhtar Annaba</b>



## *Remerciements*

Ce travail de thèse de doctorat est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université de Constantine et le laboratoire de Chimie Théorique (LCT) de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France).

J'exprime ma plus grande gratitude envers Madame NASSSIRA KEGHOUCHE, ma directrice de thèse, Professeur à l'université de Constantine 1. Sa compétence, ses critiques et son grand sens physique m'ont largement aidé à réaliser ce travail de thèse.

Toute ma reconnaissance s'adresse à Monsieur CHRISTIAN MINOT, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie de Paris VI (France), pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de m'accueillir au sein du laboratoire, ainsi que pour m'avoir initié aux méthodes de calculs théoriques et pour la mise à ma disposition des machines de calculs.

Je remercie vivement Madame A. ROUSTILLA, Professeur à l'Université de Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur H. MERADJI, Professeur à l'Université de Annaba, pour sa participation à ce jury.

Je tiens également à remercier Mme S. CHETTIBI, Professeur à l'Université du 08 mai 45 à Guelma, pour sa participation à ce jury et dont les remarques m'ont été particulièrement utiles sur l'approche expérimentale de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Madame S. LABIDI, Maître de conférences à l'Université de Annaba, pour sa participation à ce jury.

Il m'a été particulièrement agréable de travailler avec Mme CHAFI Zahia qui m'a beaucoup aidé dans l'initiation aux calculs théoriques.

# Sommaire

Introduction Générale .....	1
<b>CHAPITRE 1: Contexte bibliographique</b>	
I. Introduction .....	4
II. Nanoparticules.....	4
III. Approches de synthèse de nanoparticules.....	5
IV. La synthèse de nanoparticules métalliques en solution.....	6
IV. 1. Description des forces en solution .....	6
IV. 1. 1. Les forces externes.....	6
IV. 1. 2. Les forces inter-particulaires –théorie DLVO.....	7
IV. 2. Stabilisation des nanoparticules en solution.....	10
IV. 2. 1. Stabilisation électrostatique.....	10
IV. 2. 2. Stabilisation stérique.....	10
IV. 2. 3. Stabilisation électrostérique .....	11
IV. 2. 4. Stabilisation par un ligand .....	11
IV. 2. 5. Utilisation d'un « template » .....	11
V. Propriétés des nanoparticules .....	11
V. 1. Propriétés structurales .....	12
V. 2. Propriétés électroniques .....	12
V. 3. Propriétés de surface .....	13
V. 4. Propriétés optiques .....	15
VI. Nanoparticules métalliques supportées et catalyse Hétérogène .....	15
VII. Oxyde de Zirconium $ZrO_2$ .....	16
VII. 1. Propriétés Structurales et électronique de $ZrO_2$ .....	16
VII. 2. Bilan de propriétés et applications de la Zircone $ZrO_2$ .....	18
VIII. Surfaces et interface Métal/Oxyde .....	19
VIII. 1. Diagramme de phase binaire Ni-Zr .....	20
IX. Conclusion .....	21

## CHAPITRE 2 : Cadre Théorique des calculs ab initio

I. Introduction .....	22
II. Méthodes empiriques .....	22
III. Méthodes ab initio .....	23
III. 1. Introduction.....	23
III. 2. Equation de Schrödinger .....	24
III. 3. Approximations fondamentales .....	26
III. 3. 1. Approximation de Born-Oppenheimer .....	26
III. 3. 2. Approximations de Hartree et Hartree-Fock.....	27
III. 4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	29
III. 4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30
III. 4. 2. Les Equations de Kohn et Sham .....	31
III. 4. 3. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.....	34
III. 4. 3. A. L'Approximation de la Densité Locale (LDA).....	34
III. 4. 3. B. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	35
III. 4. 3. C. Les Fonctionnelles meta-GGA.....	36
III. 4. 3. D. Les Fonctionnelles hybrides .....	37
III. 5. Bases, périodicité et pseudopotentiels.....	38
III. 5. 1. Les calculs périodiques : Théorème de Bloch.....	38
III. 5. 2. La méthode onde planes.....	39
III. 5. 3. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	40
III. 5. 4. Les Pseudopotentiels.....	41
IV. Le code de calcul VASP.....	42
V. Conclusion.....	43

## CHAPITRE 3 : Approche expérimentale :

### *Synthèse & caractérisation / Résultats & discussions*

I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.....	44
I. 1. Introduction .....	44
I. 2. Rôle et choix du support oxyde .....	44
I. 3. Procédé de synthèse de nanoparticules métalliques supportées .....	45

I. 3. 1. Imprégnation par échange ionique .....	45
I. 3. 2. Le séchage .....	46
I. 3. 3. La calcination.....	46
I. 3. 4. L'activation.....	47
I. 4. Techniques de caractérisation.....	48
I. 4. 1. Spectroscopie électronique UV-Visible.....	48
I. 4. 2. Diffraction des rayons X .....	50
I. 4. 3. Microscopie Electronique à Balayage .....	52
II. RESULTATS ET DISCUSSION.....	53
II. 1. Etude du Support Oxyde ZrO <sub>2</sub> .....	53
II. 1. 1. Structure et Morphologie de l'oxyde de Zirconium .....	53
II. 1. 2. Etude par DRX de l'effet de calcination sur le support ZrO <sub>2</sub> .....	54
II. 2. Suivi de la cinétique d'imprégnation Ni <sup>2+</sup> /ZrO <sub>2</sub> .....	57
II. 2. 1. Optimisation du pH .....	57
II. 2. 2. Effet de charge et concentration sur le pH du liquide surnageant .....	57
II. 3. Etude structurale des nanocomposites Ni/ZrO <sub>2</sub> .....	59
II. 3. 1. Effet de calcination sur les nanocomposites à 5%en nickel .....	59
II. 3. 2. Effet de calcination sur les nanocomposites à 7,5%en nickel .....	63
II. 3. 3. Etude structurale des nanocomposites Ni/ZrO <sub>2</sub> (5%) imprégnés réduits sous hydrogène .....	65
II. 3. 4. Etude structurale des nanocomposites Ni/ZrO <sub>2</sub> (5%) imprégnés réduits sous rayonnements $\gamma$ .....	67
C. Conclusion .....	69

## CHAPITRE 4 : Etude théorique de l'interaction Ni – mZrO<sub>2</sub>

I. Méthodologie .....	70
II. Résultats .....	70
II. 1. Le Cristal .....	70
II. 1. 1. Optimisation du maillage en points K.....	71
II. 1. 2. Optimisation de la structure .....	72
II. 2. Les Surfaces .....	75
II. 2. 1. Construction des surfaces .....	75
II. 2. 2. Optimisation des surfaces .....	76
II. 3. Etude de l'interaction Ni –mZrO <sub>2</sub> .....	78
II. 3. 1. Insertion du nickel atomique dans le bulk mZrO <sub>2</sub> .....	80

II. 3. 2. Insertion du nickel atomique dans les surfaces $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ .....	83
II. 3. 3. Adsorption du nickel atomique sur les surfaces $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$ .....	86
III. Conclusion.....	91
CONCLUSION GENERALE .....	93
REFERENCES .....	97

# **INTRODUCTION GENERALE**



En ce début du XXI<sup>e</sup> siècle, la construction la compréhension et le contrôle des nano-objets et de leurs applications est un projet essentiel de la science. Les nanosciences et les nanotechnologies, telles qu'on les conçoit aujourd'hui, sont nées dans les années 60 du siècle dernier. Les nanomatériaux sont constitués d'un ensemble de systèmes et de structures très variés. Les objets à base de carbone comme les nanotubes ou les fullerènes ainsi que les matériaux composites ou poreux comme les assemblages moléculaires ou les céramiques appartiennent à ce vaste ensemble. De même, les systèmes en couches minces et les nanocristaux de métaux, d'alliages ou de semi-conducteurs font partie de ce même domaine. L'attrait suscité ces vingt dernières années par ces matériaux, s'explique par la convergence de plusieurs facteurs, à la fois scientifiques, techniques mais aussi économiques.

Les nanomatériaux peuvent être définis comme des structures élémentaires – nanoagrégats, nanocristaux ou molécules - possédant des dimensions de 1 à 100 nm. A cette échelle, Ils possèdent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles de l'atome et du solide massif. Ces propriétés sont fortement dépendantes de la nature chimique de l'élément constitutif et de la taille via le fort rapport surface/volume. Si dans le domaine des tailles élevées, les propriétés physico-chimiques évoluent le plus souvent d'une façon monotone, dans le domaine des petites tailles, les effets quantiques de taille apparaissent et les propriétés peuvent varier brutalement lors de l'ajout (ou du retrait) d'un seul atome. L'effet de confinement quantique est un exemple des effets de taille modifiant les propriétés électriques et optiques des nanomatériaux (résonance plasmon, effet Hall quantique), étudié en particulier dans les nanocristaux semi-conducteurs.

Les oxydes sont parmi les matériaux les plus courants dans la nature. Cette grande famille des oxydes possède une large diversité de propriétés physiques : diélectrique, magnétique et thermique. Leur très grande stabilité en fait des matériaux de choix pour des utilisations industrielles dans de nombreux domaines comme la catalyse (détection de gaz par exemple), le stockage de déchets (dans les verres en tant que matériaux de fonction), la microélectronique (barrières isolantes) et le magnétisme (constituants de vannes de spin, aimants permanents...).

Vu les nombreux atouts des oxydes, l'étude de la surface des oxydes et des interfaces métal/oxydes a connu ces dernières années un effort de recherche considérable. Dans la pratique, l'étude détaillée des surfaces repose sur l'utilisation des techniques basées sur l'interaction électron – matière. L'intérêt croissant porté à l'étude des interfaces métal/oxyde répond à la nécessité d'expliquer les nombreux phénomènes rencontrés dans divers domaines

tels que la catalyse, la microélectronique, les revêtements optiques, thermiques ou mécaniques.

Dans ce contexte, la compréhension de la nature des interactions à l'interface métal/oxyde passe en premier lieu par l'étude théorique et/ou expérimentale de leurs propriétés structurales et électroniques. L'utilisation de méthodes de simulation numérique s'avère donc une alternative pour la caractérisation de ces interfaces. Pour ce faire, on fait généralement appel aux méthodes quantiques dites *ab initio* ou de premier principe (*first principle methods*). Ces calculs ont été effectués soit dans le cadre de l'approximation Hartree Fock (HF), soit dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Le travail que nous présentons ici, dans le cadre de cette thèse de doctorat, traite de l'étude de l'interaction entre le nickel atomique (Ni) et l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  dans sa phase monoclinique. Deux approches ont été suivies pour l'étude de cette interaction. Une approche expérimentale qui consiste en l'élaboration de nanocomposites Ni/ $ZrO_2$  et leur caractérisation par différentes techniques (UV-visible, DRX, MEB,...). Une seconde approche consiste en la modélisation de cette interaction par un calcul *ab initio* dans le cadre de l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant le code VASP (Vienne Ab-initio Simulation Package) développé dès 1991 à l'Institut de Physique Théorique de Vienne.

L'ensemble du corpus de cette thèse est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques concernant les nanomatériaux ; voies de synthèse et en particulier leur synthèse à partir d'une solution ; les divers propriétés de ces nanomatériaux. Une étude sur l'oxyde de zirconium et ses différentes propriétés a été exposée.

Le second chapitre a été consacré à une présentation détaillée du cadre théorique des calculs *ad initio*. Au début de ce chapitre, un rappel sur les méthodes empirique ou semi-empirique et les méthodes *ab initio* et les différences qui existent entre ces deux classes de méthodes ont été clarifiés. Ensuite nous avons exposé les détails des calculs *ab initio* en commençant par l'équation de Schrödinger jusqu'à en arriver aux approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Dans le chapitre trois, après un bref exposé du procédé d'élaboration de nos échantillons et des différentes techniques utilisées pour leur caractérisation, nous avons exposé tous nos résultats expérimentaux et les discussions qui en découlent.

Le chapitre quatre de cette thèse est consacré à l'approche théorique de cette étude. Au début de cette partie, un exposé détaillé de la méthodologie utilisée dans tous nos calculs *ab initio* a été donné. En se basant sur cette méthodologie, les résultats de tous les calculs effectués et leurs discussions sont détaillés dans ce chapitre.

Enfin, une synthèse qui englobe tous les résultats obtenus, qu'ils soient bibliographiques, expérimentaux ou théoriques, est donnée sous forme d'une conclusion générale.

**Chapitre 1**  
**Contexte bibliographique**

## I. Introduction

Dans l'histoire des sciences, l'homme a systématiquement cherché à comprendre les phénomènes physiques ou chimiques qui l'entourent, en particulier à des échelles de taille toujours plus petites. En même temps que sa compréhension de ces phénomènes grandit, il cherche également à les contrôler afin de les utiliser dans des systèmes ou des outils. Au cours du XXème siècle, l'échelle du nanomètre a été progressivement atteinte. Les nanomatériaux constituent donc un domaine en pleine expansion, que ce soit pour des applications dans la chimie, l'électronique, la biologie, la médecine ou bien encore l'écologie.

Dans son discours « There is plenty of room at the bottom », donné en 1959 à l'occasion de la conférence annuelle de la société américaine de physique, Richard Feynman a introduit les concepts de base sous-jacents aux nanosciences et aux nanotechnologies : la manipulation et le contrôle de la matière à l'échelle moléculaire voire atomique [1]. La communauté scientifique n'a alors eu de cesse d'œuvrer au développement et à l'amélioration, non seulement des nouveaux instruments permettant de sonder la matière à l'échelle du nanomètre (microscope électronique en transmission, microscope à force atomique...) mais également des méthodes d'élaboration de nanomatériaux.

Les principaux obstacles qu'il faut surmonter pour les études expérimentales d'objets de cette dimension sont tous relatifs au lien entre le macroscopique et le nanoscopique. Pour une nanostructure, il faut tout d'abord être capable de la repérer, éventuellement de la manipuler pour l'isoler de son entourage, et ensuite d'explorer ses « nouvelles » propriétés physico-chimiques, très différentes de celles des objets macroscopiques.

En effet, expérimenter à des échelles aussi petites nécessite des méthodes d'observation et d'analyses adaptées. Avant les années 80, les méthodes usuelles d'investigation (Infrarouge, rayons X, etc.) étaient peu pratiques car l'analyse ne se faisait pas dans l'espace direct. Il est donc nécessaire de développer, conjointement aux techniques de synthèses, des outils de modélisation et des techniques de caractérisation afin de bien comprendre la physique de ces nouveaux objets.

## II. Nanoparticules

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfix « nano », qui signifie très petit en grec,

définit un domaine de tailles pour les objets étudiés entre un et quelques centaines de nanomètres. L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique. Prenons l'exemple des métaux nobles (Ag, Au, Cu). Admirés dans les cultures anciennes pour leur habilité à refléter la lumière, ils ont ensuite été utilisés dans des domaines tels que l'électronique ou la catalyse. A l'échelle nanométrique, ces matériaux présentent des propriétés optiques remarquables, liées au phénomène de résonance de plasmon de surface [2], dont découlent de nombreuses applications.

Depuis une vingtaine d'années, la communauté scientifique et le secteur industriel s'intéressent au développement des nanomatériaux. Trois grandes familles sont distinguables : les nano-objets (nanoparticules, nanotubes, nanofibres), les matériaux structurés en surface et les matériaux structurés en volume.

La réduction des dimensions à l'échelle nanométrique a pour conséquence de donner à la matière un comportement ondulatoire. L'une des plus célèbres applications étant la quantification de la conductance mise en évidence par Von Klitzing avec l'effet Hall quantique [3]. Mais l'enjeu de la course au « nano » dépasse largement le cadre de la physique fondamentale. La modification de la répartition spatiale des électrons ainsi que la discrétisation des densités d'états permettent d'obtenir de nouvelles propriétés électroniques, optiques ou magnétiques. Ce besoin sans précédent de maîtriser la matière est motivé par les nombreuses applications potentielles (nano-transistors, calculateurs quantiques,...).

### **III. Approches de synthèse de nanoparticules**

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules existent dans la littérature, se répartissant en deux grandes catégories, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques.

L'approche descendante, ou top-down, regroupant essentiellement les méthodes physiques, consiste à partir du solide massif et à réduire sa taille jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques et ce en optimisant les procédés technologiques. La méthode la plus spectaculaire héritée de cette approche est la nanolithographie. Elle permet un meilleur contrôle de la morphologie (taille, forme) et la position des structures pour une grande variété de motifs. Néanmoins, l'effort de miniaturisation suivi par la microélectronique depuis une

trentaine d'années, via le procédé de nanolithographie, commence à se heurter à des problèmes techniques et économiques [4, 5].

D'autres méthodes physiques que l'on peut citer sont : la pulvérisation cathodique (sputtering), Ablation laser, Décharge électrique, ...etc.

L'approche inverse « bottom-up » ou voie ascendante, issue de la recherche fondamentale, synthétise de nouveaux objets en assemblant des atomes, des molécules et des agrégats de façon contrôlée. En cela, elle s'inspire du principe de complexification de la matière vivante. Ces méthodes essentiellement chimiques de synthèse de nanomatériaux font l'objet de nombreuses publications ne permettant pas une étude exhaustive. Elles concernent bien aussi les métaux (Au, Ag, Cu, Pt, Ni, Co,...) que les alliages et les semi-conducteurs.

C'est dans la voie bottom-up que notre équipe du laboratoire « LMDM » s'est particulièrement investie pour la synthèse de nanoparticules de métaux (Ni, Pt, Au, Ag, ...) supportées sur divers oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ...).

## **IV. La synthèse de nanoparticules métalliques en solution**

Les méthodes chimiques de synthèse de nanoparticules en solution offrent une grande variété de conditions expérimentales et généralement faciles à mettre en œuvre. Une caractéristique commune de ces techniques de synthèse en solution est l'utilisation de trois composants indispensables : un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. Les méthodes les plus courantes sont la réduction de sels métalliques par des techniques chimiques [6], électrochimiques [7], la décomposition de complexes organométalliques [8] ainsi que la réduction de sels métalliques par radiolyse ou photolyse [9, 10].

### **IV. 1. Description des forces en solution**

Un des aspects importants de l'utilisation des nanoparticules en solution, est l'état des dispersions, qui doit être maintenu. Dans ce qui suit nous allons décrire les forces qui existent entre les particules en solution.

#### **IV. 1. 1. Les forces externes**

Même dans une dispersion diluée où les particules sont idéalement isolées et se comportent comme des objets individuels, elles sont soumises à certaines forces.

- **les forces d'inerties** : des molécules du solvant, donnant lieu aux mouvements browniens [11]. Cela peut être décrit en termes de coefficient de diffusion ( $D$ ) des particules

$$\text{par la formule de Stokes-Einstein : } D = K \frac{T}{f} \quad (1-1)$$

Où  $f = 6\pi\eta a$  pour les particules sphériques,  $K$  est la constante de Boltzman,  $T$  est la température absolue,  $f$  est le coefficient de frottement de la particule dans le solvant,  $\eta$  est la viscosité du solvant et  $a$  le rayon de la particule.

- **les forces gravitationnelles** : les particules sont soumises au champ gravitationnel terrestre, ainsi qu'à la force d'Archimède [11]. Cependant, pour des particules de petites tailles, le mouvement Brownien va dominer l'effet des forces gravitationnelles. Ces forces seront négligées par la suite.

- **les forces de friction** : celles-ci sont provoquées par les contacts entre le solvant et les nanoparticules.

#### IV. 1. 2. Les forces inter-particulaires –théorie DLVO

Les nanoparticules métalliques ont été décrites pour la première fois par Graham sous le nom de colloïdes en 1861 [12]. La première approche théorique pour décrire l'impact des interactions colloïdales a été développée par Derjaguin et Landau (1941) [13] et par Verwey et Overbeek (1948) [14] ; l'initial de ces quatre auteurs ayant donné le nom de DLVO à cette théorie.

C'est une théorie cinétique et microscopique, qui relie la stabilité colloïdale au potentiel d'interaction entre deux particules en solution. Ces particules sont soumises à deux types de forces de longue portée : les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques [15].

➤ **Les forces de Van der Waals** : Ce sont des forces attractives issues d'interactions dipolaires : leurs origine est donc moléculaire. Le potentiel attractif  $V_A$  issu de ces forces est inversement proportionnel à la distance  $r$  entre les deux particules. Ainsi, pour des particules

$$\text{sphériques, } V_A \text{ s'écrit : } V_A = -\frac{Aa}{12r} \quad (1-2)$$

avec  $A$  est la constante de Hamaker, fonction de la paire particule/solvant et a la dimension d'une énergie,  $a$  est le rayon des particules et  $r$  est la distance entre les deux particules.



➤ **Les forces électrostatiques** : L'apparition de charges à la surface de particules peut être due soit : à la dissociation de paires d'ions en solvant aqueux, à un transfert d'électrons ou de protons dans un solvant organique ou à une adsorption spécifique d'espèces chargées sur la surface. Ceci génère un potentiel de surface  $\Psi_0$  qui perturbe la distribution spatiale d'ions de petite taille dans la solution : il se forme alors une accumulation de contre-ions et une déplétion de co-ions à proximité de la surface chargée. Cette couche de contre-ions est la cause de la répulsion électrostatique entre les particules chargées sur une longueur caractéristique dite de Debye  $\kappa^{-1}$  qui est donnée par la formule suivante :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{4N_A e^2 I}} \quad (1-3)$$

Avec  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $e$  est la charge de l'électron et enfin  $I$  est la force ionique du milieu et qui est donné comme suit :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (1-4)$$

Avec  $c_i$  et  $z_i$  sont les concentrations et la valence de l'ion  $i$  respectivement.

Le potentiel de répulsion  $V_R$  résultant de ces interactions électrostatiques s'écrit, dans le cas

des sphères chargées :

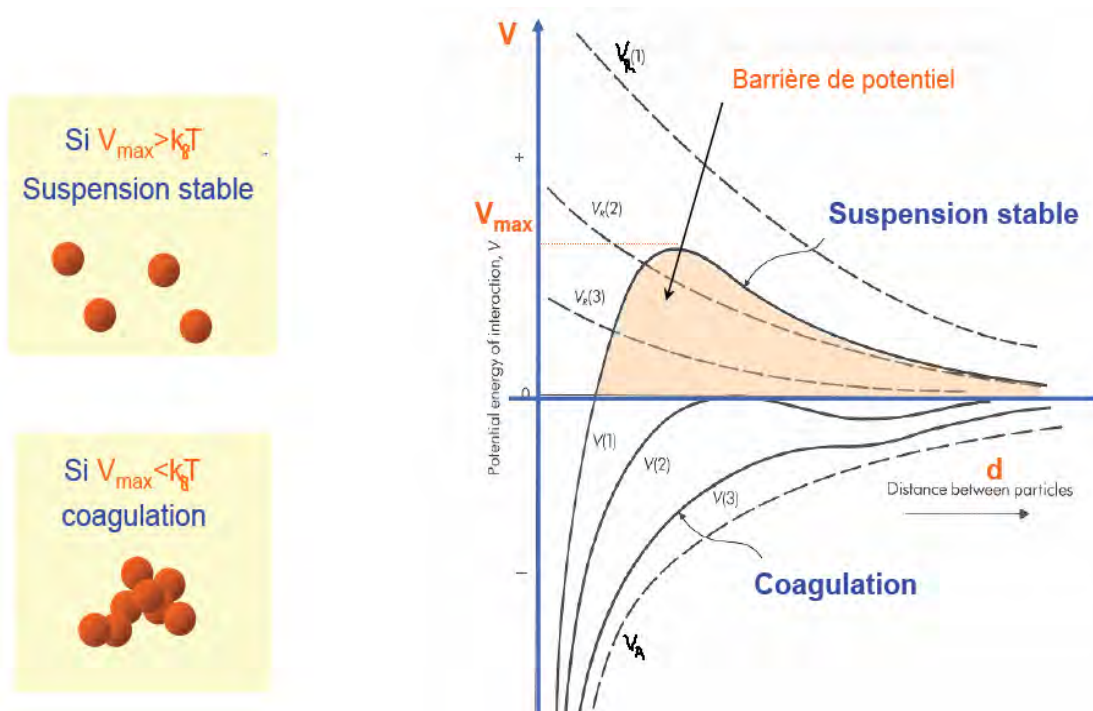
$$V_R = \frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-kr}) \quad (1-5)$$

Comme la force ionique du milieu influe directement sur  $\kappa^{-1}$ , il est possible de contrôler la portée des forces électrostatiques répulsives. Le potentiel de surface  $\Psi_0$  est par ailleurs souvent lié au pH du milieu, qui permet de contrôler le taux de dissociation des charges surfaciques. La composition chimique du milieu gouverne donc l'intensité et la portée des forces électrostatiques, alors que les forces de Van der Waals ne dépendent que de la paire particule/solvant.

La théorie **DLVO** suppose que le potentiel d'interaction entre deux particules d'une solution résulte de la somme de  $V_R$ , de  $V_A$  et des répulsions à courte distance entre nuages électroniques  $V_B$ . Ceci est une bonne approximation tant que la concentration et la force ionique ne sont pas trop élevées. Cette théorie implique par ailleurs que la stabilité d'une suspension dépend de la valeur de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . La Figure (1.1) illustre les contributions de ces différents potentiels.

Cette énergie potentielle d'interaction est le plus souvent donnée en nombre de  $k_B T$  afin de comparer l'énergie d'interaction à l'énergie Brownienne, voir figure (1.1) ci-dessous. Cette théorie permet notamment d'apprécier la stabilité d'une suspension : une barrière de potentielle traduit des interactions répulsives qui stabilisent la dispersion.

Plus récemment, la théorie DLVO étendue (X-DLVO) a permis d'ajouter la contribution de l'énergie d'hydratation. Ces théories décrivent les interactions entre deux corps mais ne prennent pas en compte les interactions multiples (entre plusieurs particules) et restent donc limitées à la description de milieux dilués.



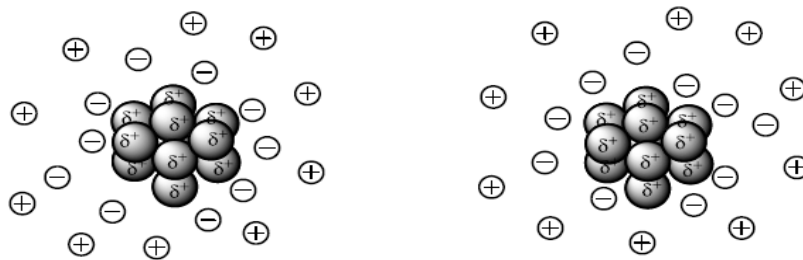
**Figure (1.1) :** Energie potentielle d'interaction en fonction de la distance de séparation selon la théorie DLVO.

En fin, l'énergie potentielle d'interaction, représentée sur la figure (1.1), démontre la nécessité de l'utilisation d'agents stabilisants pour éviter l'agrégation des nanoparticules.

## IV. 2. Stabilisation des nanoparticules en solution

### IV. 2. 1. Stabilisation électrostatique

Elle consiste à créer une barrière ionique, grâce à des espèces chargées positivement : typiquement des ions, qui vont recouvrir la surface de la nanoparticule chargée négativement par les électrons de surface (figure 1.2). Ces ions vont créer un écran qui va inhiber les interactions dipolaires et donc empêcher l'agglomération des particules. Il est évident que les forces de répulsion ionique doivent être supérieures aux forces d'interaction dipolaire entre les particules elles-mêmes [16].

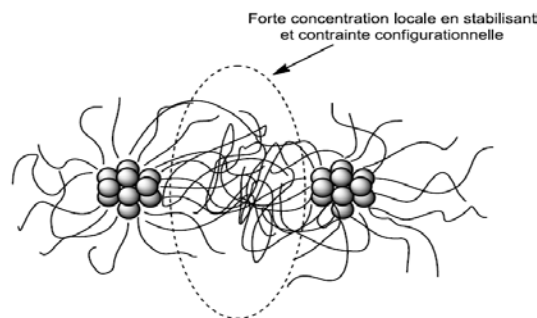


**Figure (1.2) :** Stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques

Les composés ioniques, tels que les carboxylates ou les polyoxoanions, dissous en solution, le plus souvent aqueuse, peuvent générer une stabilisation électrostatique.

### IV. 2. 2. Stabilisation stérique

Elle consiste à former une couche protectrice par l'adsorption de composés tels que des polymères, des oligomères ou des dendrimères. C'est cette couche qui permet d'éviter l'agglomération des nanoparticules grâce premièrement, à une diminution du mouvement dans l'espace inter-particule, entraînant une diminution de l'entropie et deuxièmement à une répulsion osmotique (provoquée par une forte concentration locale de stabilisants) qui empêche les couches de s'interpénétrer (figure 1.3) et donc les nanoparticules de s'agréger [16]. Selon la solubilité de l'agent protecteur, ce type de stabilisant peut être appliqué en milieu aqueux ou organique.



**Figure (1.3) :** Stabilisation stérique de nanoparticules métalliques

### **IV. 2. 3. Stabilisation électrostatique**

Si les agents stabilisants ioniques sont également porteurs de longues chaînes organiques (les tensioactifs ioniques par exemple), la stabilisation des nanoparticules est à la fois stérique et électrostatique. Les tensioactifs sont des molécules avec une tête polaire et une queue hydrophobe. La tête peut porter une charge ou pas (tensioactif ionique ou non-ionique), la queue étant formée de chaînes carbonées de longueurs variables [17].

L'affinité de ces tensioactifs à s'adsorber sur la surface des nanoparticules fait d'eux un élément incontournable dans les procédures de synthèse évoluées. Leur rôle principal est de limiter la croissance de la nanoparticule et de la stabiliser contre l'agglomération.

De plus, les tensioactifs permettent aussi de confectionner différentes formes et géométries de nanoparticules grâce à leur adsorption sélective sur certains plans. La diminution résultante de l'énergie de surface entraîne un ralentissement de la croissance dans certaines directions par rapport à d'autres [18].

### **IV. 2. 4. Stabilisation par un ligand**

Certaines fonctions peuvent former des liaisons de coordination avec le métal. Il s'agit notamment de la fonction thiol [19], amine [20] ou phosphine [21]. Les interactions fortes induites permettent en général d'obtenir des particules de petites tailles (< 3nm), mais la grande stabilité obtenue nécessite une méthode de réduction forte.

### **IV. 2. 5. Utilisation d'un « template »**

Pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules, la porosité de certains matériaux peut être utilisée en faisant nucléer les objets à l'intérieur des pores, ceux-ci prenant la taille et la forme de la cavité [22]. On peut parler ici de stabilisation stérique.

## **V. Propriétés des nanoparticules**

Les nanoparticules sont des édifices de quelques atomes à plusieurs milliers. Elles possèdent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles de l'atome et du solide massif. Ces propriétés sont fortement dépendantes de la nature chimique de l'élément constitutif et de la taille via le fort rapport surface/volume. Si dans le domaine des tailles élevées, les propriétés physico-chimiques évoluent le plus souvent de manière monotone, dans le domaine des petites tailles, les effets quantiques de taille apparaissent et les propriétés

peuvent varier brutalement lors de l'ajout (ou du retrait) d'un seul atome. Ce qui suit, c'est un essai de synthèse préliminaire de certaines propriétés de ces nanomatériaux.

### V. 1. Propriétés structurales

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité [23]. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules chose qui a été observée pour le  $\text{TiO}_2$  [24] pour lequel les calculs thermodynamiques montrent que la phase anatase dans sa forme massive est moins stable que la phase rutile. Cependant, lors de la synthèse par la voie sol-gel, l'anatase se forme de façon prédominante, ceci s'explique par la formation de nanocristaux d'une dizaine de nanomètre. À cette dimension, l'énergie de surface se manifeste pour inverser la situation et rendre la phase anatase plus stable que la phase rutile.

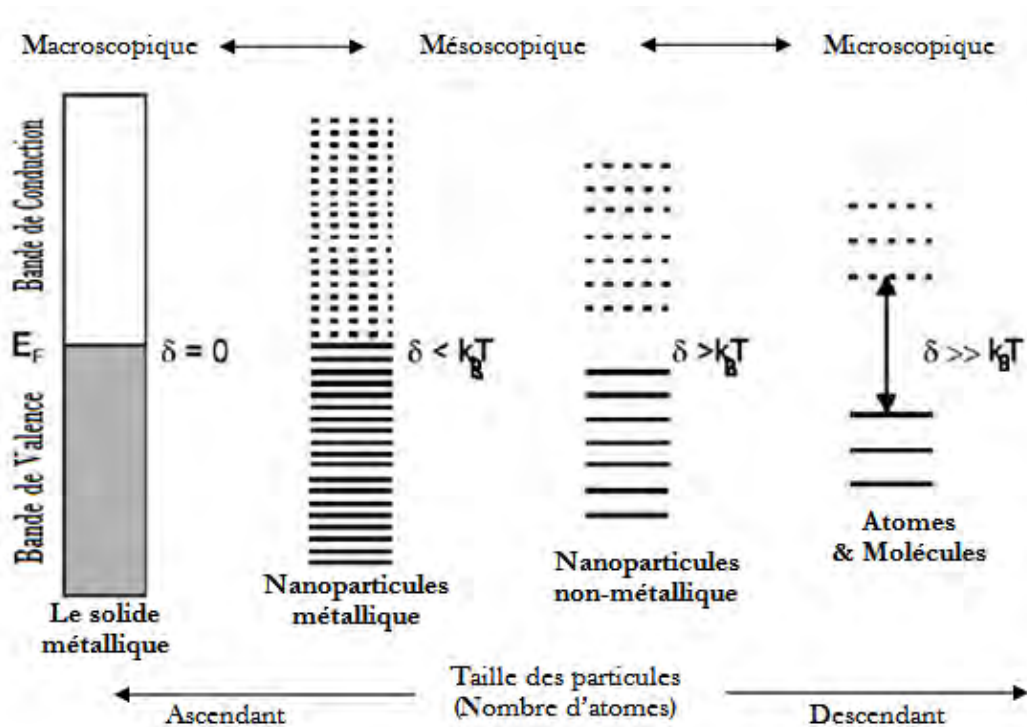
### V. 2. Propriétés électroniques

Dans le cadre de la théorie des bandes, les niveaux d'énergie discrets d'un atome isolé forment, dans un système périodique contenant un très grand nombre d'atomes, des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elles pour former une seule bande plus large (Figure 1.4). L'écart entre deux niveaux d'énergie successifs est appelé «Gap de Kubo» [25, 26, 27], noté  $\delta$  et donné comme :

$$\delta = \frac{4E_F}{3n} \quad (1-6)$$

où  $E_F$  étant l'énergie de Fermi (énergie du niveau occupé le plus haut pour un matériau massif) et  $n$  le nombre d'atomes. Quand le nombre d'atomes devient limité, les niveaux d'énergie deviennent discrets et les écarts entre les bandes modifiés (figure 1.4), ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique.

L'effet de la taille peut aussi conduire à des transitions métal - isolant [26, 27] comme c'est le cas du mercure Hg. Les petites nanoparticules de mercure ( $\text{Hg}_3$ ) en phase gazeuse constituées d'atomes de configuration électronique  $6s^2 6p^0$  sont de nature nonmétallique, mais au fur et à mesure que la taille des nanoparticules augmente ( $\text{Hg}_{250}$ ), les niveaux  $6s$  et  $6p$  s'élargissent pour former deux bandes de plus en plus rapprochées jusqu'à chevauchement marquant ainsi la transition vers l'état métallique [28].



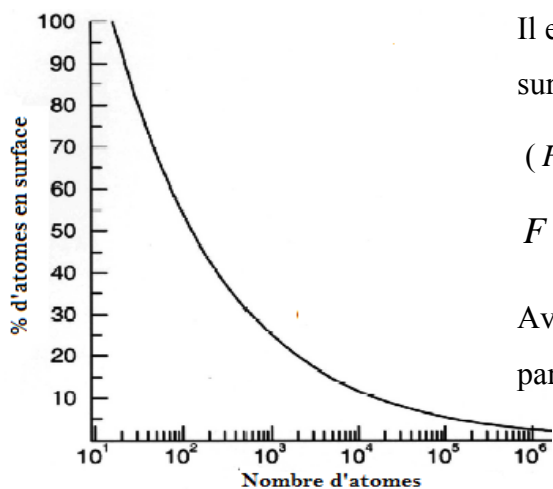
**Figure (1.4) :** Evolution de la bande interdite et densité d'états en fonction du nombre d'atomes.

### V. 3. Propriétés de surface

Les propriétés de surface sont intimement liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, elles découlent de ces deux propriétés. L'une des conséquences de la réduction de la taille est la grande dispersion (pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la nanoparticule) dont disposent les nanoparticules.

À titre d'exemple, pour une nanoparticule sphérique la dispersion passe de moins de 15% pour un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1 nm (figure 1.5) [27, 29, 30]. Les atomes superficiels ont une faible coordination et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. Dans la réalité la surface n'est pas plane, elle contient des défauts qui accentuent l'insaturation des atomes de surface. Ces sites ont plus d'affinité à former des liaisons et sont d'une grande importance pour les réactions catalytiques [31].

Les nanoparticules présentent généralement une géométrie régulière sous forme de polyèdres formés par un empilement compact d'atomes métalliques sous forme de couches fermées autour d'un atome de base. Aiken III *et al.* [31] ont proposé une représentation idéalisée de cet empilement qui montre que, plus la taille d'une nanoparticule diminue, plus la proportion d'atomes en surface augmente comme le montre le Tableau (1.1).



Il est possible d'estimer la fraction d'atomes en surface d'une particule de forme sphérique

( $F$  : Pourcentage) par la formule suivante [29]:



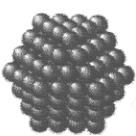
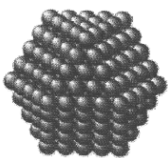
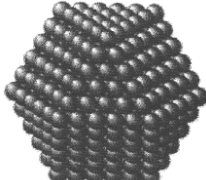
$$F = 4N^{-1/3} \times 100 \quad (1-7)$$

Avec  $N$  est le nombre d'atomes total de la particule.

**Figure (1.5) :** Variation du pourcentage d'atomes en surface en fonction du nombre total d'atomes d'une particule sphérique [30].

Notons que, sur la dernière ligne du tableau (1.1), sont mentionnés les nanocristaux métalliques à nombre magiques d'atomes qui ont fait leurs apparitions dans les années 80 du siècle passé [32].

**Tableau (1.1) :** Représentation idéale de nanoparticules octaédriques indiquant le pourcentage d'atomes de surface en fonction du nombre d'atome total [31].

Nanoparticule					
Nombre de couches	1	2	3	4	5
Nombre d'atomes	13	55	147	309	561
Nombre d'atomes de surface	12	42	92	162	252
Pourcentage d'atomes de surface (%)	92	76	63	52	45
Nanocristaux métallique à nombre magique d'atomes [32]	<b>Rh<sub>13</sub></b>	<b>Au<sub>55</sub></b> <b>Ru<sub>55</sub></b>	<b>Ni<sub>147</sub></b>	<b>Pt<sub>309</sub></b>	<b>Pd<sub>561</sub></b>

## V. 4. Propriétés optiques

Les nanoparticules peuvent être regroupées en plusieurs catégories selon leur type de liaison (covalente, ionique, van der waals, métallique ...). Dans le cas des nanoparticules métalliques, les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble du système et le nuage électronique peut être considéré comme un gaz d'électrons presque libres. De manière générale, les nanoparticules métalliques sont caractérisées par un pic de photo-absorption très prononcé dans les fréquences du visible. C'est le pic du plasmon de surface (plasmon de Mie [2]) qui se différencie du plasmon de volume dans les solides, notamment par une fréquence de résonance plus petite  $\omega_{Mie} = \omega_p / 3$ , où  $\omega_p$  correspond à la fréquence du plasmon de volume. Une excitation plasmon de Mie correspond alors à des oscillations collectives dipolaires de translation des électrons de valence par rapport au fond ionique, tandis que le plasmon de volume correspond à des ondes de compression.

En effet, les nanoparticules d'or ont été utilisées comme pigment de couleur rubis pour les vitraux depuis le 17<sup>ème</sup> siècle [33]. Faraday a suggéré que la couleur rouge est due à l'or métallique sous forme colloïdale. Ce phénomène de plasmon de surface a été expliqué par la théorie de Mie en 1908, y compris l'explication des spectres d'absorption optique de nanoparticules métalliques.

## VI. Nanoparticules métalliques supportées et catalyse Hétérogène

Le domaine de la catalyse hétérogène porte un intérêt particulier aux propriétés des nanoparticules. Il compte beaucoup sur le développement de nouvelles méthodes de synthèses pour l'élaboration de nouveaux nanocatalyseurs plus performants. Les nanoparticules métalliques sont les plus utilisées en catalyse hétérogène. Elles sont généralement dispersées sur un support de surface spécifique élevée. Les métaux concernés jusqu'à présent se limitent à 12 éléments appartenant aux groupes VIII b et I b. les plus courants sont les métaux 3d à savoir Fe, Co, Ni, et Cu ; les éléments 4d comme Rh, Pd, et Ag ; les éléments 5d représentés par le Pt, tandis que Ru (4d) et Ir (5d) ont des applications limitées. L'osmium est exclu comme catalyseur à cause de la toxicité de son oxyde. Le dernier de ces douze éléments est l'or qui a été longtemps considéré comme inactif jusqu'à 1987 où Haruta et al. [34] découvrirent les propriétés catalytiques extraordinaires pour l'oxydation de CO.



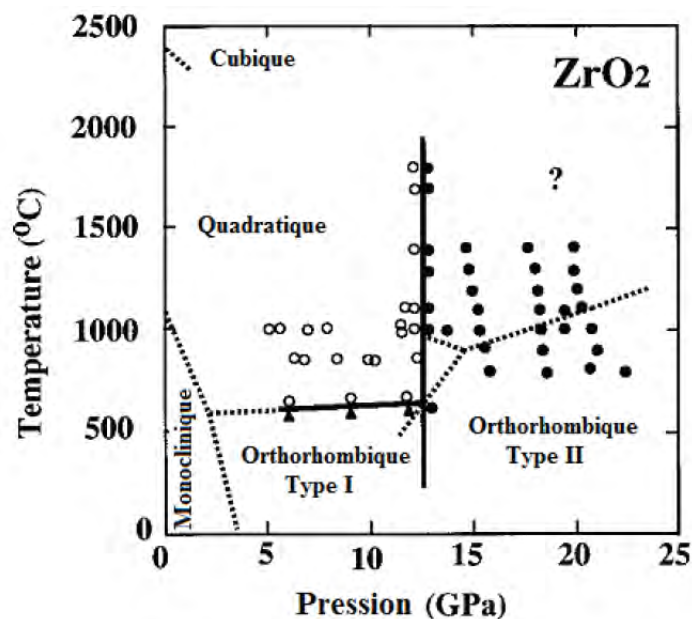
## VII. Oxyde de Zirconium $ZrO_2$

Le développement de nouvelles technologies a suscité la mise au point de nouveaux matériaux, tel que l'oxyde de zirconium, qui répondent à des besoins particuliers auxquels d'autres solides ne peuvent satisfaire.

Le dioxyde de zirconium (ou zircon  $ZrO_2$ ) se trouve à l'état naturel sous forme de baddeleyite (essentiellement en Afrique du Sud), mais est plus fréquemment préparé à partir de sables de silicates de zirconium (i.e. le zircon, de formule  $ZrSiO_4$ ) par traitements thermiques à haute température, accompagnés de traitements chimiques qui éliminent la fraction siliceuse du zircon.

### VII. 1. Propriétés Structurales et électronique de $ZrO_2$

En fonction des conditions de température et de pression, la zirconite peut adopter plusieurs arrangements cristallins comme le montre le diagramme de la figure (1.6) ci-dessous :



**Figure (1.6) :** Diagramme représentant les différents domaines d'existence des variétés allotropiques de la zirconite [35].

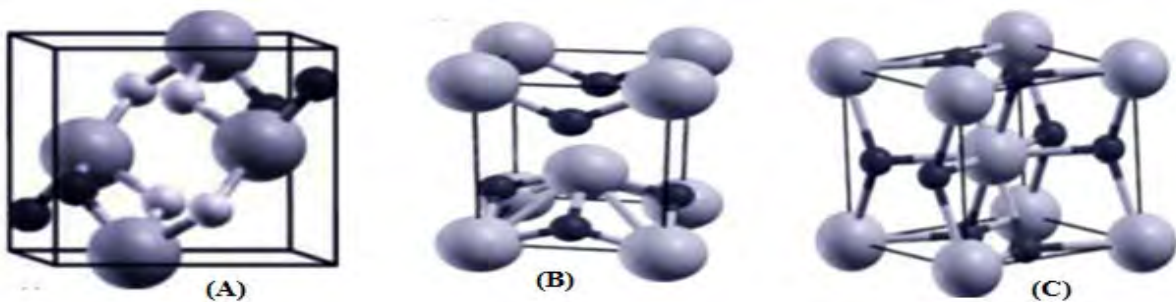
La zirconite est un oxyde à très haute température de fusion (2680° C) qui se solidifie en phase cubique ( $ZrO_2$ -c, groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ ), se transforme en dessous de 2370°C en phase quadratique (tétraogonale  $ZrO_2$ -t,  $P4_2/nmc$ ), et devient monoclinique ( $ZrO_2$ -m,  $P2_1/c$ ) en dessous de 1180°C [36]. Cette dernière transition (tétraogonale vers monoclinique) s'accompagne de considérables variations dimensionnelles (accroissement de volume de 3 à

5%), qui excède largement la limite de rupture et conduisent donc à une fragmentation du matériau (cisaillement).

La structure cubique de  $ZrO_2$  correspond à celle de la fluorine  $CaF_2$  qui cristallise dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (figure 1.7.A). Chaque atome de zirconium est entouré par huit atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène par quatre atomes de Zr. L'oxygène occupe les sites tétraédriques du réseau cubique à faces centrées. La phase tétragonale de  $ZrO_2$  est une structure de type cubique à faces centrée, elle est dérivé de la structure cubique de la fluorine par le mouvement des anions oxygène suivant l'un des axes cubiques, ce qui entraîne une distorsion longitudinale de cet axe (figure 1.7.B), et la structure monoclinique de  $ZrO_2$  peut être décrite comme une distorsion de la structure cubique de type  $CaF_2$  (figure 1.7.C) [36, 37]. Les principales caractéristiques cristallographiques de ces différentes phases sont développées dans le tableau (1.2) suivant :

**Tableau (1.2) :** Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium [37].

Système Cristallin	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Paramètres de maille	a = 5,3129 Å b = 5,2125 Å c = 5,1471 Å (fiche JCPDC : 37 – 1484)	a = b = 3,5984 c = 5,1520 (fiche JCPDC : 50 – 1089)	a = b = c = 4,6258 (fiche JCPDC : 51 – 1149)
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$
Nombre de motifs par maille	4	2	1
Coordinnence	Cn(Zr) = 7 Cn(O <sub>1</sub> ) = 3, Cn(O <sub>2</sub> ) = 4	Cn(Zr) = 8 Cn(O) = 4	Cn(Zr) = 8 Cn(O) = 4
Longueurs de liaison Zr-O	2,05 ~ 2,27 Å (7)	2,07 (4) 2,39 (4)	2,20 (8)
Angles de liaison	99°	90°	90°



**Figure (1.7) :** Les trois structures cristallines de l'oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  : structure cubique (A), structure quadratique (B), structure monoclinique (C).

L'oxyde de zirconium dans ces trois phases est un oxyde semi-conducteur ayant une large bande interdite. En théorie ou en expérience, la largeur de la bande interdite dans  $ZrO_2$  dépend de sa phase et de la méthode utilisée pour sa détermination comme le montre le tableau (1.3) ci-dessous.

Pour la phase monoclinique, Les valeurs du gap, 3,4 – 3,7 eV, obtenues en approximation LDA et GGA sont en dessous des valeurs expérimentales. Le gap mesuré par la technique EELS (electron energy loss spectroscopy) est de 4.2 eV alors que la technique VUV (vacuum ultraviolet spectroscopy) a donné un gap de 5,8 eV.

**Tableau (1.3) :** Largeur de la bande interdite (unité : eV)

Méthode	Phase monoclinique	Phase tétragonale	Phase cubique	Référence
Expérimentale				
EELS	4.2	4.2	4.6	[38]
VUV	5.83	5.78	6.10	[39]
Théorique				
LDA	3.4	3.6	3.1	[40]
GGA	3.42	3.90	3.06	[41]
GGA	3.7	4.3	3.7	[42]
WDA	5.7	6.2	6.0	[42]
xS	-	5.5	5.2	[42]

## VII. 2. Bilan de propriétés et applications de la Zircone $ZrO_2$

Le grand intérêt que suscite la zircone que se soit dans la recherche fondamentale ou pour des applications technologiques est le résultat de ses riches propriétés physico-chimiques en tant que matériau céramique seul, ou bien lorsqu'il est allié à d'autres oxydes dit « stabilisants » de type  $M_xO_y$  (par exemple l'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ ).

Les principales propriétés de la zircone sont [43, 35, 37] :

- Une haute stabilité thermique : température de fusion élevée ( $\sim 2700^\circ C$ ) nettement supérieure à celle de la plupart des oxydes.
- Une résistance aux effets corrosifs de différents gaz tel que la vapeur d'eau, le monoxyde et le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, et une résistance chimique sauf aux acides.
- Une conductivité ionique et électronique liées à l'augmentation de la température ou à la présence d'impuretés.
- Une dureté acceptable pour un oxyde ( $\cong 8$  dans l'échelle de MOHS).

- Des propriétés optiques intéressantes: indice de réfraction élevé ( $n = 2.18$ ) proche de celui du diamant, phonons de faible énergie ( $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ ), pertes optiques et diffusion faibles dans l'infrarouge.
- Une constante diélectrique élevée ( $\epsilon > 20$ ).

Les domaines d'applications de la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) sont très diversifiés, puisqu'elle présente un grand intérêt en industrie aéronautique, nucléaire et aussi dans le domaine de la microélectronique. L'oxyde de zirconium en poudre est utilisé dans la catalyse en tant que matériau actif ou support de catalyseur dans des procédés tels que la synthèse de gaz par vaporéformage. La zircone  $\text{ZrO}_2$  est utilisée également comme élément dans les piles à combustibles à oxyde solide (SOFC : solide oxide fuel cells) en raison de sa très bonne conductivité protonique, ou comme barrière thermique pour les matériaux à haute température [44, 45].

## VIII. Surfaces et interface Métal/Oxyde

La science des surfaces et des interfaces a connu ces dernières années un effort de recherche intense. Les objectifs assignés sont de mieux comprendre les rôles joués par la structure électronique, le transfert de charge et les défauts de surface. Pour situer le sujet, il est à rappeler que l'étude d'interfaces de type métal/oxyde présente un intérêt particulier car elles sont utilisées dans de nombreux domaines tels la catalyse, les revêtements optiques, thermiques ou mécaniques.

Dans ce contexte, tenter d'expliquer la nature des interactions à l'interface métal/oxyde en prenant en compte les phénomènes à l'échelle atomique est un enjeu capital. L'étude de la nature des interactions à l'interface métal/oxyde passe en premier lieu par la détermination par le calcul et l'expérience des propriétés structurales et électroniques de ces interfaces. Les techniques expérimentales peuvent présenter des limites. Par exemple, l'utilisation des spectromètres à particules chargés sur un substrat oxyde devient destructive. L'utilisation de méthodes de simulation numérique s'avère donc une alternative pour la caractérisation de ces interfaces. Cette simulation fait généralement appel aux méthodes quantiques dites *ab initio* ou de premiers principes (*first principle methods*). Les principales études théoriques menées jusqu'à présent au niveau *ab initio* sur ces surfaces et interfaces ont été réalisées soit dans le cadre de l'approximation Hartree Fock (HF) soit dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

D'une façon générale, les interfaces métal/oxyde appartiennent à la famille des interfaces hétérogènes dans lesquelles les deux cotés de l'interface se caractérisent par une composition chimique et structure cristallines différentes. Comme dans tout système physique, les lois contrôlant la physique d'une interface hétérogène sont ceux qui découlent du principe de la minimisation de l'énergie totale ou l'énergie libre de Gibbs de l'interface.

Les oxydes sont constitués d'anions ( $O^{2-}$ ) et de cations (un ou plusieurs ions métalliques) et sont donc des matériaux ioniques et isolants (hors conditions exceptionnelles). Dans ces matériaux la cohésion dépend essentiellement des interactions de Coulomb et il en résulte les règles de Pauling qui permettent de prédire la structure cristalline pour un composé donné. En particulier, la structure cristalline assurant la meilleure cohésion implique un environnement cationique pour les anions et anionique pour les cations réduisant ainsi l'énergie de répulsion d'ions de même charge. Diverses structures cristallines permettent de répondre à ce critère, parmi les plus communes on trouve la structure de type NaCl (NiO, MgO, CoO...), rutil ( $TiO_2$ ), corindon ( $\alpha-Al_2O_3$ ),  $\alpha$ -quartz ( $\alpha-SiO_2$ ), baddeleyite (la zircon  $mZrO_2$ ).

### **VIII. 1. Diagramme de phase binaire Ni-Zr**

Dans le cas d'un mélange binaire, le diagramme de phase (ou d'équilibre) permet de représenter l'ensemble des états d'équilibre du système en fonction de sa température et de sa composition. Le diagramme de phase binaire Ni-Zr (figure 1.8) est obtenu en considérant que la pression et le volume massique sont constants [46].

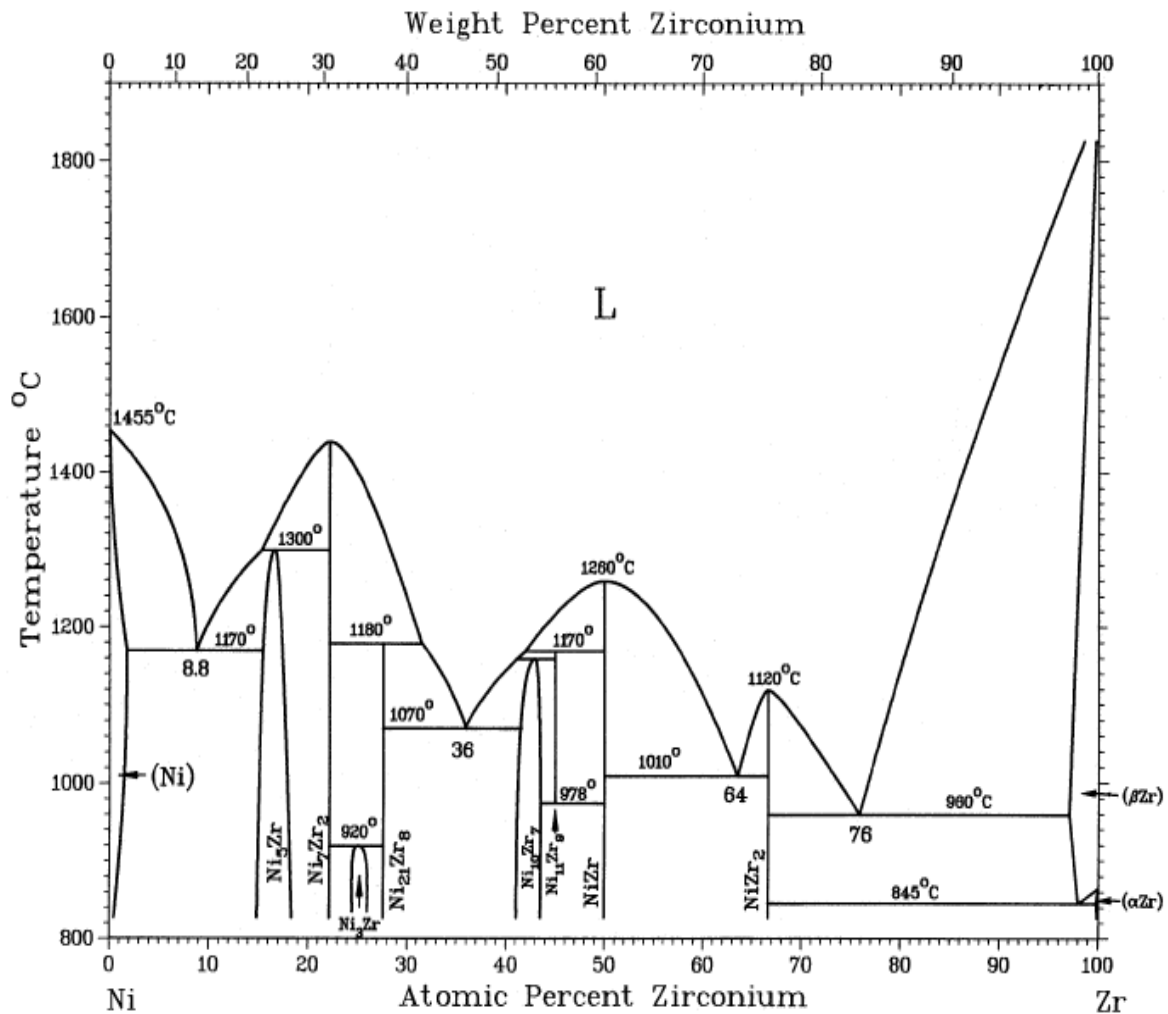


Figure (1.8) : Diagramme de phase binaire Ni-Zr [46]

## IX – Conclusion

Dans ce premier chapitre, et à travers cette petite recherche bibliographique, nous avons essayé de faire un tour d'horizon sur les sujets liés au contexte de cette étude. Au début, après quelques généralités sur les nanoparticules en général, notre intérêt a été porté en particulier sur les nanoparticules synthétisées en solution par voie dite « bottom-up » qui constitue le cadre de la voie de synthèse de nos échantillons. Ensuite, quelques unes des propriétés des nanoparticules métalliques et une étude bibliographique sur le support oxyde ZrO<sub>2</sub> ont été données. Enfin, un essai d'introduction aux vastes sujets des surfaces et interface métal/oxyde et les multiples facteurs qui gouvernent leur étude, a été donné.

**Chapitre 2**  
**Cadre Théorique des**  
**calculs *ab initio***

## I. Introduction

Les propriétés microscopiques d'un système quantique (atome, molécule, nanoparticules, ..., matière condensée) sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, depuis les années vingt du siècle dernier, la résolution de ces problèmes dits « à N corps » a été au cœur de vastes recherches fondamentales, et ce en utilisant des approches provenant de la mécanique quantique et de la physique statistique. Ces efforts se sont soldés par l'élaboration de deux grandes familles de méthodes permettant d'expliquer et de prédire le comportement de la matière : les méthodes empiriques ou semi-empiriques et celles dites *ab initio*.

En effet, Les méthodes *ab initio* permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans avoir recours aux variables ajustables (connaissances expérimentales à priori des systèmes étudiés) comme dans les méthodes empiriques. L'absence de paramètres empiriques dans les méthodes *ab initio*, permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale. Ceci motive l'étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes, pour lesquels la simulation à l'échelle atomique se révèle particulièrement un outil de choix. En effet, à l'opposé des expériences qui partent de grandes échelles pour regarder de plus en plus dans le détail, l'approche théorique nous fait partir des constituants atomiques pour remonter aux propriétés macroscopiques.

## II. Méthodes empiriques

L'hamiltonien d'un système à N corps est composé de deux termes : un pour l'énergie cinétique des corps et un potentiel pour décrire les interactions entre les particules. Dans les méthodes empiriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire), l'idée directrice est d'établir, par le choix des fonctions énergétiques et des paramètres qu'elles contiennent, un modèle mathématique, le « champ de force », qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire [47, 48].

Un champ de force consiste en un ensemble de fonctions d'énergie potentielle (analytical energy function) associée à une série de paramètres numériques obtenus



expérimentalement ou évalués théoriquement (calculs *ab initio*). C'est donc une énergie potentielle multidimensionnelle ; c'est-à-dire une somme de contributions liantes et non liantes à N-corps. Les champs de forces associent une énergie aux différentes conformations des systèmes pour lesquels ils ont été créés.

Un des atouts importants des méthodes empiriques est la détermination rapide de cette énergie pour des systèmes, généralement moléculaires, de grande taille. Cela permet d'échantillonner l'espace de phase à l'aide de techniques de dynamique moléculaire ou Monte Carlo pour la détermination de grandeurs thermodynamiques.

Autres points forts des méthodes empiriques, il est noté que c'est mathématiquement simple et donc pas exigeant sur le plan calcul. En conséquence, elles ne demandent pas des temps prohibitifs de calcul et peuvent parfois être effectuées sur des ordinateurs personnels (PC). De plus, les méthodes empiriques fonctionnent très bien pour les macromolécules biologiques comme les protéines et les acides nucléiques.

En revanche, et comme points faibles de ces méthodes [49, 50], il est établi qu'elles ne tiennent pas compte des propriétés électroniques de la matière et, par conséquent, ne sont pas adaptées à l'analyse de réactions chimiques, la description de la rupture de liaisons covalentes, etc. De plus en raison de leur caractère empirique, les champs de forces ne sont pas transférables à tout type de systèmes et le choix du champ de force est donc conditionné par les composés chimiques qu'il faut traiter et par les données que l'on cherche à reproduire.

### III. Méthodes *ab initio*

#### III. 1. Introduction

Parmi les théories utilisées pour l'étude structurale et des propriétés électroniques à l'échelle atomique des matériaux nous trouvons les méthodes dites *ab initio* ou de *premiers principe* (*first pinciple methods*). Ces appellations viennent du fait que ces méthodes de calcul des propriétés électroniques et structurales de la matière condensée sont indépendantes des paramètres ajustables qu'on trouve dans les modèles classiques dits empiriques ou semi-empiriques que nous venons d'évoquer ci-dessus. En effet, les méthodes *ab initio* n'ont besoin que de quelques données sur la structure atomique du matériau étudié mais la taille des systèmes sur lesquels elles peuvent être appliquées ne dépassent pas quelques centaines d'atomes [51].

L'utilisation des calculs *ab initio* nécessite la proposition d'un modèle structural du matériau étudié. Lorsqu'il s'agit d'un matériau cristallin, le modèle coïncide avec la maille du matériau. Ce modèle forme la boîte de simulation du matériau dont la structure doit comporter la géométrie de la boîte de simulation, les positions et les espèces chimiques des atomes qui se trouvent à l'intérieur de cette boîte. La majorité des méthodes *ab initio* se basent sur un calcul des systèmes dont la structure est périodique. Si un système physique n'a pas cette périodicité des techniques appropriées sont utilisées pour tirer profit de ces méthodes [52].

Grâce aux moyens de calculs informatiques de plus en plus puissants disponibles de nos jours, les méthodes *ab initio* utilisent la résolution d'équations intégral-différentielles qui régissent l'état du système. Elles permettent de simuler les propriétés physiques et chimiques de systèmes de plus en plus complexes. Ces méthodes peuvent être réparties en trois classes : i) les méthodes dites à base fixe, ii) les méthodes cellulaires, iii) et les méthodes linéarisées ; ces deux dernières n'entrent pas dans le cadre du présent travail.

Lors de la mise en œuvre de ses simulations quantiques, le problème physique à résoudre est celui d'un système composé d'un grand nombre de noyaux atomiques, répartis dans une certaine géométrie, dans lequel baignent tous les électrons des atomes. En toute rigueur, la description d'un tel système exige la détermination de la fonction d'onde en résolvant l'équation de Schrödinger.

### III. 2. Equation de Schrödinger

La description quantique non-relativiste d'un système cristallin ou moléculaire est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte « équation à plusieurs corps » qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. En mécanique quantique, le traitement de ce problème à N corps consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger établit en 1925 [53]. Lorsque cette équation dépend du temps, elle s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_T \psi(\{\bar{R}_I\}, \{\bar{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\bar{R}_I\}, \{\bar{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

dans laquelle :  $\hat{H}_T$  représente l'opérateur hamiltonien à plusieurs corps. La fonction d'onde  $\psi(\{\bar{R}_I\}, \{\bar{r}_i\}, t)$  est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du

temps.  $\{\vec{R}_I\}$  et  $\{\vec{r}_i\}$  représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

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

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2.2)$$

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

Dans cette équation (2.2), l'opérateur hamiltonien total,  $\hat{H}_T$ , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux et M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $\hat{T}_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $\hat{V}_T$  :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (2.3)$$

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.4)$$

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

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_n} \quad : \text{Energie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

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

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

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

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

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

Avec :

$\nabla_{\vec{R}_I} = \left( \frac{\partial}{\partial X_I}, \frac{\partial}{\partial Y_I}, \frac{\partial}{\partial Z_I} \right)$  est l'opérateur gradient de la position du noyau, cette position

est  $\vec{R}_I = (X_I, Y_I, Z_I)$

$\nabla_{\vec{r}_i} = \left( \frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right)$  est l'opérateur gradient de la position de l'électron, cette position

est  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. Comme exemple, un solide comporte environ  $10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans un champ dans le champ électromagnétique de  $\sim 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème rend impossible toute résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Pour contourner ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité. Comme par exemple, la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons qui justifie la séparation entre le mouvement des noyaux et celui des électrons appelée l'approximation de Born-Oppenheimer, dite adiabatique.

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes *ab initio* pour rendre solubles les problèmes dits à « N corps ».

### III. 3. Approximations fondamentales

#### III. 3. 1. Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ( $m_e/m_p=1/1836$ ), l'équation de Schrödinger (2.2) peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [54], tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus

lent que celui des électrons. Donc on étudie le mouvement des électrons dans le champs des noyaux supposés fixes.

De cette approche classique, développée en 1927 par Born et Oppenheimer, il en résulte que  $\hat{T}_n = 0$  et que  $\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}$

$$\text{et le nouvel hamiltonien devient } \hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.6)$$

dans l'équation (2.6),  $\hat{H}_{el}$  est l'hamiltonien électronique, il suffit de résoudre :

$$\hat{H}_{el} |\Psi\rangle = E_{el} |\Psi\rangle \quad (2.7)$$

$$\text{on aura alors : } \hat{H}_T |\Psi\rangle = E_{el} |\Psi\rangle + V_{n-n} |\Psi\rangle = (E_{el} + V_{n-n}) |\Psi\rangle \quad (2.8)$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à  $E_{el}$  le terme  $V_{n-n}$  de répulsion nucléaire.

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais la difficulté à décrire les électrons en interaction persiste. La théorie de la fonctionnelle de densité permet, elle, de réduire le problème initial à un ensemble d'équations à une seule particule plus pratique à résoudre. Avant de parler de cette théorie, nous présenterons d'abord deux tentatives antérieures de ramener le problème à plusieurs électrons à celui d'un électron dans un champ moyen dû aux autres électrons. Ce sont les théories du champ moyen de Hartree et de Hartree-Fock.

### III. 3. 2. Approximations de Hartree et Hartree-Fock

Pour contourner le problème polyélectronique et de se rapprocher du problème à un électron des atomes hydrogénéoïdes, on fait appel à l'approximation monoélectronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif,  $V_{eff}$  qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. En 1928, Hartree [55] fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Mathématiquement, on parle de la séparation des variables électroniques. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde à une particule :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N). \quad (2.9)$$

Une solution à  $H\Psi = E\Psi$  est donnée par tout état qui remplit la condition de stationnarité

$$\delta \left( \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right) = 0 \quad (2.10)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique

$$\left( -\nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.11)$$

avec 
$$V_{eff} = V_N(r) + V_H(r) \quad (2.12)$$

où  $V_N(r)$  et  $V_H(r)$  sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Les deux termes sont exprimés par :

$$V_N(r) = -Z \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (2.13)$$

$$V_H(r) = -\int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (2.14)$$

avec 
$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.15)$$

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont particules indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

En 1930, et pour remédier aux carences de l'approximation de Hartree, Fock [56] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états monoélectroniques :

$$\Psi_e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \cdots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \cdots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \cdots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

où  $r$  et  $\sigma$  sont les variables d'espace et de spin respectivement.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques  $\psi_i$ . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock.

$$\left(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r)\right)\psi_i(r) + V_x\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r). \quad (2.17)$$

où  $V_x\psi_i(r)$  est le terme d'échange ajouté :

$$V_x\psi_i(r) = -\sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r')}{|r-r'|} \psi_j(r). \quad (2.18)$$

Ce terme d'échange est un potentiel qui est nul pour des électrons de spin antiparallèles et c'est un opérateur intégral non-local. Les équations de Hartree-Fock, sont de ce fait, très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [57]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est les corrélations électroniques.

### III. 4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Parmi les méthodes *ab initio* la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème portant uniquement sur la densité électronique. La DFT fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. En effet, le grand avantage de cette théorie réside dans le fait qu'elle prend en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), on ne cherche pas à résoudre l'équation (2.2) pour obtenir une fonction d'onde d'un système à N électrons, mais une équation avec un hamiltonien modèle dont la solution fournit les propriétés de l'état fondamental en terme de densité électronique de ce système. Le formalisme de la DFT fournit

une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degré de liberté de  $3M$  (où  $M$  représente le nombre d'électrons du système – ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, *i.e.* 3.

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique,  $\rho(\vec{r})$ , est la conséquence de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après.

### III. 4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

**Théorème 1 :** Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kon [58] démontre que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe  $V(\vec{r})$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

Plus précisément, le potentiel extérieur  $V(\vec{r})$  est, à une constante près, une fonctionnelle unique de  $\rho(\vec{r})$ ; comme à son tour,  $V(\vec{r})$  fixe l'opérateur  $\hat{H}$ , l'état fondamental du système est entièrement déterminé par  $\rho(\vec{r})$ .

Il est attendu que  $\rho(\vec{r})$  détermine  $N$  et  $V(\vec{r})$ , et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$ , l'énergie potentielle  $V[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie total  $E[\rho(\vec{r})]$ . On peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.19)$$

$$\text{avec} \quad F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

Si la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte. Comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle  $T[\rho(\vec{r})]$  aussi bien que celle de  $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique  $J[\rho(\vec{r})]$  de cette dernière :

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$



$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$  contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self interaction.

**Théorème 2 :** Le deuxième théorème stipule que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{Ne}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

En d'autres termes, pour une densité  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  qui satisfait les conditions  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) = N$  et à qui est associé un potentiel  $V(\vec{r})$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie de l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement d'un système dans un état excité n'est pas garanti par cette technique.

### III. 4. 2. Les Equations de Kohn et Sham

D'après les théorèmes précédents, nous avons :

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} \left( F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (2.23)$$

$$\text{avec} \quad F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (2.24)$$

Or dans l'équation (2.24) de  $F[\rho(\vec{r})]$ , seul le terme  $J[\rho(\vec{r})]$  est connu.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité  $\rho$  [59, 60]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de W. Kohn et L. J. Sham [61] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. La base de cette approche est la suivante :

Ils procèdent par le calcul de l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (2.25)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2.26)$$

où  $\Psi_i$  sont les fonctions d'onde du système non interagissant.

Comme  $T_s$  n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de  $F[\rho(\vec{r})]$  :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

où  $E_{xc}$ , appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]) \quad (2.28)$$

l'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui est n'est pas connu.

Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel  $V_s$  qui conduit à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation mentionnée ci-dessus :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (2.29)$$

soit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.30)$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction  $\{\Psi_i\}$  minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , les équations résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left( \frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \right] \right) \Psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}_1) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2.31)$$

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \quad (2.32)$$

$$V_{xc}(\vec{r}_1) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r}_1)} \quad (2.33)$$

dans l'équation (2.31),  $\varepsilon_i$  représente l'énergie associée à l'orbital  $\Psi_i$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcul  $V_s(\vec{r})$  avec l'équation (2.32) qui permet de résoudre l'équation différentielle (2.31) pour  $\Psi_i$ . Finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (2.26) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel  $V_s(\vec{r})$ , etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  devient  $E_{xc}[\rho_\downarrow, \rho_\uparrow]$ , et pour chaque valeur de  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$  du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (2.34)$$

les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (2.35)$$

Déterminer la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  de manière exacte est équivalent à trouver la solution exacte au problème à N corps. Cette tâche est impossible pour le moment et des approximations s'imposent pour l'approcher. Différentes classes de fonctionnelles ont été proposées pour traiter cette partie des équations de Kohn-Sham.

### III. 4. 3. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

#### III. 4. 3. A. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation pour un électron en position  $\vec{r}$  dans le système de densité locale  $\rho(\vec{r})$  est considérée identique à l'énergie d'échange-corrélation pour les électrons d'un gaz homogène en interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$ .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.36)$$

où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.37)$$

L'énergie d'échange est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac [62]:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (2.38)$$

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide des calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [63]

Cette approximation n'est valable que dans le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, c'est-à-dire, lorsque la densité d'électrons varie suffisamment lentement par rapport à sa valeur dans le cas homogène. Il faut signaler qu'il existe une formulation semblable pour les corps magnétiques (polarisés), en prenant en compte la densité de spin pour chaque direction de spin, on parle alors de l'approximation de la densité locale de spin (**LSDA**).

Dans le cadre de la L(S)DA, plusieurs paramétrisations de la fonctionnelle d'échange-corrélation existent dans la littérature, à titre indicatif, on peut citer Hedin et Lundqvist [64] qui ont développée une expression paramétrisée pour les matériaux non magnétiques en se basant sur les calculs exactes de Monte Carlo quantique effectués par Ceperly, Chester et Kalos [65]. Cette expression a été ensuite étendue aux matériaux magnétiques par Van Barth et Hedin [66]. D'autres paramétrisations peuvent être citées

comme celles de Perdew et Zunger [67], Vosko, Wilk et Nusair [68], Lee, Yang et Parr [69], ou encore celle de Wigner [70].

Bien qu'elle soit très performante pour décrire des atomes où des molécules, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisation électroniques. C'est ainsi qu'elle surévalue les énergies de liaison [71, 72] et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les isolants. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. C'est pour cela qu'on lui préfère dans ces cas l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

### III. 4. 3. B. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé permet en général d'améliorer les résultats de la LDA. Elle ne regarde pas uniquement la densité en un point  $\vec{r}$  mais également ses variations locales en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de  $\rho(\vec{r})$ .

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.39)$$

avec

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (2.40)$$

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être décrite de la façon suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{LDA} - \int F(x_\sigma) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.41)$$

où  $x_\sigma$  représente, pour le spin  $\sigma$ , le gradient de densité réduit (sans dimension),

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (2.42)$$

Divers expressions de  $F(x_\sigma)$  ont été proposées dans la littérature. A titre indicatif, on peut citer celles proposées par Perdew [73], Becke [74], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [75, 76], et par Perdew, Burke et Ernzerhof, sous sa forme initiale [77], ainsi que sous sa forme modifiée [78, 79].

A titre d'exemple, nous allons expliciter l'expression proposée par Perdew et Wang (PW91) [76].

$$F(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (2.43)$$

avec

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{1/3}} \quad (2.44)$$

C'est cette dernière que nous avons utilisée dans le cadre de notre travail.

La fonctionnelle GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (longueurs, angles, énergies de liaisons, ...). Cependant, la qualité des résultats obtenus par les approches LDA et GGA dans les semi-conducteurs est similaire et les calculs LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de maille des métaux de transition des séries 4d et 5d.

### III. 4. 3. C. Les Fonctionnelles meta-GGA

Dans le but d'améliorer les performances de la GGA, les fonctionnelles d'échange-corrélation meta-GGA (mGGA) [80, 81] prennent en compte la densité d'énergie cinétique orbitale des orbitales de Kohn-Sham occupées,  $\tau_\sigma(\vec{r})$ , qui s'écrit comme suit :

$$\tau_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla \varphi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (2.45)$$

En plus de la dépendance sur le gradient de la densité déjà incluse dans la GGA. La partie échange dans ce cas s'écrit comme suit :

$$E_x^{mGGA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int f(\rho, \nabla\rho, \tau) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.46)$$

Les fonctionnelles meta-GGA permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires. En effet, ces fonctionnelles abaissent les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [71, 72].

### III. 4. 3. D. Les Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles décrites dans les paragraphes précédents sont locales ou semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné,  $\vec{r}$  et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en compte explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, mGGA) qui constituent des fonctionnelles DFT « pure ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation du modèle DFT. Elles sont aussi appelées fonctionnelles Hartree-Fock-GGA et dont la précision surpasse celle des GGA pures.

Axel Becke [82, 83] a adopté cette approche pour définir une nouvelle fonctionnelle appelée Hybrid dont les coefficients sont déterminés par un fit des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisation, des affinités protoniques, et des énergies totales observées pour quelques molécules. Il a proposé à cet effet une fonctionnelle appelée **B3PW91** :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + b\Delta E_X^{B88} + c\Delta E_C^{PW91} \quad (2.47)$$

dans laquelle,  $E_X^{B88}$  et  $E_C^{PW91}$  sont respectivement les corrections d'échange et de corrélation de la GGA vis-à-vis du traitement au niveau LDA. Les acronymes B3 et PW91 se réfèrent à l'utilisation par Becke de trois paramètres (désignés par **B3**) et de la fonctionnelle PW91.

Plusieurs fonctionnelles hybrides de ce type sont maintenant couramment utilisées. La plus célèbre est celle qui fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (**LYP**) [69], et connue sous le nom de **B3LYP** [84]. Cette dernière est la plus utilisée en chimie et elle est construite de la manière suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = aE_X^{HF} + (1-a)E_X^{LDA} + bE_X^B + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LDA} \quad (2.48)$$

avec les valeurs des paramètres a, b, c dans les formules (2.47) et (2.48) sont :

$$a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81$$

### III. 5. Bases, périodicité et pseudopotentiels

Les méthodes traditionnelles de calcul de structure électronique, peuvent être divisées en deux distinctes catégories : la première est celle qui développe les fonctions d'onde du cristal comme une combinaison linéaire d'orbitales d'une base fixe (les ondes planes, les orbitales atomiques ou des fonctions gaussiennes). Parmi ces méthodes, on citera la méthode des liaisons fortes et la méthode des pseudopotentiels. La deuxième catégorie est celle des méthodes cellulaires telles que APW (Augmented Plane Waves) et KKR (Korringa, Kohn et Rostoker).

Nous avons vu précédemment que, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité électronique, l'énergie d'un atome ou molécule peut être comme une fonctionnelle de sa densité électronique (formule 2.19). Celle-ci étant calculée comme une somme d'orbitales de Khon-Sham. Dans cette section nous allons voir d'autres approximations effectuées dans les calculs de structure électronique.

#### III. 5. 1. Les calculs périodiques : Théorème de Bloch

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

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.49)$$

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

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

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

$$\phi(\vec{r}) = U_{\vec{g}}(\vec{r}) e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (2.50)$$



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

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

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_k^n(\vec{r}) \quad (2.51)$$

$$\text{Avec : } U_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (2.52)$$

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

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

$$U_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (2.53)$$

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

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

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad (2.54)$$

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

### III. 5. 2. La méthode onde planes

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

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

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad \text{avec } n=1,\dots,N_e \quad (2.55)$$

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

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

$$\frac{\hbar}{2m_e} |\vec{k} + \vec{g}| < E_{cut} \quad (2.56)$$

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

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (2.57)$$

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

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

### III. 5. 3. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'utilisation des fonctions de Bloch doit être associée à l'intégration sur la zone de Brillouin. Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  de la zone

de Brillouin. Pour le calcul des propriétés électroniques du système comme l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer ou bien de sommer sur toute la zone de Brillouin.

Divers méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode proposée par Monkhorst et Pack [85]. Contrairement aux métaux, pour l'étude des isolants, la grille de points-k n'a pas besoin d'être dense [86].

Dans la pratique le choix de la finesse du maillage de la zone de Brillouin est fixé par l'étude de la variation des propriétés calculées en fonction de cette finesse. On augmente le nombre de points k jusqu'à ce que les valeurs recherchées convergent à une précision voulue. L'erreur induite par l'échantillonnage des points k ne provient pas d'une approximation d'ordre physique mais d'ordre numérique. En effet on peut toujours réduire cette erreur en augmentant la finesse de la grille de points k.

### **III. 5. 4. Les Pseudopotentiels**

Le problème de la résolution du système d'équations de Kohn-Sham, devient de plus en plus onéreux en terme de temps de calcul, au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, comme par exemple, pour les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d.

On sait que seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudopotentiels.

Cette méthode des pseudopotentiels est donc basée sur l'idée que les électrons de cœur ne participent pas aux réactions chimiques et que la plupart des propriétés physiques de la matière découlent exclusivement des propriétés des électrons de valence. En effet, cette approximation offre la possibilité de ne traiter que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel beaucoup plus lisse qui rend compte de la présence des électrons de cœur, mais nécessite une base plus restreinte.

La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel donné soit intéressant, est qu'il soit transférable, c'est-à-dire qu'une fois créé dans une configuration donnée (atome isolé), il doit pouvoir reproduire les résultats tous-électrons pour d'autres environnements chimiques, comme le cas du solide ou des molécules. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et, en conséquence, de réduire le nombre de fonctions d'ondes nécessaires. A titre d'exemple, le carbone (C) (groupe IV) qui a 6 électrons sera traité de la même manière que le plomb (Pb) qui possède 82 électrons car les deux éléments ont 4 électrons de valence.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui amènent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron).

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou USPP (Ultrasoft PseudoPotentials) [87] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [88].

#### **IV. Le code de calcul VASP**

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code VASP [89-93] (Vienna Ab Initio Simulation package) développé par le groupe de J. Hafner et G. Kresse (Université de Vienne).

Le principal intérêt du code VASP, est la présence d'une base de pseudo-potentiels complète pour les principales fonctionnelles GGA et LDA. Ce code est en outre correctement parallélisé sur 32 et 64 processeurs. Pour ces raisons, le code VASP est devenu largement utilisé dans la communauté scientifique.

Le choix du code VASP repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes avec des pseudopotentiels PAW qui sont efficaces dans le cas des métaux de transition et oxydes semiconducteurs. Par ailleurs, VASP est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes qui ont un grand nombre d'atomes.

La minimisation de l'énergie électronique  $E[\rho]$  constitue l'étape limitante de nos calculs. Pour cela, il est nécessaire de trouver le jeu de coefficients du développement de la fonction d'onde dans l'espace de la base employée qui diagonalise la matrice de l'hamiltonien électronique. Les algorithmes de diagonalisation directe deviennent

inefficaces dès qu'il faut traiter des grandes matrices, comme c'est souvent le cas dans les développements de la fonction d'onde en une base d'ondes planes. Pour ces systèmes il est préférable d'utiliser des algorithmes de diagonalisation itérative comme ceux implémentés dans VASP : *Residual Minimization Method Direct Inversion in the Iterative Subspace* (RMM-DIIS) et le *Davidson Scheme* (DAV) [93].

Des renseignements sur le code VASP et sur les pseudopotentiels peuvent être obtenus sur le site : <http://www.vasp.at/>

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, en premier lieu nous avons donné un bref exposé des méthodes empiriques qui sont les premières à voir le jour. Ensuite nous avons donné un exposé détaillé des méthodes ab initio en accentuant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui, à travers ces fonctionnelles d'échange-corrélation (LDA, GGA, ...etc.), fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. La méthode Hartree-Fock est l'une des approximations exposées dans ce chapitre pour la résolution de l'équation de Schrödinger dite « équation à plusieurs corps ». Et pour contourner le problème de traitement « tous électrons » dans les calculs nous avons exposé la méthode des pseudopotentiels et la méthode onde planes très utilisée pour les calculs dans les solides. Enfin un bref aperçu du code de calcul VASP, que nous avons compilé dans le cadre de ce travail, a été donné.

# **Chapitre 3**

## **Approche expérimentale**

*Synthèse & caractérisation / Résultats & discussions*

## I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

### I. 1. Introduction

Lorsqu'on veut synthétiser des nanoparticules sur un support, plusieurs facteurs susceptibles de modifier le comportement du mécanisme de nucléation/croissance peuvent intervenir. Une étape cruciale est l'imprégnation du support par la solution contenant le précurseur métallique. Si le solvant ne convient pas au précurseur et au support, le matériau final risque d'être inhomogène, avec des particules agrégées ou encore avec des taux de greffage très faible. Il doit donc y avoir un bon mouillage de la solution sur le support. La diffusion joue donc un rôle prépondérant et peut même devenir le phénomène limitant.

La synthèse de nanoparticules supportées n'est pas une réalisation aisée car de nombreux processus physico-chimiques interviennent à chaque étape du procédé. Les procédés classiques ont révélé l'importance des étapes d'imprégnation, de séchage, de calcination et d'activation sur les propriétés finales des nanoparticules métalliques supportées.

Il faut également pouvoir contrôler la chimie de surface du support. En effet, les nanoparticules peuvent réagir ou être influencées par beaucoup de groupements chimiques, ces derniers pouvant les stabiliser ou les déstabiliser.

### I. 2. Rôle et choix du support oxyde

Les nanoparticules supportées se présentent sous forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. Comme dans le domaine de la catalyse, auquel on s'intéresse dans notre équipe pour tester nos échantillons, l'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseur. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction. Ajoutons enfin que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les nanoparticules métalliques.

Les principales caractéristiques que l'on cherche lors du choix d'un support oxyde sont les suivantes [94]:

➤ La nature chimique : Il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subis et de la présence des impuretés dans le support.

- Les propriétés mécaniques : Elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel.
- La stabilité catalytique. Il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation. Notons que ces étapes peuvent s'effectuer dans des conditions drastiques (haute température, milieu réactionnel agressif). On peut mentionner le phénomène d'encapsulation [95] lié au frittage du support à des températures voisines de la température de Tamman (moitié de la température de fusion).
- La surface spécifique, la porosité, le diamètre moyen et la distribution des tailles des pores.
- Le faible cout, facteur non négligeable pour une production à grande échelle.

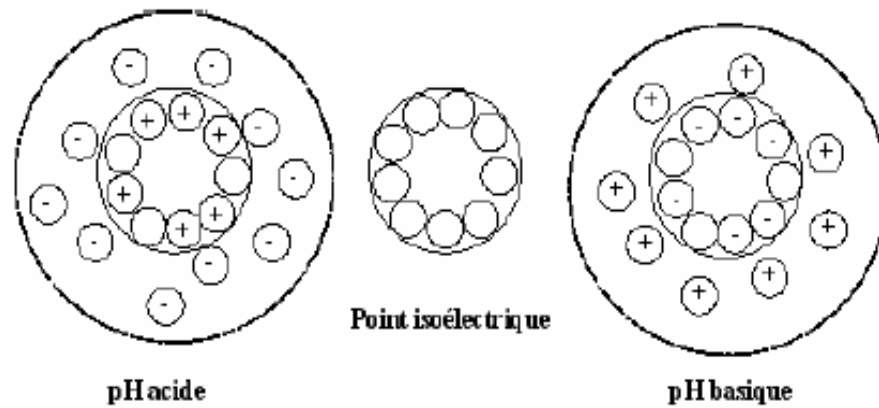
### **I. 3. Procédé de synthèse de nanoparticules métalliques supportées**

La synthèse de nanoparticules fait intervenir une grande quantité de paramètres, certains étant liés ou intervenant dans plusieurs étapes, ceci à ajouter au fait que la synthèse est très sensible aux conditions expérimentales, avec certaines grandeurs difficiles à contrôler, et des données expérimentales pas toujours faciles à mesurer. Cela peut expliquer le fait que, malgré le très grand nombre travaux sur le sujet, aucune théorie ou modèle indiscutables n'ai encore vu le jour. Dans ce qui suit, nous exposerons les étapes du procédé de synthèse de nos échantillons de nanoparticules métalliques supportées (Ni/ZrO<sub>2</sub>), en utilisant un sel inorganique qui est le formiate de Nickel comme précurseur.

#### **I. 3. 1. Imprégnation par échange ionique**

L'imprégnation par échange (ou imprégnation en excès de solvant) utilise un volume de solution d'imprégnation largement supérieur au volume poreux du support. Elle met en jeu des interactions entre le précurseur métallique et le support : l'échange ionique est le cas le plus fréquemment rencontré. Par un jeu d'équilibre entre les espèces en solution, la dispersion et la distribution des espèces actives sont plus facilement maîtrisées. Cependant, la quantité d'espèces imprégnées est limitée par le nombre de sites d'échange sur le support. En effet selon la polarisation du support, celui-ci jouera le rôle d'échangeur cationique si le pH de la solution est supérieur au point isoélectrique, ou d'échangeur anionique si le pH est inférieur. La polarisation de surface d'un oxyde minéral est schématisée par la figure (3.1).





**Figure (3. 1) :** Représentation de la polarisation de la surface d'un oxyde en fonction du pH [96]

### I. 3. 2. Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80 et 200°C afin d'éliminer le solvant. Dans le cas de l'imprégnation avec interaction (échange ionique), la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores dont l'énergie de liaison est beaucoup plus importante que celle nécessaire à l'évaporation du solvant, rend l'étape de séchage anodine.

Selon certains auteurs [97], la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise du processus de séchage à savoir

- La composition de l'atmosphère du séchoir,
- Du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière,
- Le niveau de température.

### I. 3. 3. La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température. Dans le cas des nanoparticules supportées, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu :

- Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité des catalyseurs.
- Modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

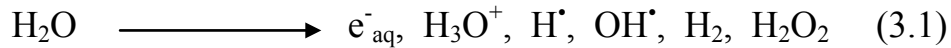
La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité catalytique des nanoparticules métalliques.

### I. 3. 4. L'activation

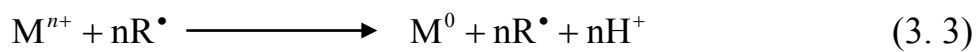
L'activation est la dernière étape du procédé d'élaboration de nos nanoparticules métalliques supportées. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal. La méthode la plus courante est la réduction chimique de sels métalliques selon plusieurs variantes. L'une de ces variantes, qui est assez répandue, consiste à mettre le solide dans un courant de dihydrogène [98] ou de monoxyde de carbone, à haute température.

Pour la réduction de nos échantillons, nous avons utilisé la réduction sous H<sub>2</sub> et la méthode radiolytique. Ci-dessous, le processus de la méthode radiolytique est résumé. L'espèce active est ici un radical qui provient de la radiolyse de l'eau, et donc généré par les rayonnements  $\gamma$ .

Génération de l'espèce active :



Réduction :



Cette méthode permet une nucléation qui se produit dans toute la masse du matériau de manière homogène, mais elle nécessite un équipement plus lourd.

Pour certains types de nanoparticules supportées, l'activation du support peut être réalisée en phase liquide, en utilisant le formaldéhyde ou l'hydrazine comme agent réducteur.

## I. 4. Techniques de caractérisation

Les nanoparticules métalliques peuvent être caractérisées par différentes techniques (figure 3.2). On peut notamment déterminer la taille, la structure ou encore la composition des nanoparticules. Ces différentes techniques et leurs domaines d'application ont été répertoriés par Aiken et al. [31].

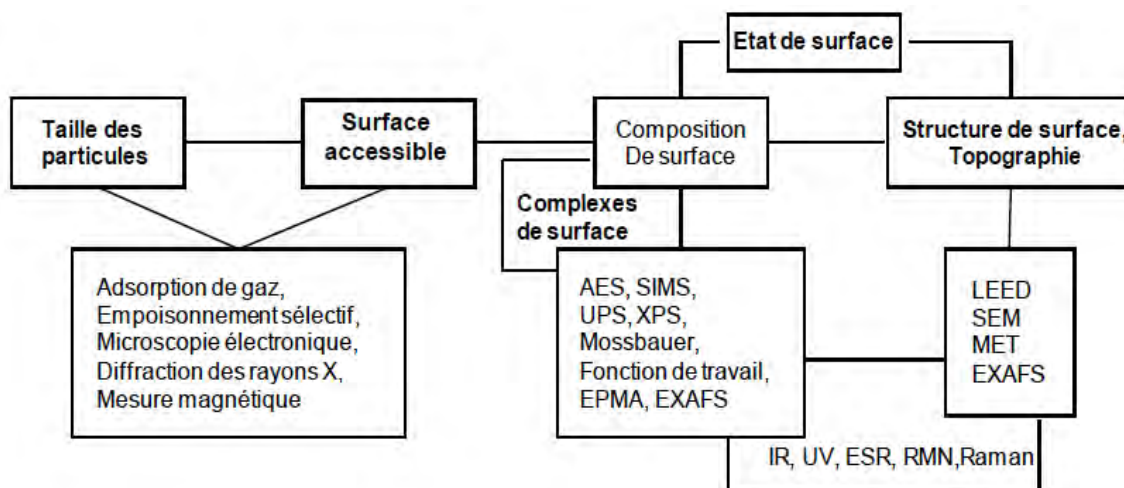


Figure (3. 2) : Méthodes courantes de caractérisations de nanoparticules métalliques

### I. 4. 1. Spectroscopie électronique UV-Visible

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires. Les valeurs de l'énergie des niveaux électroniques d'une espèce chimique  $A$  quelconque sont quantifiées par l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3. 5)$$

Elles forment une suite ordonnée  $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$ . L'espèce  $A$  doit absorber de l'énergie pour passer de l'état  $E_n$  à l'état  $E_{n+1}$ . L'émission a lieu sous forme d'énergie électromagnétique

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (3. 6)$$

L'envoi d'un photon de fréquence  $\nu$  pourra provoquer la variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie totale de l'espèce comprend plusieurs termes :

$$E_{totale} = E_{translation} + E_{rotation} + E_{vibration} + E_{électronique} \quad (3. 7)$$

De part les valeurs mises en jeu ( $50\,000 - 3000\text{ cm}^{-1}$ ) les niveaux d'énergie électronique se situent dans la partie UV – visible du spectre électromagnétique. Pour cette raison, la

spectroscopie électronique est appelée spectroscopie UV – visible. Elle correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les électrons moins liés) et ces sauts entre diverses orbitales moléculaires. Elle ne concerne pas les électrons des couches internes trop fortement liés et pour lesquels des énergies très grandes sont nécessaires pour provoquer un changement dans leur répartition.

Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes, selon la nature des sauts électronique :

- Les transitions  $d - d$  se rencontrent dans le cas des ions des métaux de transition
- Les transferts de charge - impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale non occupée.
- Les transitions  $\pi - n^*$  et  $n - \pi^*$  impliquent les sauts d'électrons  $\pi$  ou d'électrons  $n$  entre orbitales moléculaires des molécules organiques.

### **Appareillage**

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre).

### **Transmission**

Dans le cas des liquides, des gaz ou des solides transparents, nous analysons la lumière transmise par l'échantillon et on définit généralement la transmittance  $T = I/I_0$  (ou son pourcentage) ou absorbance avec  $A = \log_{10}(I/I_0)$ . La concentration de l'absorbant (Abs) est reliée à A par la relation  $A = \varepsilon \cdot (Abs)$  où  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire.

Dans cette étude, tous les spectres UV visible ont été obtenus à l'aide du spectrophotomètre *OPTIZEN 3220UV* du LMDM, université Constantine 1.

### **Réflexion**

La plupart des nanocatalyseurs sont sous forme de poudres opaques peu transparentes et la technique par réflexion est appliquée [99]. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité  $I_0$  arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un

miroir, et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace. Comme l'échantillon absorbe une partie du rayonnement, l'intensité diffusée  $I$  sera plus faible que l'intensité incidente  $I_0$ . Dans ce cas une sphère d'intégration est employée. Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et un peu absorbant (MgO ou BaSO<sub>4</sub>) réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de  $I$  arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur d'onde.

On définit la réflectance ou pouvoir de réflexion  $R = I/I_0$  (ou son pourcentage). On parle de  $R_\infty$  pour une couche épaisse non transparente.

### I. 4. 2. Diffraction des rayons X

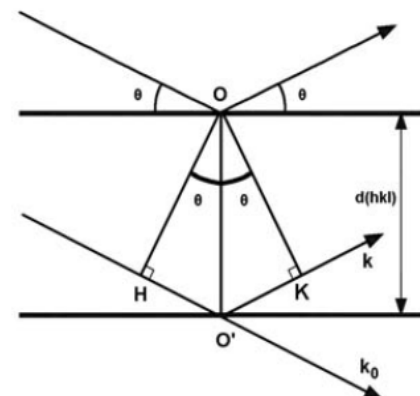
La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles,...etc.) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus au moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées  $(h,k,l)$  dans un système de repérage de l'espace. Les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques  $(d_{hkl})$  selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proche des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Cette diffraction est d'autant plus intense que la famille de plans est « dense » c'est-à-dire riche en atomes. Un faisceau de rayons X incident de longueurs d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plans  $(h,k,l)$  que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg (figure 3.3) tel que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3. 8)$$

avec  $n$ , nombre entier, qui est l'ordre de diffraction

**Figure (3. 3) : Loi de Bragg**



Un balayage d'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\omega$ .

En balayant le domaine angulaire (dans notre cas de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ ), on obtient un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche, on n'obtiendra aucun pic seulement un signal très large.

Les spectres expérimentaux sont ensuite comparés au spectre théorique d'un composé de référence selon la base de données PDF (Powder Diffraction file), mise à jour annuellement et distribuée par « l'International Center for Diffraction Data ». Ceci permet de d'attribuer les différentes pics caractérisant les composés cristallins.

### ***Détermination de la taille des particules***

Lorsque la taille des particules devient inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents participant à une réflexion devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme.

Pour une orientation statistique des cristallites, la taille moyenne des particules est donnée par la relation de Debye-Scherrer [100] :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (3.9)$$

avec :  $\theta$  : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2}$  : Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction,

$\varepsilon_0$  étant l'ouverture instrumentale du faisceau et  $\varepsilon_m$  l'élargissement angulaire.

$k$  : Constante de Scherrer (= 0.9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

Nos spectres DRX ont été obtenus en utilisant le diffractomètre PANALYTICAL EMPYRIAN du LMDM, avec un courant  $I = 40$  mA et une tension  $V = 40$  kV. Le balayage est effectué sur un intervalle d'angles compris entre  $[20 - 76^\circ]$  et un nombre de points de mesures qui est de 4265. Ceci donne un pas de  $0,01313^\circ$  durant un temps de 199,92 s.

### I. 4. 3. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme, les dimensions des particules ainsi qu'une description morphologique et structurale. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre.

Dans le cas des nanoparticules supportés, ces dernières comportent généralement une phase minoritaire en métal oxyde ou sulfure, qui est répartie sur la surface d'un support (oxyde, carbone,...). L'objectif principal de l'étude par MEB de ces dépôts, est de déterminer leur répartition spatiale sur le support. Ces études ne sont évidemment possibles que dans le cas où la différence de contraste entre la phase métallique et le support soit suffisante. L'élément supporté doit avoir un pouvoir diffusant des électrons (lié au numéro atomique  $Z$ ) nettement supérieure à celui du support. Ceci est le cas de nombreux catalyseurs, en particulier pour les métaux lourds (Pb, Pt, Ru,...) déposés sur des supports composés d'éléments légers et de grande surface spécifique ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,...). Ainsi, il est possible d'observer du nickel déposé sur de l'alumine ou de la magnésie. Par contre, il est impossible par exemple, de voir du fer déposé sur de la thoria. Dans ce dernier cas, seule l'identification de l'élément par analyse en émission X associée au STEM permet de mettre en évidence et de localiser le métal.

Le principe de la microscopie (MEB) consiste à balayer un échantillon par une sonde électronique, assurant ainsi une excitation locale du solide. L'interaction entre les faisceaux d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident. Cependant, une métallisation de la surface de l'échantillon s'avère nécessaire dans le but d'augmenter la conductibilité électrique.

Pour l'analyse de nos solides catalytiques, nous avons utilisé un microscope MEB environnemental de l'université Mouloud Maameri de Tizi-Ouzou.

## II. RESULTATS ET DISCUSSION

### II. 1. Etude du Support Oxyde ZrO<sub>2</sub>

Avant d'aborder le mode opératoire suivi pour la synthèse de nos échantillons ainsi que les résultats obtenus, il est primordial d'effectuer des analyses sur le support oxyde ZrO<sub>2</sub> pour élucider ses divers propriétés physicochimiques.

#### II. 1. 1. Structure et Morphologie de l'oxyde de Zirconium

Sur la figure (3.4), on montre le spectre obtenu de l'analyse structurale du ZrO<sub>2</sub> à l'aide de la diffraction des rayons X. Ce cliché de diffraction montre que l'oxyde de zirconium est bien cristallisé. Les deux pics les plus intenses sont issus des familles de plans ( $\bar{1}11$ ) et (111) aux angles  $2\theta$  : 28,15° et 31,44° respectivement. Le dépouillement de ce spectre à l'aide de la fiche N° 37-1484 de la banque de donnée ICDD, a montré que l'oxyde de zirconium est de structure monoclinique. Le traitement des données de ce spectre par le logiciel CHEKCELL [101] nous a permis d'identifier que le groupe d'espace auquel appartient cette structure monoclinique est le groupe P2<sub>1</sub>/C. L'affinement de structure par la méthode Rietvelt [102] nous a permis d'extraire les paramètres de la maille conventionnelle ( $a, b, c, \beta$ ) et ainsi que son volume V, dont les valeurs sont :

$$a = 5.146\text{Å}, b = 5.211\text{Å}, c = 5.314\text{Å}, \beta = 99.24^\circ, V = 140.66(\text{Å}^3)$$

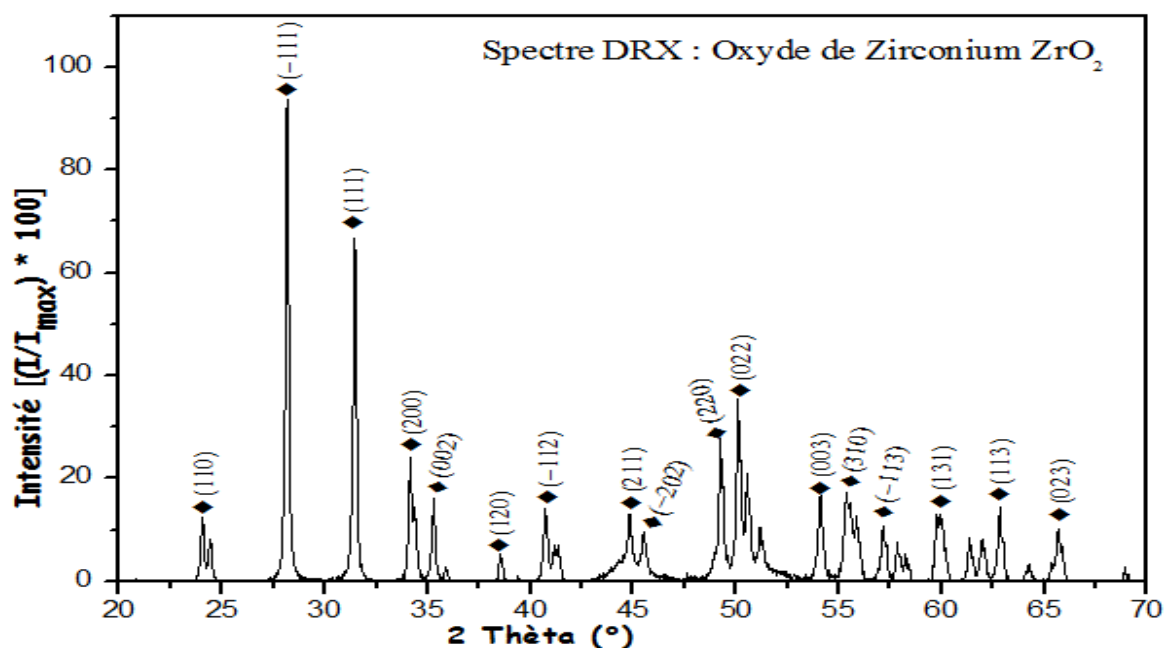
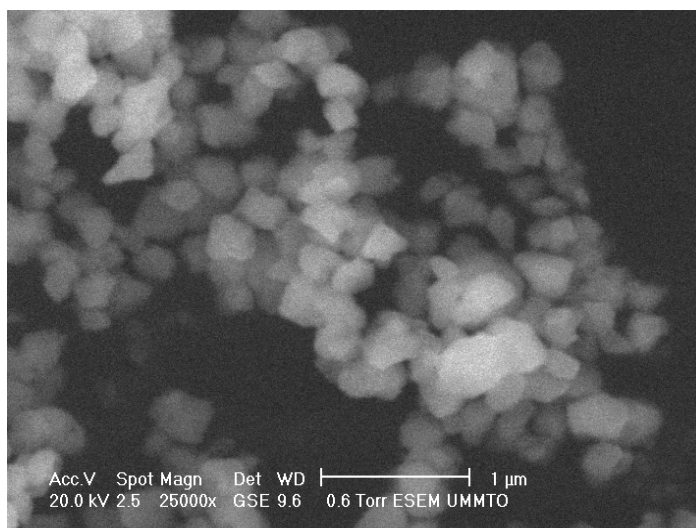


Figure (3. 4) : Spectre de diffraction X du support ZrO<sub>2</sub>





**Figure (3. 5) :** Micrographie MEB du support oxyde  $ZrO_2$

L'observation de l'image MEB montrée sur la figure (5), on remarque à première vue que notre support est constitué d'un ensemble de grains de tailles voisines de l'ordre  $\approx 200$  nm. Comme on peut distinguer sur ces grains, une certaine hétérogénéité de surface et donc une possibilité de volume poreux élevé. Cette porosité a un effet considérable sur la diffusion et l'adsorption du précurseur lors de l'étape d'imprégnation de nos échantillons.

### **II. 1. 2. Etude par DRX de l'effet de calcination sur le support $ZrO_2$**

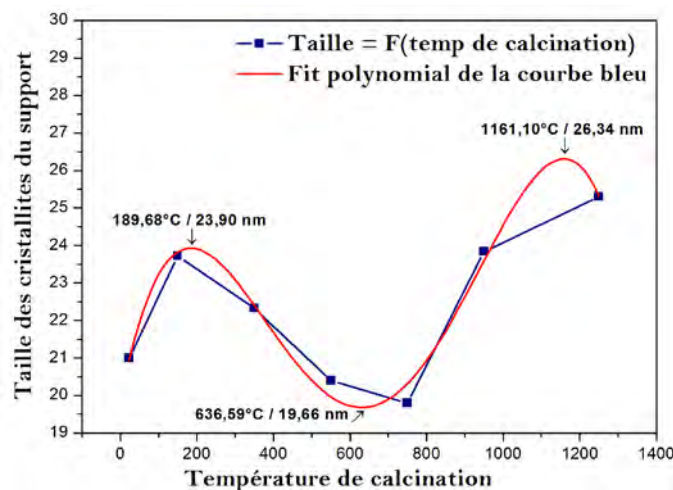
Pour une meilleure analyse structurale et morphologique des particules du support oxyde  $ZrO_2$ , nous avons entrepris cette étape par la calcination du support dans la gamme de température allant de  $[150^\circ C - 1250^\circ]$  avec un pas de  $200^\circ C$ . Puis nous avons analysé les échantillons calcinés par diffraction des rayons X. Sur la figure (3. 6) nous avons reporté les spectres DRX des échantillons : à température ambiante, et calcinés à 150, 350 et  $550^\circ C$ . Les spectres DRX des échantillons calcinés à 750, 950 et  $1250^\circ C$  ont été reportés sur la figure (3.7).

A partir des résultats de la diffraction des rayons X, nous avons utilisé l'utilitaire « Scherrer Calculator » incorporé dans le logiciel HighScore nécessaire à l'exploitation des résultats du diffractomètre Empréan, et ce pour chaque température de calcination nous avons calculé la taille des particules du support pour cinq directions cristallographiques perpendiculaires aux plans (hkl) mentionnés sur le tableau (3.1). L'utilitaire « Scherrer Calculator » utilise la largeur intégrale d'un pic au lieu de la largeur à mi-hauteur du pic et ce avec un facteur  $K = 1$ . Cette largeur intégrale n'est obtenue qu'après analyse de notre spectre DRX par le logiciel HighScore.

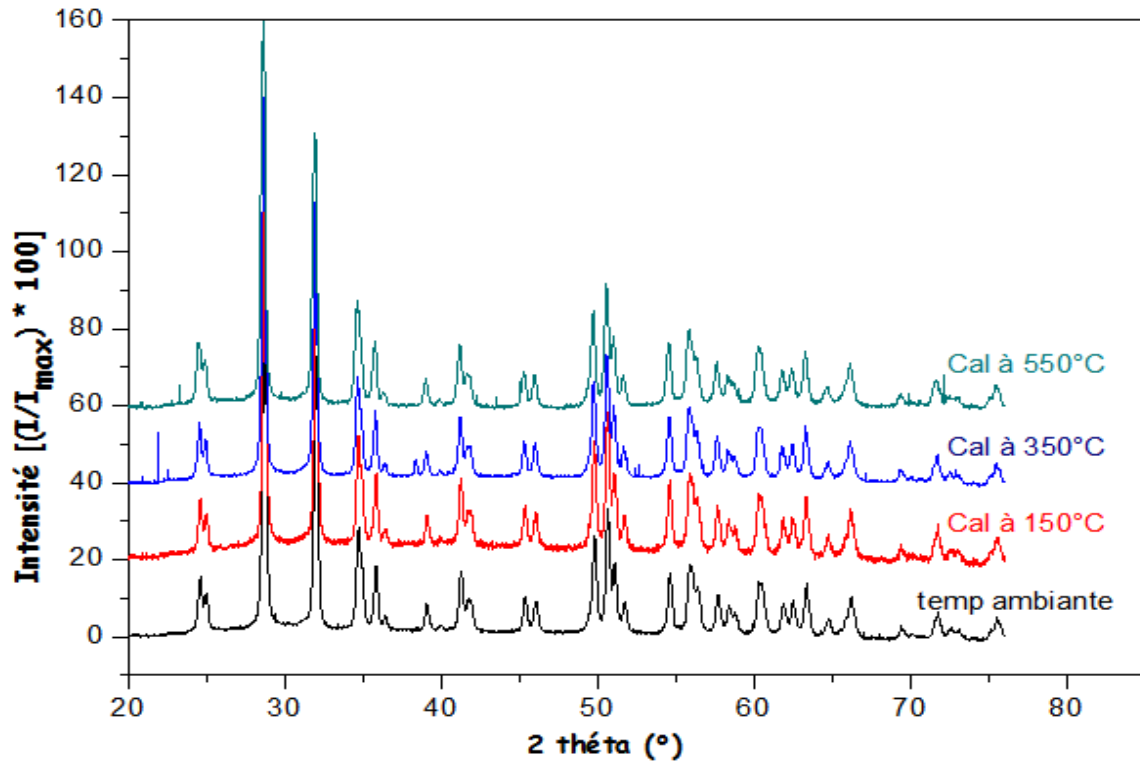
**Tableau (3.1) :** Taille des cristallites du support dans les directions cristallographiques perpendiculaires aux plans (hkl)

Taille des cristallites du support $ZrO_2$ (nm)							
Température de calcination (°C) Plans (hkl)	Température ambiante	150	350	550	750	950	1250
$(\bar{1}11)$	20,5	22,8	21,8	27,4	19,6	23,6	28,4
(111)	20,6	22,6	21,7	19,3	21,4	23,7	26,9
(200)	22,1	27,2	21,5	17,3	16,5	21,5	22,1
(220)	18,7	20,3	21,0	16,9	18,4	22,6	22,5
(022)	23,1	25,7	25,6	21,1	23,1	27,8	26,6
<b>Taille Moyenne (nm)</b>	<b>21</b>	<b>23,7</b>	<b>22,3</b>	<b>20,4</b>	<b>19,8</b>	<b>23,8</b>	<b>25,3</b>

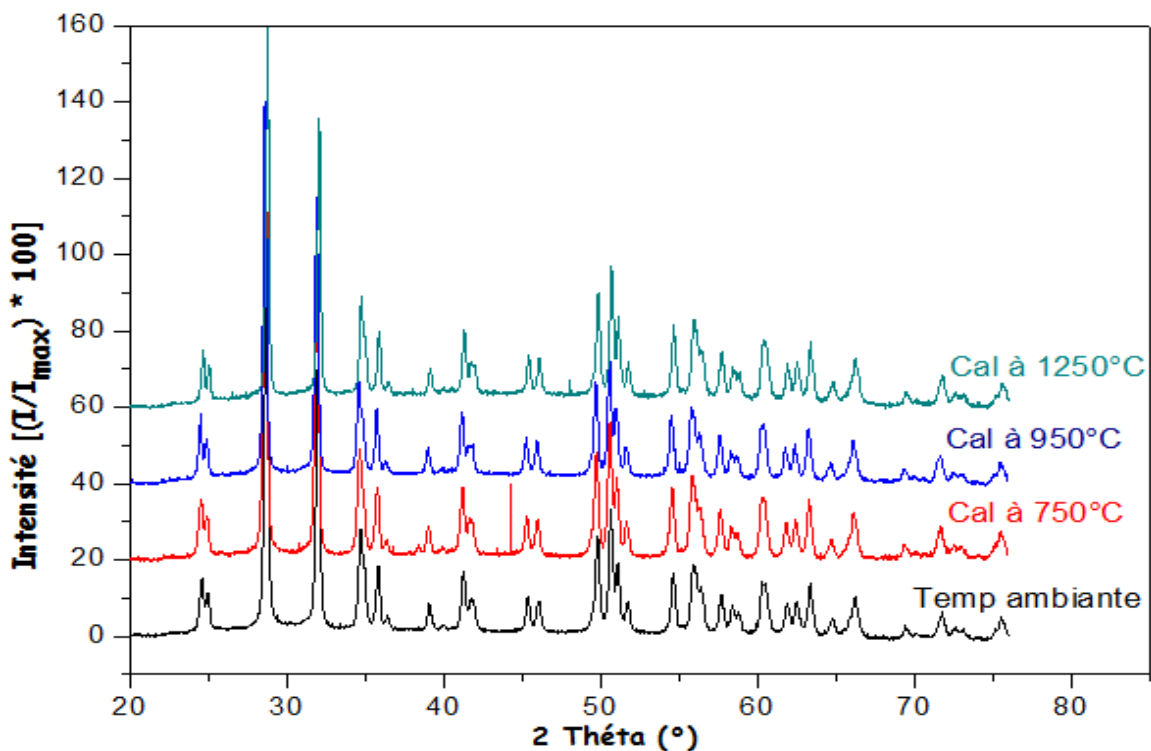
Il ressort du tableau (3.1), que le traitement de calcination du support joue un rôle important sur la taille des cristallites qui le constituent. On peut conclure que ces cristallites sont sous forme de polyèdre et les variations de leur taille s'effectue en grande proportion selon les deux directions perpendiculaires aux plans (hkl) :  $(\bar{1}11)$  et (022). D'une manière générale, on montre sur la figure (3.6) ce que donne le fit polynomial des données du tableau (3.1).



**Figure (3.6) :** Variation discrète (courbe bleue) et variation continue : fit polynomial (courbe rouge), des variations de la taille des cristallites du support en fonction de la température de calcination.



**Figure (3.7) :** Spectres de diffraction X du support ZrO<sub>2</sub> à température ambiante puis calciné à des températures de 150, 350 et 550°C.



**Figure (3.8) :** Spectres de diffraction X du support ZrO<sub>2</sub> à température ambiante puis calciné à des températures de 750, 950 et 1250°C.

## II. 2. Suivi de la cinétique d'imprégnation $\text{Ni}^{2+}/\text{ZrO}_2$

Le procédé radiolytique s'est révélé être une voie intéressante de synthèse de nanoparticules métalliques mono-dispersées et de taille contrôlée. En effet, le métal naissant formé sous rayonnement ionisant se trouve à l'état atomique initialement, permettant ainsi une grande homogénéité des centres de croissance et des tailles aussi petites que l'on veut. Dans le cas métaux supportés, le support permet de contrôler le phénomène naturel de coalescence. Sa nature et ses caractéristiques jouent un rôle déterminant sur les propriétés des nanoparticules formées.

La préparation des échantillons a été effectuée comme suit : Les ions de nickel sont adsorbés par imprégnation avec échange ionique sur l'oxyde de zirconium. Après l'étape d'imprégnation, les échantillons sont réduits par deux méthodes : réduction sous un courant d'hydrogène  $\text{H}_2$  et réduction par un procédé radiolytique (rayonnement ionisant).

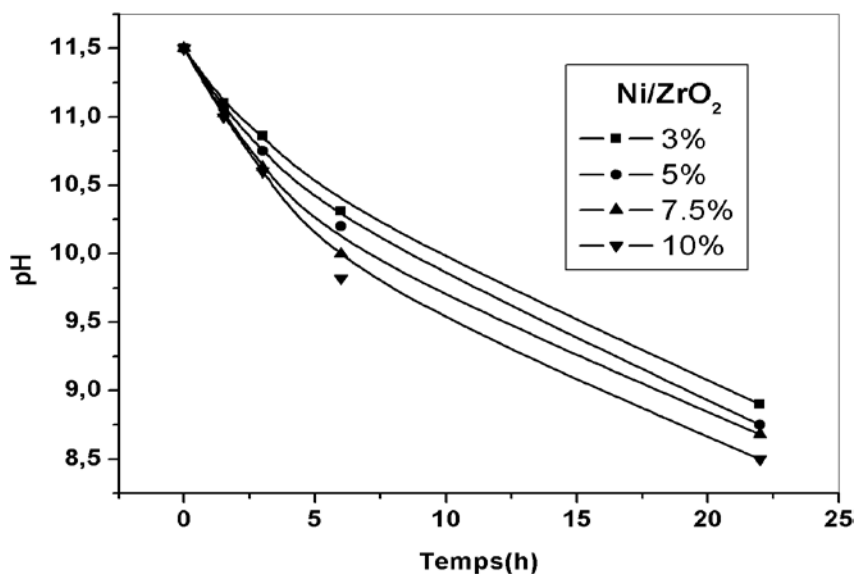
### II. 2. 1. Optimisation du pH

L'imprégnation du support oxyde  $\text{ZrO}_2$  par les ions  $\text{Ni}^{2+}$  issues du formiate de nickel en solution, impose la recherche d'un pH optimal favorable à la formation du complexe hexamine de nickel  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$  tout en évitant la formation de l'hydroxyde de nickel d'une part et d'autre part à l'accrochage de cet hexamine du nickel par le substrat  $\text{ZrO}_2$ . De cette étude d'optimisation du pH, nous avons conclu que ce pH optimal est de 11,5.

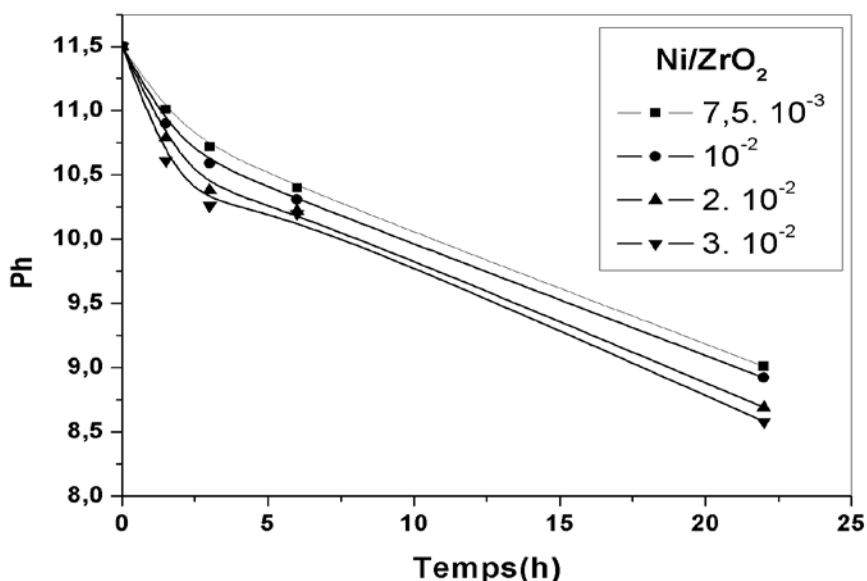
### II. 2. 2. Effet de charge et concentration sur le pH du liquide surnageant

La phase d'imprégnation du support par le précurseur métallique est une étape déterminante. Elle dépend de plusieurs facteurs dont le pH du milieu, la nature, la concentration et la charge du précurseur. Ces facteurs sont interdépendants et influent sur la dispersion, l'homogénéité et l'ancrage des particules sur le support. Dans le cadre de cette étude, Nous avons étudié l'influence de la charge et de la concentration lors de cette étape d'élaboration sur le pH du liquide surnageant.

Afin de bien connaître la cinétique d'imprégnation du substrat par le précurseur, nous avons reporté l'évolution du pH de la solution surnageante en fonction du temps (suivi pendant 22 heures) pour diverses charges initiales (Ni % poids) (Figure 3.9), et pour diverses concentrations en Ni (Figure 3.10).



**Figure (3.9) :** Variation du pH en fonction du temps d'adsorption du nickel à la surface de ZrO<sub>2</sub> pour diverses charges en nickel. Ni/oxyde = 3 ; 5 ; 7,5 et 10 % en poids, [Ni] =  $2 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>.



**Figure (3.10):** Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation pour diverses concentrations [Ni].  $[\text{Ni}]^{2+}/[\text{ZrO}_2] = 5\%$  poids

De ce suivi de la cinétique d'imprégnation, il en résulte que soit pour l'effet de charge ou bien pour l'effet de concentration en Ni, le pH diminue rapidement durant les premières heures d'imprégnation vu le grand nombre de sites de fixation possible pour l'héxamine de nickel sur le support oxyde ZrO<sub>2</sub>. En outre, la cinétique de fixation est ralentie à cause des problèmes de diffusion liés aux diamètres des pores en particulier et au volume poreux du support oxyde en général. Cette cinétique de fixation à travers la diffusion vers les sites internes peut être activée thermiquement en chauffant la solution entre 50 et 80°C.

Au cours de cette cinétique d'imprégnation, la diminution de pH correspond à la libération d'ions  $H^+$  ou  $NH_4^+$  suite à la fixation du complexe hexamine  $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$  selon l'une ou l'autre des deux réactions:



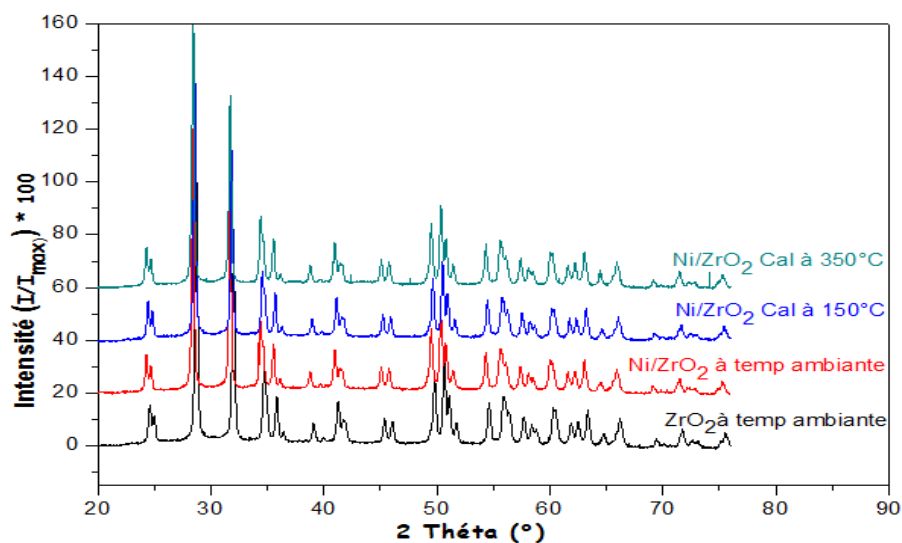
Dans les deux cas, la libération des cations au fur et à mesure qu'il y a fixation du précurseur, diminue le pH du milieu. Le mécanisme de greffage est le même sur les oxydes étudiés, il peut être résumé comme suit:

- Décomposition du complexe de nickel à la surface du support.
- Accrochage des ions  $Ni^{2+}$ .
- Dégagement d'ammoniaque.
- Libération d'ions  $H^+$ .

## II. 3. Etude structurale des nanocomposites Ni/ZrO<sub>2</sub>

### II. 3. 1. Effet de calcination sur les nanocomposites à 5% en nickel

Cette étude structurale des échantillons imprégnés, nous l'avons entamés avec les échantillons imprégnés avec une charge de 5% en Ni /Masse (ZrO<sub>2</sub>) et une concentration des ions  $[Ni] = 2 \cdot 10^{-2}$ . Sur les figures (3.11), (3.12), (3.13) et (3.14), nous avons rapportés les spectres de diffraction X de ces échantillons.



**Figure (3.11) :** Spectres de diffraction X du support et des échantillons Ni/ ZrO<sub>2</sub> à température ambiante (après imprégnation) puis calcinés à 150 et

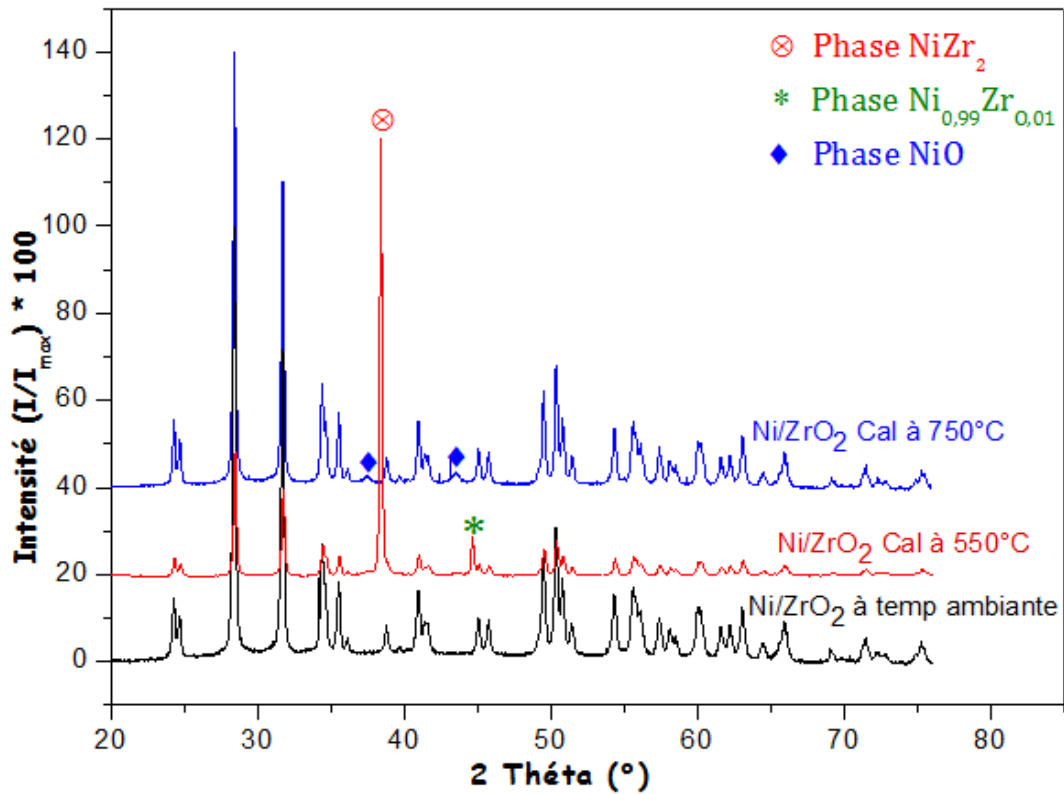


Figure (3.12) : Spectres de diffraction X des échantillons Ni/ ZrO<sub>2</sub> à température ambiante puis calcinés à des températures de 550 et 750°C.

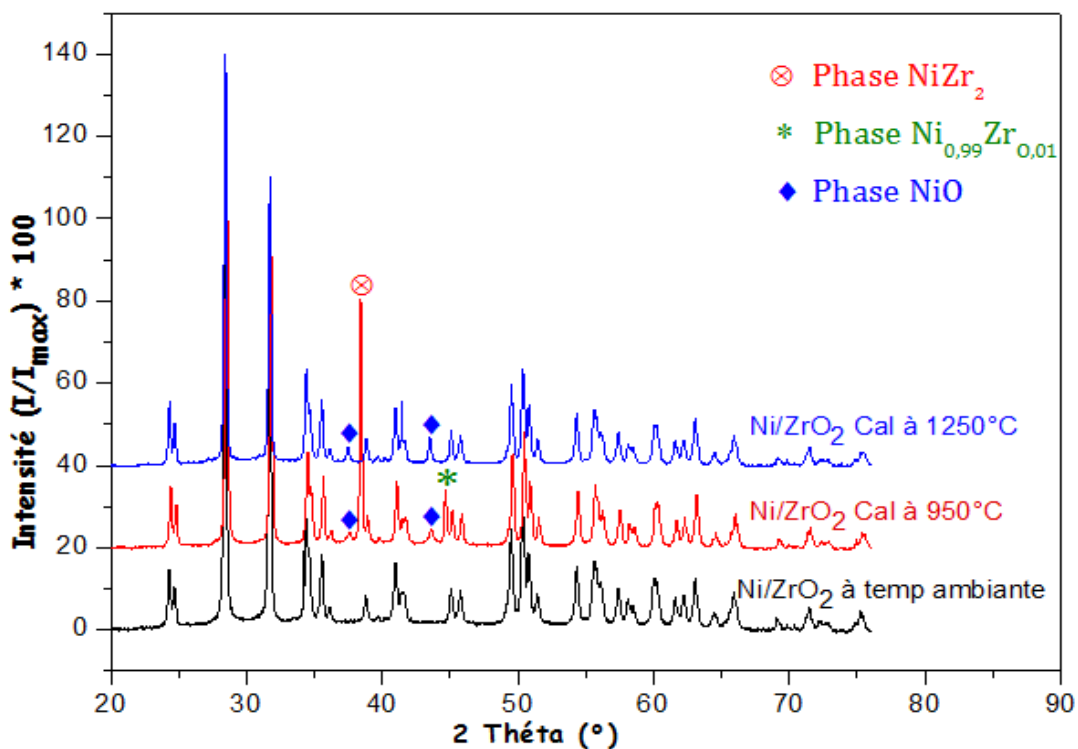
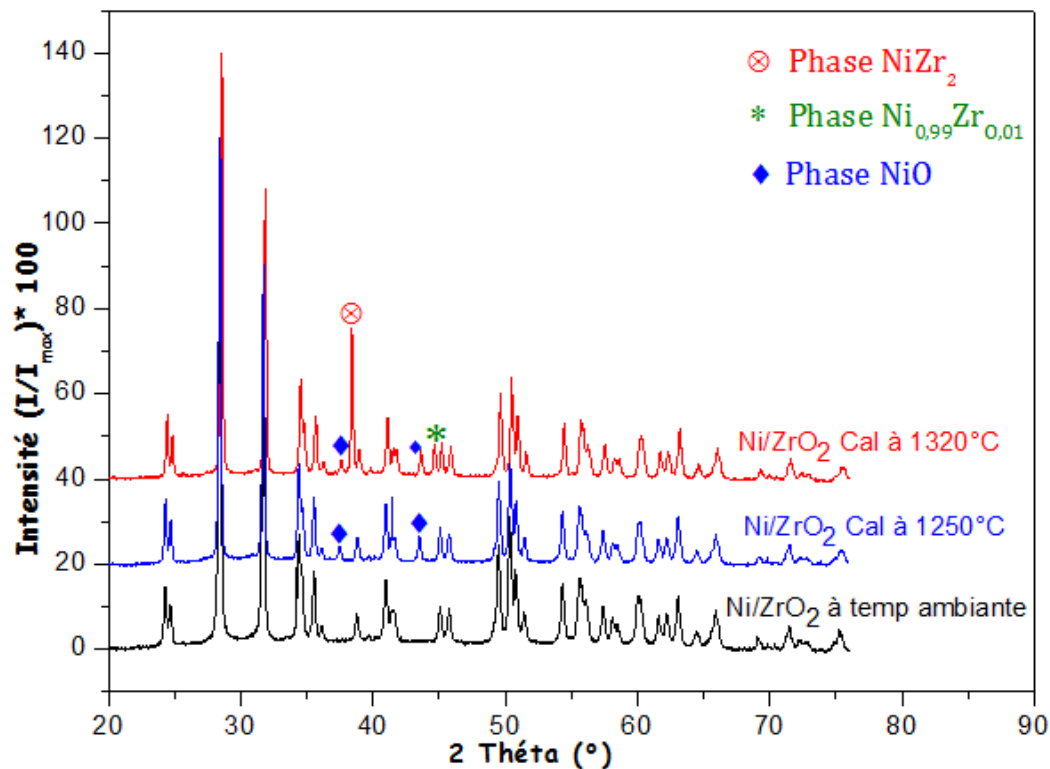


Figure (3.13) : Spectres de diffraction X des échantillons Ni/ ZrO<sub>2</sub> à température ambiante puis calcinés à des températures de : 950 et 1250°C.



**Figure (3.14) :** Spectres de diffraction X des échantillons Ni/ ZrO<sub>2</sub> à température ambiante puis calcinés à des températures de : 1250 et 1320°C.

Les résultats obtenus de l'analyse DRX des échantillons de charge 5% Ni et calcinés entre 150°C et 1320°C, avec un temps de calcination de 1H : 30 min pour chaque échantillon, ont été résumés sur le tableau (3.2).

Pour cette charge 5% Ni, les spectres DRX des échantillons imprégnés Ni/ZrO<sub>2</sub> à température ambiante et calcinés à 150°C et 350°C (figure 3.11) ne présentent aucun pic en plus de ceux appartenant au spectre du support oxyde ZrO<sub>2</sub>. Par contre, de nouvelles phases (NiZr<sub>2</sub>, Ni<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub>, NiO) ont été détectées à partir de 550°C jusqu'à 1320°C. La première phase qui est la plus intense, avec son pic situé à  $2\theta = 38.09^\circ$ , correspond à la phase NiZr<sub>2</sub> répertorié dans la banque ICDD avec le numéro de fiche PDF N°00-041-0898. Cette phase n'apparaît pas à 750°C et 1250°, mais elle réapparaît aux températures de calcination de 950°C et 1320°C avec des intensités plus faibles. La seconde phase qui apparaît, à l'angle  $2\theta = 44.35^\circ$ , et aux mêmes températures que la Phase NiZr<sub>2</sub> est la phase Ni<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub> d'intensité faible. C'est une phase qui a été identifiée la première fois par Suzuki et al. (1984) et classée dans la banque ICDD avec le numéro de fiche PDF N° 01-072- 2682. Ces deux phases intermétalliques NiZr<sub>2</sub> et Ni<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub> cristallisent dans le système cristallin cubique, Leur paramètre de maille est de 12.27 et 3.53 Å respectivement.



L'identification de deux phases intermétalliques mais pas une seule peut être liés à l'existence de deux régions qui diffèrent dans les proportions en atomes Ni et Zr à une même température de calcination. L'évolution de ces deux régions avec la température de calcination donne naissance à une troisième phase qui correspond à l'état divisé du nickel qui s'oxyde en NiO, et qui apparaît à 750°C sous forme de particules de tailles très faibles (8.9 - 9.8). Au fur et à mesure que la température de calcination augmente, la phase NiO est toujours présente et avec des tailles plus grande (36.4 nm à 1320°C). le dépouillement de ce spectre avec la fiche PDF N° 01-078-0423 de la banque ICDD montre que cette phase du nickel oxyde est de structure cubique, son paramètre de maille  $a = 4.179 \text{ \AA}$ , et elle appartient au même groupe d'espace Fm3m (225<sup>ème</sup> groupe d'espace) de la phase Ni<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub>.

**Tableau (3.2) :** Les Phases obtenues par caractérisation DRX des échantillons de charge 5% Ni/ZrO<sub>2</sub> imprégnés, calcinés aux températures indiquées.

Température de Calcination (°C)	Phases identifiées	Taille des cristallites (nm)
550	NiZr <sub>2</sub>	43,6
	Ni <sub>0.99</sub> Zr <sub>0.01</sub>	39,1
750	NiO	8,9 - 9,8
950	NiZr <sub>2</sub>	46,7
	Ni <sub>0.99</sub> Zr <sub>0.01</sub>	36,8
	NiO	13 – 13,7
1250	NiO	27,9 – 30,4
1320	NiZr <sub>2</sub>	45,3
	Ni <sub>0.99</sub> Zr <sub>0.01</sub>	38,9
	NiO	28,2 – 36,4

### II. 3. 2. Effet de calcination sur les nanocomposites à 7,5% en nickel

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de charge en nickel (7.5% de la masse du support  $ZrO_2$ ) et l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales des échantillons imprégnés Ni/ $ZrO_2$ .

Sur les figures (3.15) et (3.16), nous avons rapporté les spectres DRX du support  $ZrO_2$  comme référence et des échantillons Ni/ $ZrO_2$  calcinés entre 350°C et 1320°C avec un temps de calcination de 1H : 30 min pour chaque échantillon. Sur le tableau (3.3), nous avons résumé les résultats obtenus de cette analyse DRX.

Comme pour les échantillons à charge de 5% en Ni, les spectres DRX des échantillons imprégnés et calcinés jusqu'à la température de 350°C, ne présentent aucun pic en plus de ceux appartenant au support oxyde déjà identifié. Mais à partir de la température de calcination de 550°C, les propriétés structurales des échantillons à charge de 7.5% en Ni évoluent d'une manière différente par rapport à ceux des échantillons à charge de 5% en Ni. Quoique les mêmes phases ont été détectées pour les deux charges mais des décalages dans les températures de calcination où ils apparaissent et de leurs intensités sont très remarquables.

Le phénomène le plus marquant de cette effet de charge lors de la comparaison des spectres DRX à des températures de calcination équivalente, c'est l'apparition des phases intermétalliques ( $NiZr_2$  et  $Ni_{0.99}Zr_{0.01}$ ) sur un spectre DRX d'une charge et leur extinction totale sur le spectre équivalent de l'autre charge. Ces deux phases apparaissent à des températures de calcination de 550°C, 950°C et 1320° C pour les échantillons à charge de 5 % en Ni, et elles s'éteignent complètement aux mêmes températures pour les échantillons à charge de 7.5% en Ni. De plus, les phases intermétalliques atteignent leur maximum d'intensité directement après leur apparition à la température de calcination de 550°C pour les échantillons à charge de 5% en Ni. Par contre, ce n'est qu'à la température de calcination de 1250°C que ces phases atteignent leur maximum d'intensité pour les échantillons à charge de 7.5° en Ni.

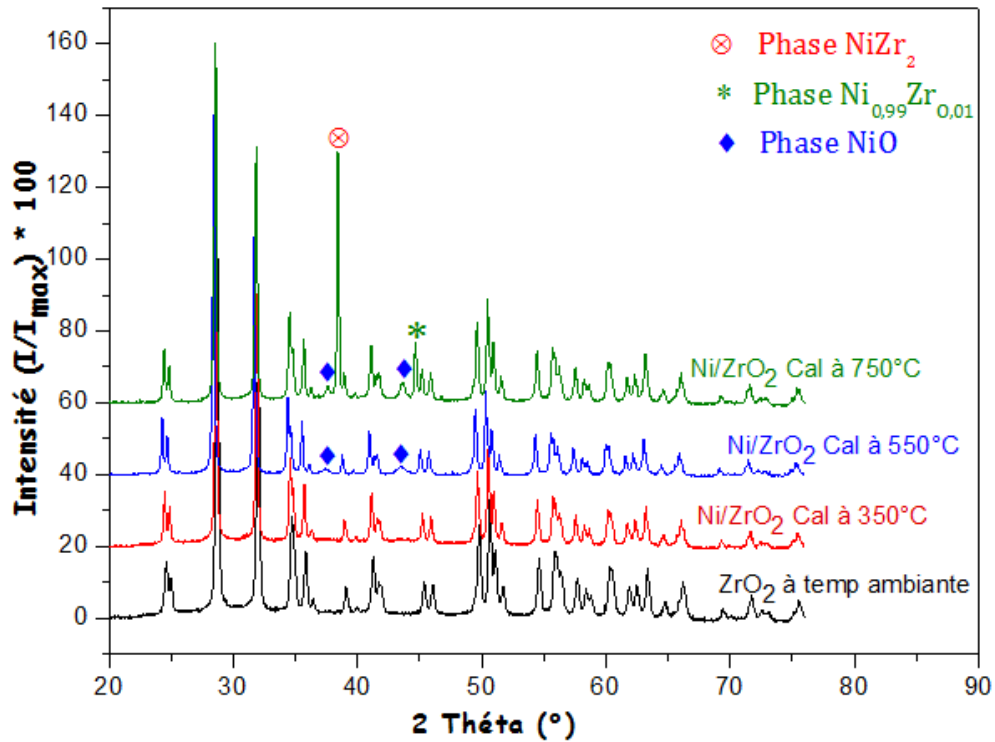


Figure (3.15) : Spectres de diffraction X du support  $ZrO_2$  et d'échantillons à charge de 7.5% Ni/ $ZrO_2$  calcinés à 350, 550 et 750°C.

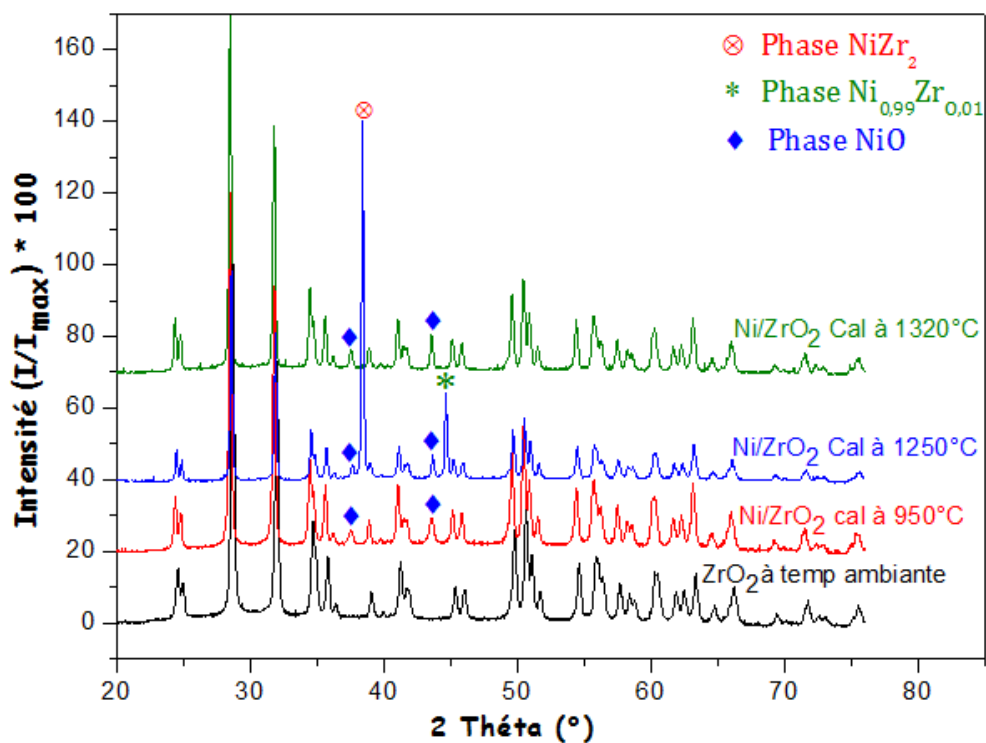


Figure (3.16) : Spectres de diffraction X du support  $ZrO_2$  et d'échantillons à charge de 7.5% Ni/ $ZrO_2$  calcinés à 950, 1250 et 1320°C.

**Tableau (3.3) :** Phases obtenues par caractérisation DRX des échantillons de charge 7.5% Ni/ZrO<sub>2</sub> imprégnés, calcinées aux températures indiquées.

Température de Calcination (°C)	Phases identifiées	Taille des cristallites (nm)
550	NiO	6,9 – 8,9
750	NiZr <sub>2</sub>	46,9
	Ni <sub>0,99</sub> Zr <sub>0,01</sub>	37,8
	NiO	10 – 11,6
950	NiO	14,2 – 16,2
1250	NiZr <sub>2</sub>	48,6
	Ni <sub>0,99</sub> Zr <sub>0,01</sub>	41,4
	NiO	32,5 – 38,8
1320	NiO	27,4 – 32,2

### II. 3. 3. Etude structurale des nanocomposites Ni/ZrO<sub>2</sub> (5%)

#### imprégnés réduits sous hydrogène

Après l'étape d'imprégnation du précurseur métallique sur le support oxyde ZrO<sub>2</sub>, chacun des échantillons, de charge 5% en Ni/ZrO<sub>2</sub> et calcinés à 350°C et 550°C, est réduit sous un courant d'hydrogène H<sub>2</sub> pendant 45 minutes à deux températures de réduction différente : 350°C et 500°C. Ensuite nous avons analysé par DRX les poudres des quatre échantillons obtenus. Les spectres obtenus de cette analyse structurale sont rapportés sur les figures (3.17) et (3.18).

L'analyse des spectre de la figure (3.17) montre que l'étape de réduction des échantillons sous un courant H<sub>2</sub> conduit à la réalisation d'un gain de température de 200°C dans la synthèse des phases intermétalliques (NiZr<sub>2</sub> et Ni<sub>0,99</sub>Zr<sub>0,01</sub>) et donc un gain d'énergie conséquent. De plus, l'intensité des pics de ces deux phases est d'autant plus grande que la température de réduction est plus basse (350°C). L'apparition de ces deux phases à cette température de calcination (350°C) ne peut être expliquée qu'avec le pouvoir réducteur du courant H<sub>2</sub> qui conduit à une forte réduction des ions de nickel qui sont dans un état très divisé. Contrairement à la méthode de réduction sous rayonnement  $\gamma$  qui conduit à la formation d'une seule phase intermétallique (section - B.2.6 - suivante) et donc une distribution homogène des espèces actives, la méthode de réduction sous un courant H<sub>2</sub> ne

permet pas d'avoir une mono-dispersion de l'espèce active que dans la limite de la phase intermétallique. L'analyse des spectres de la figure (3.18) montre que, lorsque la température de calcination est de 500°C, les ions du nickel réduits à 350°C se réoxydent facilement pour former à nouveau la phase NiO.

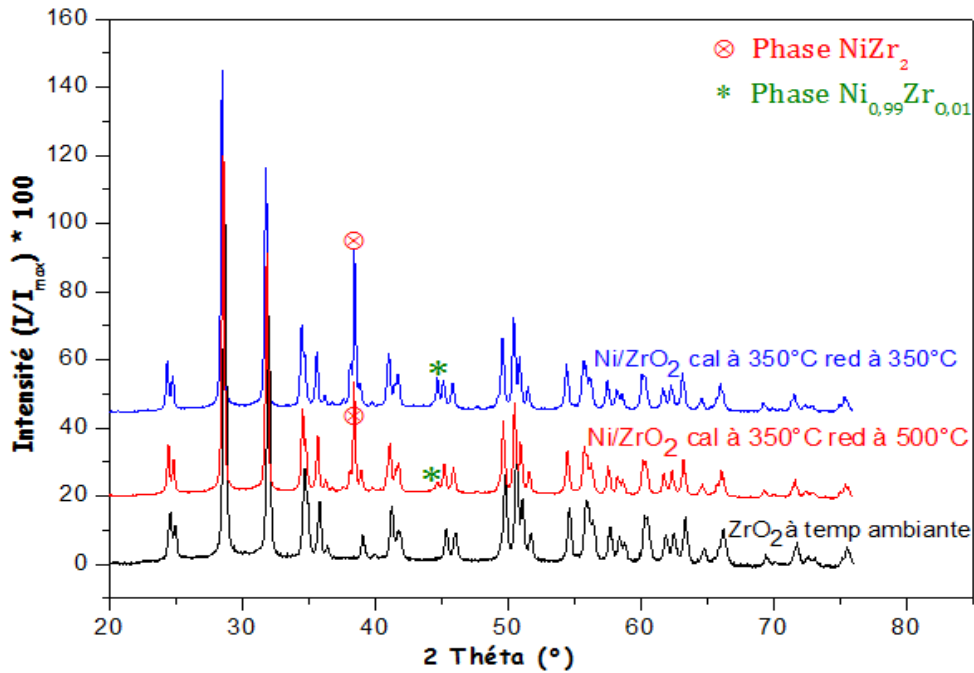


Figure (3.17) : Spectres de diffraction X du support  $ZrO_2$  et d'échantillons à charge de 5% Ni/ $ZrO_2$  calcinés et réduits sous hydrogène à 350 et 550°C

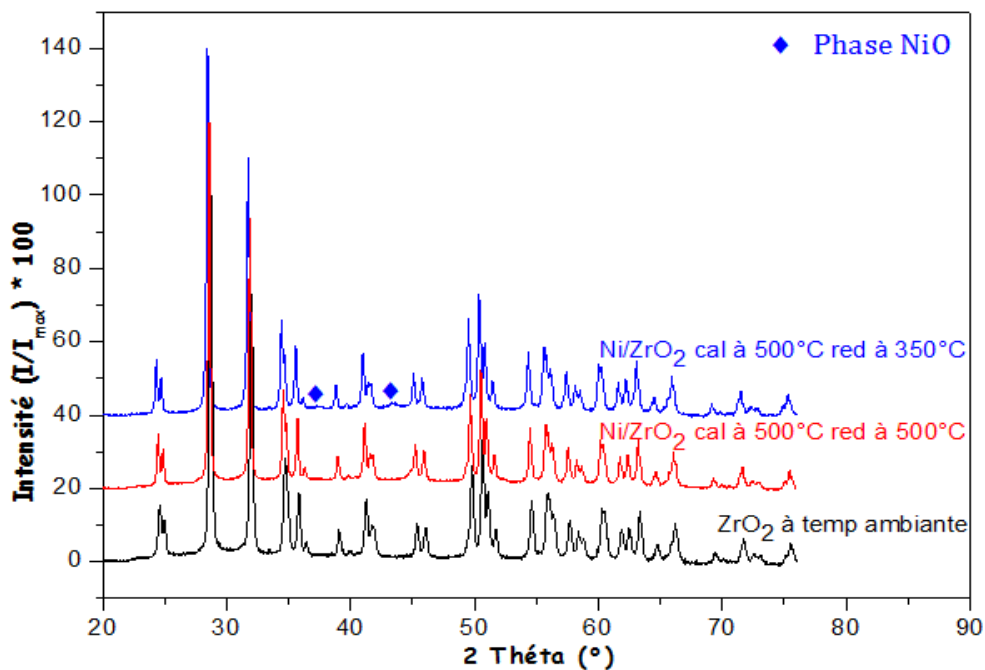
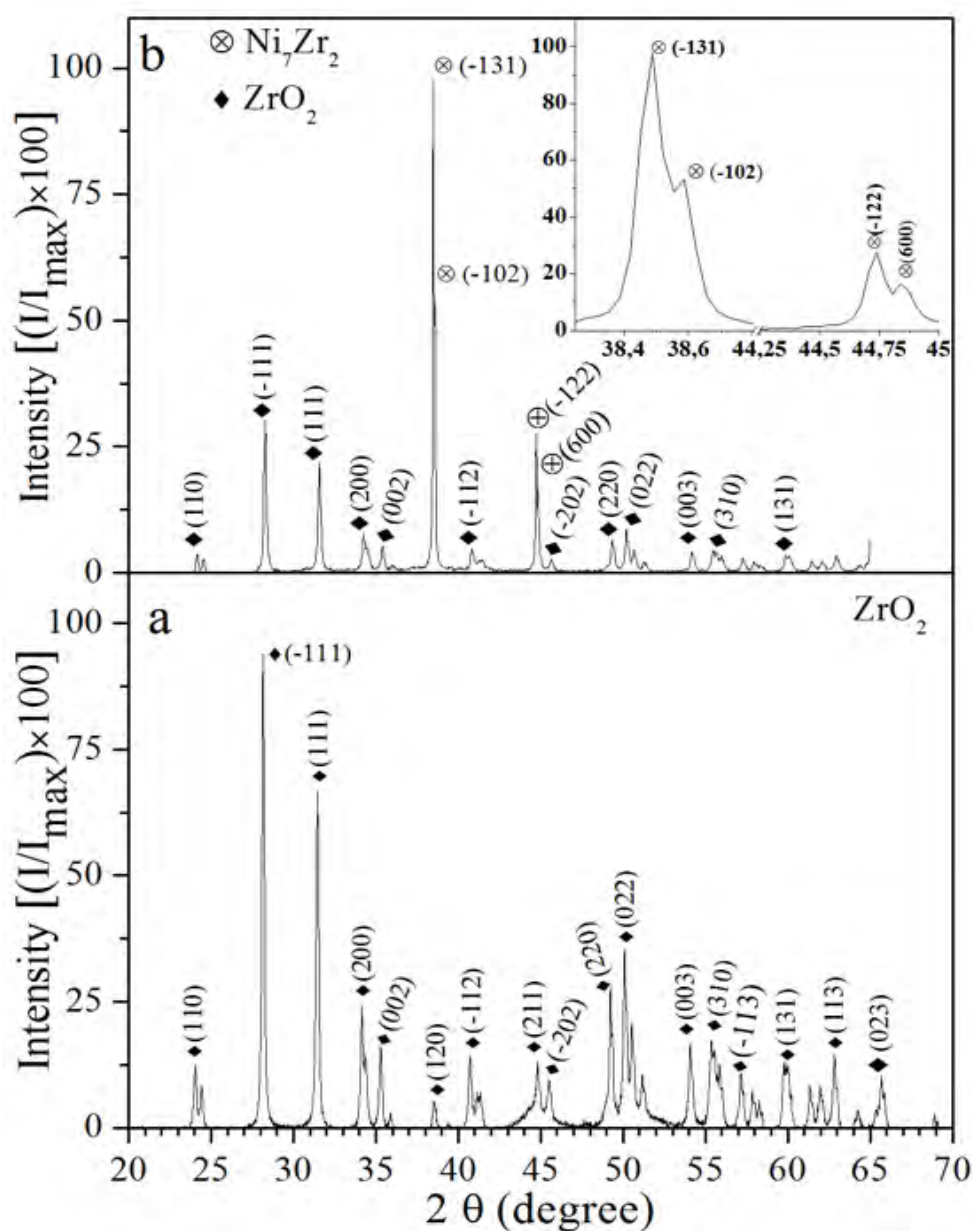


Figure (3.18) : Spectres de diffraction X du support  $ZrO_2$  et d'échantillons à charge de 5% Ni/ $ZrO_2$  calcinés et réduits sous hydrogène à 350 et 500°C.

## II. 3. 4. Etude structurale des nanocomposites Ni/ZrO<sub>2</sub> (5%)

### imprégnés réduits sous rayonnements $\gamma$

Lors de la préparation des échantillons, les ions de nickel sont adsorbés par imprégnation avec échange ionique sur l'oxyde de zirconium. Après l'étape d'imprégnation, les échantillons sont réduits par un procédé radiolytique ; irradiation avec un rayonnement ionisant  $\gamma$  (dose = 92 kGy, débit de dose = 5 kGy h<sup>-1</sup>), puis traités sous un courant H<sub>2</sub> à 250 °C pendant 30 min. Après cette étape de réduction, l'échantillon obtenu est caractérisé par diffraction des rayons X.



**Figure (3.19) :** Spectres de diffraction X de : (a) : support oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> seul. (b) : échantillon Ni/ZrO<sub>2</sub> imprégné et réduit sous rayonnement  $\gamma$ .

l'analyse du spectre DRX de la figure (3.19.b) montre l'existence de deux pics très intense aux angles  $2\theta = 38.38^\circ$  et  $2\theta = 44.57^\circ$  en plus de ceux du support oxyde  $ZrO_2$ . Les deux autres pics à mi-hauteur des deux nouveaux pics appartiennent à la raie  $k_\beta$  du même angle de diffraction  $2\theta$ . Le dépouillement de ce spectre, à l'aide des fiches PDF de la banque ICDD, montre que ces deux nouveaux pics appartiennent à la phase intermétallique  $Ni_7Zr_2$  qui est déjà répertoriée dans la banque ICDD sous le N° PDF-00-26-1291. C'est une phase de structure monoclinique, et appartenant au groupe d'espace  $A2/m$  (12) dont les paramètres de maille sont :  $a = 12.192\text{\AA}$ ,  $b = 8.225\text{\AA}$ ,  $c = 4.691\text{\AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 95.59^\circ$ .

La formation d'une seule phase intermétallique  $Ni_7Zr_2$  est le résultat d'une interaction forte entre le métal naissant mono-dispersé, issue de la réduction homogène des ions du nickel, et le support oxyde  $ZrO_2$ .

La synthèse que l'on peut tirer de ces analyses par DRX de nos échantillons, c'est que dans les conditions réelle de l'expérience, les processus physico-chimiques intervenant à divers stades d'élaboration ont conduit à la formation des phases intermétalliques (Ni-Zr) et du nickel oxyde  $NiO$ . Donc, il n'y a pas formation de complexes Ni-Zr-O comme l'ont prédit les calculs théoriques.

Une explication possible de ces résultats est lié au fait que les traitements de calcination et de réduction sous hydrogène conduisent toujours à la désorption d'eau qui est accompagnée par la formation de lacunes d'oxygènes ( $O_o \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_{\ddot{O}} + 2e^-$  avec  $O_o$  est l'oxygène dans son site,  $V_{\ddot{O}}$  c'est la lacune d'oxygène doublement ionisée,  $e^-$  c'est l'électron). Dans une autre hypothèse, le traitement par l'hydrogène favorise la formation des sites acide de Lewis  $Zr^{x+}$ .

### **III. Conclusion**

La première partie de ce chapitre nous l'avons consacrée à un rappel du procédé de synthèse de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. L'approche expérimentale de cette étude nous l'avons entamée avec une étude du support oxyde  $ZrO_2$ . En suite, nous avons examiné la cinétique d'imprégnation de nos échantillons et les facteurs influençant le processus de greffage des ions de nickel sur le support oxyde. Enfin, et c'est la majeure partie de ce chapitre, nous l'avons consacré à l'exposé et discussions des principaux résultats obtenus de la caractérisation de nos dépôts Ni/ $ZrO_2$ .



## **Chapitre 4**

*Etude théorique de l'interaction*

*Ni – mZrO<sub>2</sub>*

## I. Méthodologie

Les méthodes de modélisation numériques des matériaux ont connu un essor considérable ces deux dernières décennies. Ceci n'a été possible qu'avec l'amélioration considérable des performances de l'outil informatique d'une part, et au développement continu des méthodes ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) d'autre part. De nos jours, la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul quantique des propriétés structurales, électroniques et dynamique de la matière.

Beaucoup de groupes de recherche dans le domaine de la simulation ont développé des codes informatiques implémentant les approches de modélisation basées sur la DFT. Parmi les plus utilisés, on peut citer les codes *ABINIT* (Belgique), *VASP* et *WIEN2k* de l'université de Vienne (Autriche), *FHIMD* (Allemagne), *CASTEP* inclus dans *Materials Studio* (U.K), *SIESTA* (Espagne) et les codes *CRYSTAL*, *PWSCF* et *QUANTUM ESPRESSO* (Italie).

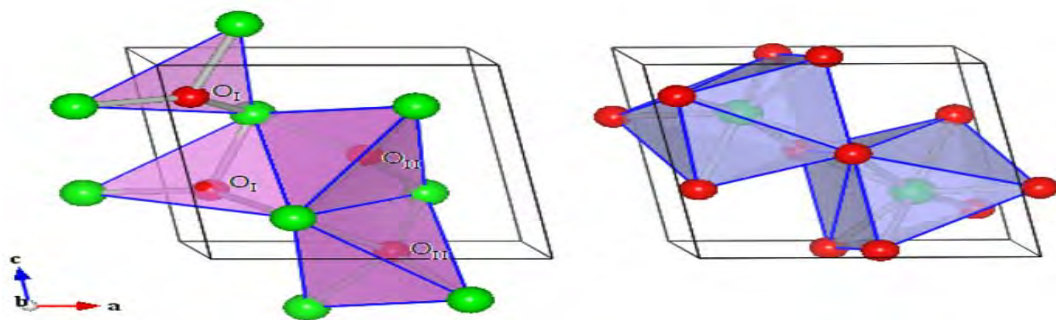
Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le code VASP (Vienne Ab initio Simulation Package) développé à l'institut de physique théorique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner [89-93]. Ce programme utilise une formulation de la fonctionnelle de densité. L'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) de Perdew et Wang (PW91) [76] a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange-corrélation. Les électrons de coeur ont été représentés par les pseudopotentiels PAW « Projector Augmented-Wave » [103, 88] tandis que les fonctions d'onde des électrons de valence ont été développées dans une base d'ondes planes en prenant une énergie de coupure,  $E_{\text{cutoff}}$ , de 400 eV. Des grilles de points k de tailles  $(4 \times 4 \times 4)$  et  $(4 \times 4 \times 1)$  ont été utilisées respectivement pour échantillonner la zone de Brillouin dans la maille conventionnelle du Bulk et des surfaces de  $\text{ZrO}_2$ . Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack a été utilisée [85].

## II. Résultats

### II. 1. Le Cristal

L'oxyde de zirconium massif peut adopter, selon les conditions de température et de pression, plusieurs arrangements cristallins comme le montre la figure (1.6). Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à la structure monoclinique de symétrie  $C_{2h}^5$  de la zircone (dite

baddeleyite), dont le groupe d'espace est  $P2_1/c$ , et qui est stable au-dessous de  $1180^\circ\text{C}$ . Les coordonnées des quatre positions équivalentes aux trois atomes constituant la maille élémentaires (un atome Zr et deux atomes d'oxygène) pour cet arrangement cristallin (réseau directe) en notation de Wyckoff [104] sont :  $\pm(x, y, z)$  et  $\pm(-x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z)$ . Dans cette phase monoclinique, il existe deux types d'atomes d'oxygène  $O_I$  et  $O_{II}$ , comme le montre la figure (4.1). Les atomes  $O_I$  sont trois fois coordonnés (tri-coordonnés) tandis que les oxygènes  $O_{II}$  sont quatre fois coordonnés (tetra-coordonnés). Pour les deux atomes Zr de cette maille conventionnelle monoclinique, ils sont hepta-coordonnés (sept fois coordonnés).



**Figure (4.1)** : coordination des atomes Zr (vert) et des atomes  $O_I$  et  $O_{II}$  (rouge) de la Structure Monoclinique du Zirconium

## II. 1. 1. Optimisation du maillage en points K

Pour une meilleure description de la zone de Brillouin, la première étape de cette étude consiste à optimiser le maillage en points K en étudiant la convergence énergétique du bulk  $m\text{ZrO}_2$  selon le nombre de points K. Sur le tableau (4.1) on donne les résultats de cette optimisation.

Les résultats du tableau ci-dessous montrent que les valeurs de convergence en énergie ( $-114.396$  eV et  $-114.401$ eV) correspondent aux jeux de k-Points ( $4 \times 4 \times 4$ ) et ( $11 \times 11 \times 11$ ) ce qui est en total accord avec d'autres travaux cités dans la littérature [37, 105, 106]. De plus, cette convergence en énergie pour ces deux jeux de points K est consolidée par les plus bas volumes des mailles correspondantes ( $140.811$  et  $140.822 \text{ \AA}^3$ ). Par la suite, le maillage en points K de ( $4 \times 4 \times 4$ ) à été utilisé dans tous les calculs du bulk  $m\text{ZrO}_2$ .

**Tableau (4.1)** : Energie de la maille du  $mZrO_2$  pour différents jeux de points K

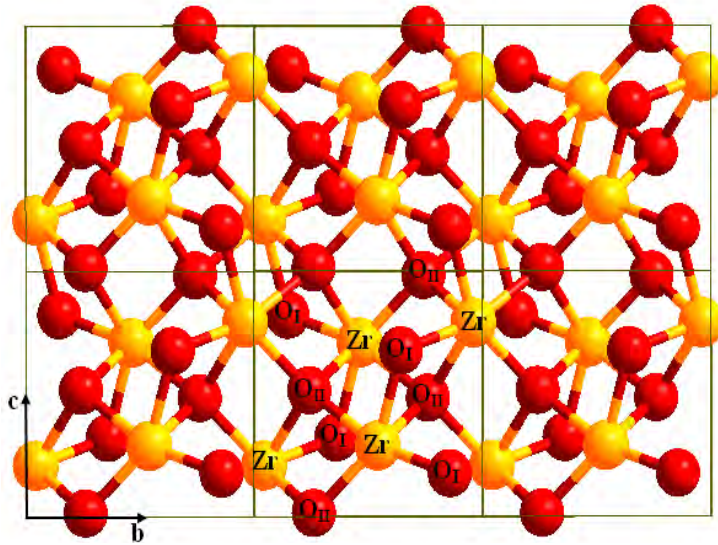
<b>Paramètres K - points</b>	<b>Energie du Bulk (eV)</b>	<b>Volume Maille (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>
(2×2×2)	-114.441	140.046
(3×3×3)	-114.400	140.900
(4×4×4)	<b>-114.396</b>	<b>140.811</b>
(5×5×5)	-114.400	140.817
(6×6×6)	-114.405	140.843
(7×7×7)	-114.421	140.690
(8×8×8)	-114.403	140.831
(9×9×9)	-114.402	140.829
(10×10×10)	-114.402	140.828
(11×11×11)	<b>-114.401</b>	<b>140.822</b>
(12×12×12)	-114.402	140.827
(13×13×13)	-114.402	140.829

## II. 1. 2. Optimisation de la structure

Après avoir optimisé la grille de points K pour l'intégration dans la zone de Brillouin, la structure monoclinique du  $ZrO_2$  a été optimisée par un calcul DFT-GGA + PAW comme implémenté dans le code VASP. Cette optimisation donne des paramètres de maille qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques publiés dans la littérature (Tableau 4.2). L'énergie totale du bulk optimisé (figure 4.2) est de : **-114.38 eV**.

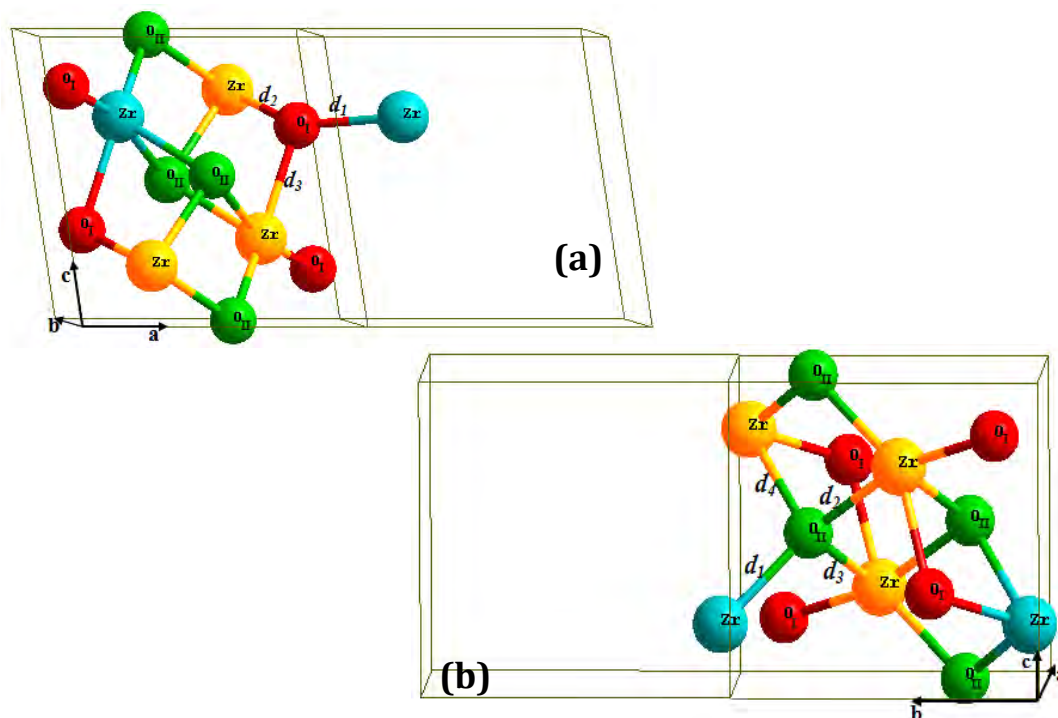
**Tableau (4.2)**: Comparaison des paramètres de la maille du système monoclinique  $mZrO_2$ .

Paramètres de maille	Ce travail		Autres travaux				
	Calculés	Mesurés	Calculés			Mesurés	DRX
	GGA	DRX	PBE [107]	LDA [108]	GGA [109]	[110]	[111]
a (Å)	5.119	5.146	5.184	5.102	5.192	5.145	5.147
b (Å)	5.253	5.211	5.274	5.181	5.254	5.208	5.212
c (Å)	5.257	5.314	5.358	5.264	5.358	5.311	5.312
$\beta$ (°)	98.84	99.24	99.30	99.65	99.23	99.23	99.22



**Figure (4.2).** Le cristal massif du système monoclinique  $ZrO_2$

Dans ce qui suit, et comme les 12 atomes de la maille conventionnelle  $mZrO_2$  ont été relaxés pour pouvoir optimiser les paramètres de maille de cette structure cristalline, il est nécessaire d'effectuer une analyse des positions atomiques à travers les longueurs et angles des liaisons entre les oxygènes ( $O_I$  et  $O_{II}$ ) et les atomes Zr. Le tableau (4.3) englobe tous les résultats de cette analyse ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux cités dans la littérature.



**Figure (4.3) :** longueurs des liaisons des oxygènes : **(a)**  $O_I$  (rouge), **(b)**  $O_{II}$  (vert).

Les atomes Zr (bleu) sont deux atomes équivalents par translation du réseau.

**Tableau (4.3):** Comparaison des angles  $\theta(^{\circ})$  et longueurs  $d(\text{Å})$  des liaisons O – Zr du bulk mZrO<sub>2</sub> optimisé.

Paramètres		Ce travail	Autres travaux	
			[105]	[109]
$O_I - Zr$	$d_1$	2.058	2.035	2.051
	$d_2$	2.077	2.051	2.057
	$d_3$	2.189	2.144	2.151
	$\theta_{12}$	144.5	138.6	-
	$\theta_{13}$	106.9	106.3	-
	$\theta_{23}$	103.9	105.0	-
$O_{II} - Zr$	$d_1$	2.146	2.138	2.163
	$d_2$	2.222	2.229	2.220
	$d_3$	2.198	2.153	2.189
	$d_4$	2.233	2.233	2.285
	$\theta_{12}$	107.6	108.6	-
	$\theta_{13}$	105.6	106.0	-
	$\theta_{14}$	134.3	133.0	-
	$\theta_{23}$	101.9	102.0	-
	$\theta_{24}$	101.4	100.6	-
	$\theta_{34}$	101.8	103.6	-

Il en ressort du tableau ci-dessus qu'à l'état d'équilibre du système mZrO<sub>2</sub>, en atteignant son énergie minimum, que pour les trois coordinations ( $O_I - Zr$ ) de la figure (4.3-a), les longueurs des liaisons ( $d_i$ ) et les angles ( $\theta_{ij}$ ) se situent respectivement dans les intervalles (2.058 – 2.189 Å) et (103.9° - 144.5°). Pour les quatre coordinations ( $O_{II} - Zr$ ) montrées sur la figure (4.3-b), les distances ( $d_i$ ) sont comprises entre (2.146 - 2.233 Å) et les angles ( $\theta_{ij}$ ) se situent entre (101.4° - 107.6°).

Ces résultats montrent que les oxygènes  $O_I$  sont liés aux trois atomes plus proches voisins Zr dans une configuration presque plane comme le montre la figure (4.3-a) où la somme des angles ( $\theta_{12}$ ,  $\theta_{13}$ ,  $\theta_{23}$ ) est de 355°. Cette dernière valeur est meilleure que celle obtenue par Zhao et al. [37] qui est de 350°. Par contre les oxygènes  $O_{II}$  forment un tétraèdre distordu (figure 4.3-b) avec les quatre atomes Zr plus proches voisins. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux publiés dans la littérature [37, 110].

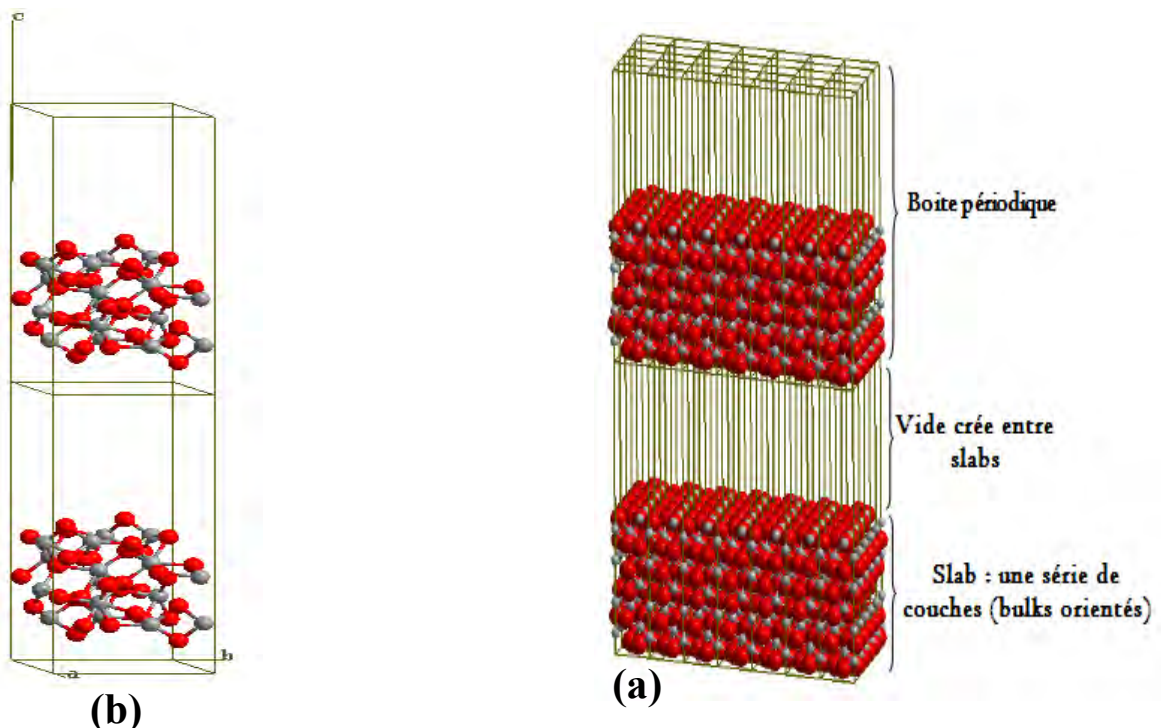
## II. 2. Les Surfaces

### II. 2. 1. Construction des surfaces

VASP permet de simuler des systèmes périodiques par translation d'une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace. La géométrie de la cellule ainsi que la position des atomes sont définies par l'utilisateur.

En trois dimensions, nous utilisons le terme bulk pour désigner le cristal massif infini. En deux dimensions, les multicouches permettent l'étude de la surface dans le vide ou en présence d'autres phases. Le vide créé entre les séries de couches atomiques est assez grand pour éviter l'interaction entre les deux séries consécutives de couches (Figure 4.4). Chaque série de couches, appelée slab en anglais, permet de décrire une surface.

Le slab est construit à partir du bulk à l'aide de logiciels comme Materials Studio. Cette opération consiste à construire une nouvelle cellule à l'intérieur de la maille du bulk. La base de cette cellule est orientée selon la direction cristallographique de la surface que l'on cherche à construire. Sa hauteur varie selon l'épaisseur du slab désirée.



**Figure (4.4) :** Construction de surfaces ; (a) : Modèle d'une surface par reproduction d'une boîte périodique. (b) : vue de face de la surface  $(\bar{1}01)$  réelle du système  $mZrO_2$  avec un vide de  $10 \text{ \AA}$  entre slabs.

## II. 2. 2. Optimisation des surfaces

Les surfaces sont représentées par des multicouches (slab) séparées par un vide qui est de  $10 \text{ \AA}$ . Ce vide sert à prévenir toute interaction entre slabs adjacents. Une face correspond à la surface étudiée et les atomes proches de cette surface sont optimisés, le reste est fixé aux positions du cristal massif déterminées ci-dessus. Le slab est répétée périodiquement à trois dimensions.

Les travaux publiés dans la littérature [36, 107] montrent que les surfaces  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$  sont les surfaces de bas indices les plus stables pour le système monoclinique  $\text{ZrO}_2$ . Les dimensions de l'unité cellulaire  $(1 \times 1)$  de la surface  $(\bar{1}11)$  sont  $7.446 \times 6.793 \text{ \AA}^2$ . Ainsi, le slab de cette surface est constitué de quatre couches et chaque couche est constituée de quatre unités élémentaires  $\text{ZrO}_2$ , au total 48 atomes (16 atomes de la zircone et 32 atomes d'oxygène).

Pour la surface  $(\bar{1}01)$ , l'unité cellulaire  $C(2 \times 2)$  a été choisie dans le but de maintenir le nombre d'atomes Zr à quatre et avoir ainsi une couverture comparable sous adsorption pour les deux surfaces. Les dimensions de l'unité cellulaire sont :  $8.618 \times 8.340 \text{ \AA}^2$ . Le slab de cette surface est constitué de quatre couche et que chaque couche est constituée de quatre unités élémentaires  $\text{ZrO}_2$ , au total 48 atomes.

**Tableau (4.4):** Résultats de l'optimisation des surfaces du système monoclinique  $m\text{ZrO}_2$ .

Surface	Energie de surface ( $\text{J/m}^2$ )	Paramètres de maille		Aire de la face du slab : A ( $\text{\AA}^2$ )	Volume du Slab ( $\text{\AA}^3$ )
		a, b, c ( $\text{\AA}$ )	$\alpha, \beta, \gamma$ ( $^\circ$ )		
$(\bar{1}01)$	1.548	a = 8.62 b = 8.62 c = 20.00	$\alpha = 90.00$ $\beta = 90.00$ $\gamma = 75.40$	71,86	1437.37
$(\bar{1}11)$	1.224	a = 7.45 b = 6.79 c = 25.11	$\alpha = 73.19$ $\beta = 100.29$ $\gamma = 116.61$	45.23	1085.54



L'optimisation de ces deux surfaces (Figure 4.5) par un calcul (DFT-GGA), donne des énergies de surface de l'ordre de 1.224 et 1.548 J/m<sup>2</sup>, par unité de ZrO<sub>2</sub>, pour  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$  respectivement. Sur le tableau (4.4) ont été récapitulés les résultats de l'optimisation de ces deux surfaces. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [36, 107]. Sur la figure (4.5), sont montrées les couches hautes, les secondes couches et les vues de cotés pour chacune des surfaces. Les atomes Zr et O sont coloriés en gris clair et rouge respectivement.

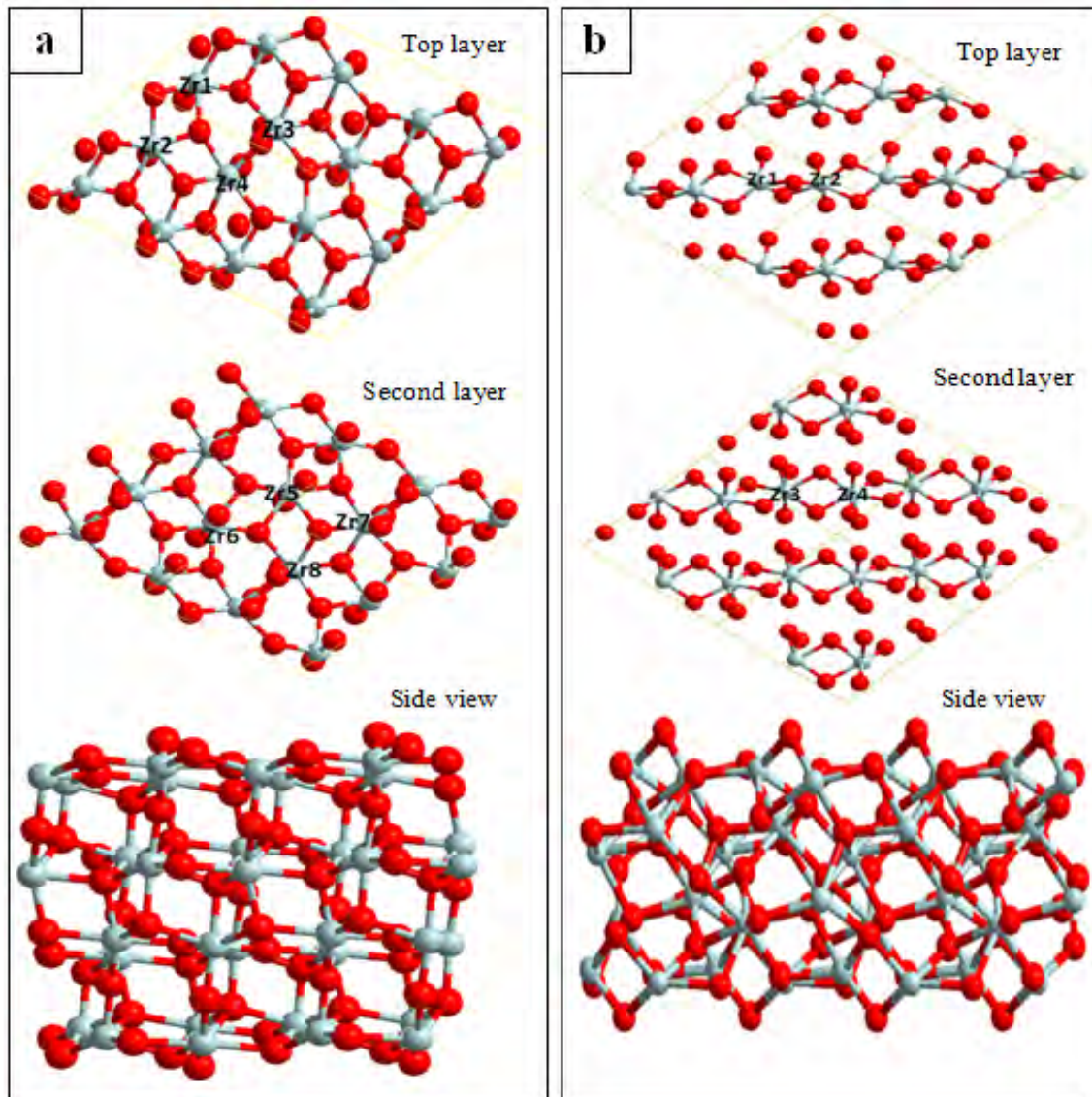
Le calcul des énergies des surfaces a été effectué par la formule suivante :

$$E_{surf} = \frac{(E_{slab} - nE_{bulk})}{2A} \quad (1)$$

Avec  $E_{slab}$  est l'énergie du slab optimisé,  $n$  est le nombre de bulks utilisés pour la construction du slab ( $n = 4$  dans cette étude).  $A$  est l'aire de la face du slab pour chaque surface. La division par 2 est nécessaire parce que chaque slab possède deux faces.

La surface relaxée  $(\bar{1}11)$  contient quatre atomes Zr non équivalents dans chaque couche. (Zr<sub>1</sub> à Zr<sub>4</sub> se trouvent dans la première couche, et de Zr<sub>5</sub> à Zr<sub>8</sub> sont au niveau de la seconde couche). Les atomes Zr<sub>1</sub>, Zr<sub>3</sub> et Zr<sub>4</sub> de la première couche sont six fois coordonnés, alors que Zr<sub>2</sub> est 7 fois coordonnés (figure 4.5.a). Sept atomes d'oxygène de cette surface possèdent trois liaisons et se situent dans un environnement plan comme dans le bulk. L'atome O<sub>1</sub> qui reste possède deux liaisons et dirigé vers l'extérieur de la surface.

Pour la surface  $(\bar{1}01)$ , deux atomes Zr non équivalents et notés Zr<sub>1</sub> et Zr<sub>2</sub> sont distingués. L'atome Zr<sub>1</sub> est 5 fois coordonné alors que Zr<sub>2</sub> est 6 fois coordonné (figure 4.5.b). Les atomes Zr de la seconde couche, qui sont dans les rainures de la surface, possèdent 7 liaisons. Pour les atomes d'oxygènes, O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> sont 2 fois coordonnés et pointent vers l'extérieur de la surface. Le reste des atomes d'oxygène (O<sub>3</sub> à O<sub>8</sub>) sont 3 fois coordonnés, quatre d'entre eux se trouvent dans le plan de surface, tandis que les deux autres sont déplacés vers l'intérieur, loin de la surface.



**Figure (4.5) :** (a) Slab relaxé de la surface  $(\bar{1}11)$  et (b) Slab relaxé de la surface  $(\bar{1}01)$ .

### II. 3. Etude de l'interaction Ni -mZrO<sub>2</sub>

Après avoir optimisé les paramètres de maille (bulk) de l'oxyde de zirconium ainsi que ses surfaces les plus stables, des calculs DFT-GGA ont été effectués pour l'étude de la diffusion du nickel atomique dans le système mZrO<sub>2</sub>. Pour cela, l'adsorption et l'insertion du nickel dans le bulk et surfaces de cette oxyde ont été étudiés. L'étude par des calculs ab-initio de cette interaction Ni-mZrO<sub>2</sub> vise à déterminer les configurations les plus favorables à la formation des alliages Ni-Zr et aussi une confrontation avec les résultats expérimentaux trouvés dans le cadre de ce travail de thèse.

On note que tous les calculs test effectués, lors de l'insertion ou de l'adsorption du nickel ont montré que la prise en compte du spin électronique n'a pas d'influence sur le résultat final. C'est ainsi que tous les calculs DFT-GGA, de cette étude, ont été effectués sans polarisation de spin.

Le calcul des énergies d'insertion et d'adsorption des atomes de nickel dans/sur  $ZrO_2$  nécessite la connaissance de l'énergie de référence du nickel dans son état fondamental. Les résultats expérimentaux ont montré que les valeurs énergétiques des deux configurations ( $d^8s^2$ ) et ( $d^9s^1$ ) du nickel sont très proches [112]. Cette différence d'énergie est estimée à (0.01eV) par un calcul DFT-GGA, et elle est de (-0.025eV) en expérience. Quoique, la configuration  $d^9s^1$  est désignée comme étant la plus stable que  $d^8s^2$  [113]. Par conséquent, l'énergie de référence de cet état triplet  $E_{Ni}(d^9s^1) = -0.52 eV$  [114] a été utilisée dans le cadre de ce travail.

Pour le calcul de l'énergie d'adsorption  $E_{ads/Ni}$ , la formule utilisée est comme suit :

$$E_{ads/Ni} = E_{Ni/ZrO_2} - (E_{Ni} + E_{ZrO_2}) \quad (2)$$

Où  $E_{Ni/ZrO_2}$  est l'énergie totale du système : atome du nickel + le slab,  $E_{Ni}$  est l'énergie de référence du nickel et  $E_{ZrO_2}$  est l'énergie du slab  $ZrO_2$ .

Pour le calcul de l'énergie d'insertion du nickel, la formule suivante est utilisée :

$$E_{ins} = E_{Ni/ZrO_2} - (\theta E_{Ni} + E_{ZrO_2}) \quad (3)$$

Cette formule (3) est valable que se soit pour l'insertion dans le bulk ( $mZrO_2$ ) ou bien pour les insertions dans les surfaces. Avec  $E_{Ni/ZrO_2}$  est l'énergie totale du système : [ $\theta$  atomes du nickel + le slab (ou bulk)],  $\theta$  est le nombre d'atomes du nickel insérés dans un bulk (ou slab),  $E_{Ni}$  est l'énergie de référence du nickel et  $E_{ZrO_2}$  est l'énergie du slab (ou bulk)  $ZrO_2$ .

L'énergie d'insertion (adsorption) est négative pour une insertion (adsorption) exothermique. Notons que pour chaque calcul DFT-GGA effectué dans le cadre de ce travail, les coordonnées atomiques ont été relaxées avec l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que la modification en énergie entre deux itérations ioniques soit inférieure à 0.001 eV.

### II. 3. 1. Insertion du nickel atomique dans le bulk mZrO<sub>2</sub>

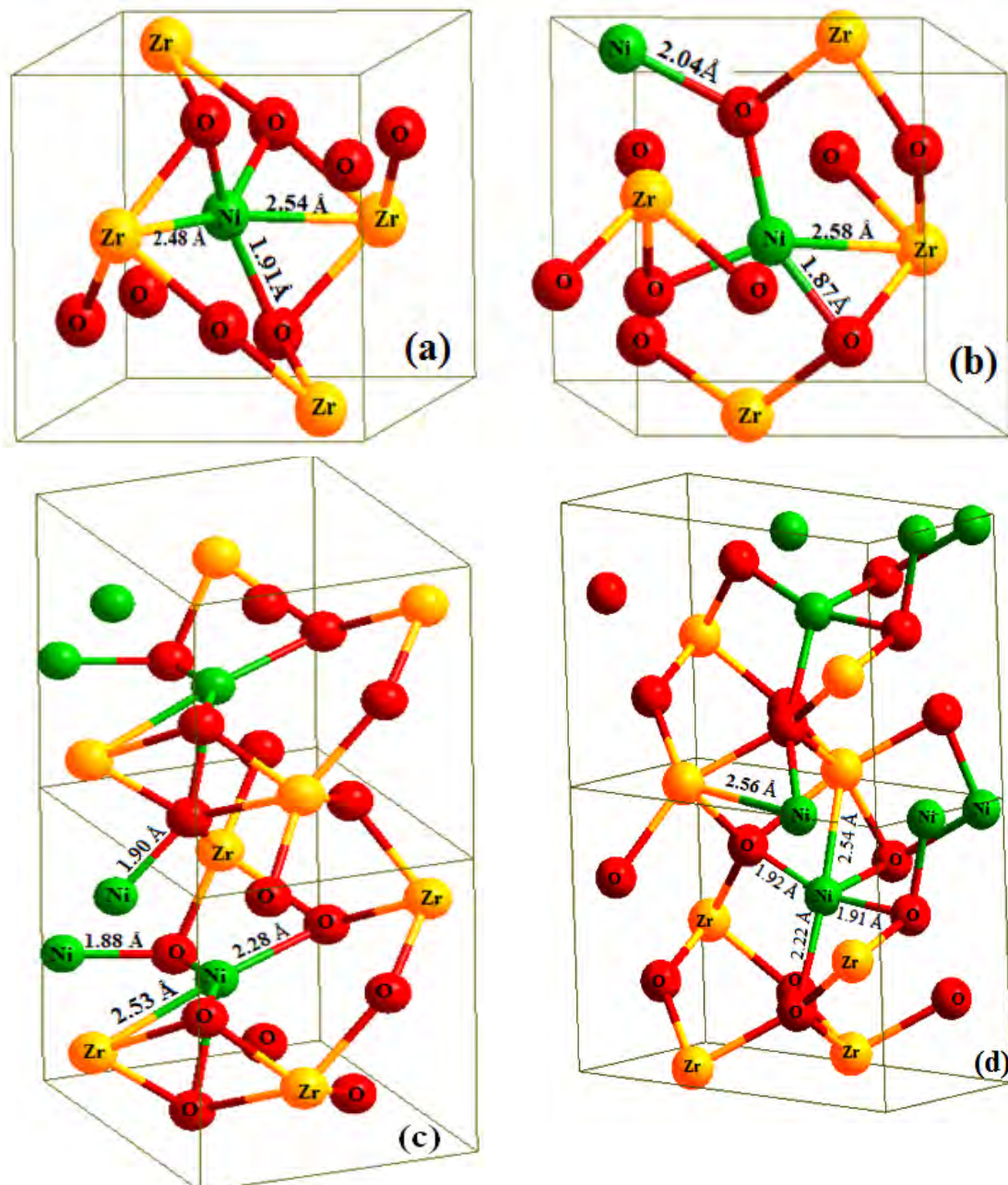
L'insertion du nickel atomique à différentes concentrations dans le bulk mZrO<sub>2</sub> a été étudiée par un calcul DFT-GGA. Comme la fixation des sites interstitiels, servant à la fixation du nickel, est difficile pour ce système monoclinique de basse symétrie, nous avons eu recours à la désignation aléatoire de quatre sites préférentiels. Les coordonnées de ces quatre sites d'insertion sont mentionnées sur le tableau (4.5). L'étude de cette insertion par un calcul DFT-GGA a été effectuée en suivant un taux d'insertion progressif allant de un à quatre atomes de nickel. Pour chaque taux d'insertion, les résultats de l'énergie d'insertion, des paramètres de maille, des distances Ni-Zr et Ni-O, et enfin l'expansion du volume de la maille, ont été portés sur le tableau (4.5) ci dessous.

**Tableau (4.5) :** Résultats du calcul DFT-GGA pour l'insertion du nickel dans le bulk mZrO<sub>2</sub>

Taux d'insertion $\theta$	Positions d'insertion du nickel	Energie d'insertion $E_{\text{ins}}$ (eV)	Paramètres de maille		Longueurs des liaisons (Å)		Expansion de volume $\frac{\Delta V}{V}$ (%)
			a, b, c (Å)	$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	$d_{\text{Ni-Zr}}$	$d_{\text{Ni-O}}$	
1	(0.5, 0.5, 0.5)	- 1.43	a= 5.44 b= 5.25 c= 5.33	$\alpha = 90.45$ $\beta = 101.33$ $\gamma = 89.16$	2.54 2.48	1.90 1.91 2.02	6
2	(0.5, 0.5, 0.5) (0.4, 0.04, 0.69)	- 2.33	a= 5.59 b= 5.34 c= 5.52	$\alpha = 89.68$ $\beta = 106.38$ $\gamma = 90.14$	2.58 2.58	1.87 1.93 2.04	11
3	(0.5, 0.5, 0.5) (0.4, 0.04, 0.69) (0.43, 0.07, 0.65)	- 2.45	a= 5.92 b= 5.40 c= 5.59	$\alpha = 87.99$ $\beta = 102.04$ $\gamma = 97.89$	2.53	1.88 1.90 1.99 2.28	19
4	(0.5, 0.5, 0.5) (0.4, 0.04, 0.69) (0.43, 0.07, 0.65) (0.94, 0.93, 0.08)	- 2.88	a= 6.63 b= 5.15 c= 5.66	$\alpha = 86.51$ $\beta = 94.43$ $\gamma = 97.46$	2.56	1.91 1.92 2.08 2.22	26

La première synthèse que l'on peut tirer des résultats affichés sur le tableau (4.5), c'est que les paramètres de mailles (a, b, c) augmentent au fur et à mesure que l'on insère plus d'atomes de nickel dans le bulk mZrO<sub>2</sub>. Par conséquent, une expansion de plus d'un quart

(26%) du volume de la maille conventionnelle du bulk  $m\text{ZrO}_2$ , est enregistrée lors de l'insertion de quatre atomes de nickel (figure 4.6). Ceci traduit la grande capacité d'insertion de ce système monoclinique envers les atomes de nickel. Quoique, les valeurs des angles  $(\alpha, \beta, \gamma)$  obtenues après chaque insertion, indiquent que cette opération conduit à une réduction de symétrie du bulk  $m\text{ZrO}_2$ .



**Figure (4.6) :** Mailles conventionnelles du bulk  $m\text{ZrO}_2$  optimisé après insertion du nickel avec un  $\theta$  progressif. (a) :  $\theta = 1$ , (b) :  $\theta = 2$ , (c) :  $\theta = 3$ , (d) :  $\theta = 4$  et cellule double selon  $\overline{OZ}$  pour (c) et (d).

L'analyse des énergies d'insertion, données en colonne 2 du tableau (4.5), montre que les énergies d'insertion successives d'atomes Ni individuels ( $\Delta E_{ins}$ ) décroissent à l'exception entre les insertions  $\theta = 3$  et  $\theta = 4$ . De plus, toutes ces insertions sont accompagnées d'un dégagement de chaleur, et donc classées comme des réactions exothermiques.

Selon la position du site d'insertion du nickel atomique dans le bulk  $mZrO_2$ , l'environnement des liaisons entre atomes se trouve perturbé, des nouvelles liaisons se forment et d'autres sont brisées. Et lorsque les atomes relaxés gagnent leurs nouvelles positions après optimisation du système, la coordinence de chaque atome est déterminée par la distance de coupure (cut-off distance) des liaisons. Et pour chaque liaison, cette distance de coupure dépend des rayons de coupure (cut-off radii) des orbitales atomiques ( $r_s, r_p, r_d$ ) de chaque atome composant le système. Ces rayons de coupure (cut-off radii) sont fixés auparavant dans les calculs [36].

Pour la première insertion effectuée sur un site de coordonnées (0.5, 0.5, 0.5), presque au centre du bulk  $mZrO_2$ , l'atome du nickel forme deux liaisons avec les atomes Zr et trois liaisons avec les oxygènes O (figure 4.6-a). Pour cette nouvelle configuration, les deux atomes Zr plus proches voisin du nickel sont huit fois coordonnés. Les deux autres qui ne sont pas liés au nickel, restent toujours sept fois coordonnés. Ceci montre que les atomes Zr ne sont pas saturés en termes de liaisons électroniques. Pour les oxygènes  $O_I$  et  $O_{II}$ , le nickel ne forme des liaisons qu'avec les trois oxygènes  $O_I$  plus proches voisins.

Après insertion d'un second atome de nickel dans le bulk  $mZrO_2$ , une liaison seulement est formée entre un atome Ni et un atome Zr. De plus, chacun des deux atomes de nickel insérés, est lié aux trois oxygènes  $O_I$  plus proches voisins seulement (figure 4.6-b). Lors de l'insertion des deux autres atomes, les atomes Ni forment toujours, une seule liaison avec les atomes Zr et de deux à quatre liaisons avec les atomes d'oxygènes (figure 4.6-c-d).

Pour les longueurs de liaisons Ni-Zr, qui se situent entre 2.48 Å et 2.58 Å en colonne 6 du tableau (4.5), elles apparaissent comme des liaisons longues. Mais, par comparaison avec les distances Ni-Zr d'équilibre dans les alliages Ni-Zr qui sont de 2.63 Å [115] et 2.72 Å [116], elles sont très courtes. Par contre, pour les liaisons Ni-O, les longueurs affichées en colonne 7 du tableau (4.5) sont d'autant plus grandes à mesure que l'on insère plus de deux atomes. En effet, lors de l'insertion des deux premiers atomes, les longueurs affichées (1.90 – 2.04 Å) sont inférieures à celle du nickel-oxyde (NiO) qui est de 2.08 Å [115]. Mais, cette

dernière distance apparaît très inférieure à certaines longueurs de liaisons Ni-O affichées (2.22 Å et 2.28 Å), lorsque les deux derniers atomes sont insérés.

### II. 3. 2. Insertion du nickel atomique dans les surfaces ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ )

Après avoir optimisé la structure des surfaces ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ ) les plus stables du bulk  $mZrO_2$ . Une étude de l'insertion du nickel atomique dans ces deux surfaces, par un calcul DFT-GGA, a été entamée en vue d'effectuer une comparaison des énergies d'insertion dans les deux surfaces. Pour chaque surface, plusieurs sites d'insertion aléatoires ont été étudiés. Les résultats de cette insertion, qui sont donnés sur le tableau (4.6), ne concernent que les sites d'insertion en cavité de la face supérieure. Le choix de ces sites est nécessaire pour pouvoir comparer la stabilité du nickel inséré.

**Tableau (4.6) :** Résultats des calculs d'insertion du nickel dans les surfaces ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ )

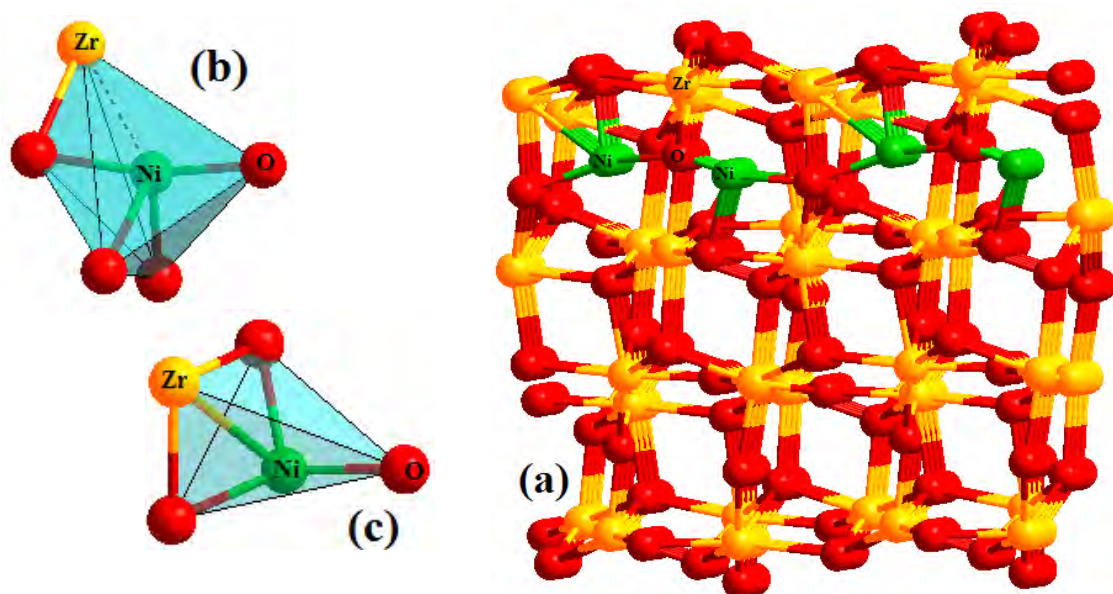
Paramètres Surfaces	Taux d'insertion $\theta$	Energie d'insertion $E_{ins}$ (eV)	Longueurs des liaisons (Å)		Coordination du Nickel
			$d_{Ni-Zr}$ (Å)	$d_{Ni-O}$ (Å)	
$(\bar{1}11)$	1	- 1.57	2.59	1.90 2.02 2.05 2.46	Lié à 4 <b>O</b>
	2	- 3.75	2.55	1.91 2.01 2.04	Lié à 3 <b>O</b> et 1 <b>Zr</b>
$(\bar{1}01)$	1	- 1.80	2.48 2.53	1.82 1.98 2.05 2.11	Lié à 4 <b>O</b> et 2 <b>Zr</b>
	2	- 3.65	2.49 2.55	1.96 (2) 2.05 2.14	Lié à 4 <b>O</b> et 2 <b>Zr</b>

La première synthèse que l'on peut tirer des résultats de cette insertion, contenu dans le tableau (4.6), est que les deux atomes de nickel insérés dans la surface ( $\bar{1}01$ ) sont



beaucoup plus stables par rapport à ceux insérés dans la surface  $(\bar{1}11)$ . Dans la surface  $(\bar{1}01)$ , les atomes de nickel (figure 4.8) sont six fois coordonnés (avec 4  $O$  et 2  $Zr$ ), alors que dans la surface  $(\bar{1}11)$  le nickel est quatre fois coordonné (figure 4.7). La stabilité de ces atomes de nickel, insérés dans les deux surfaces, n'a été possible qu'avec la contrainte imposée aux paramètres de maille de rester fixe après optimisation de la structure globale. Cette contrainte sur les paramètres de maille prévient toute relaxation horizontale possible de la cellule de base. En effet, le volume du slab de chaque surface reste fixe, voir tableau (4.4), avant et après insertion des deux atomes de nickel.

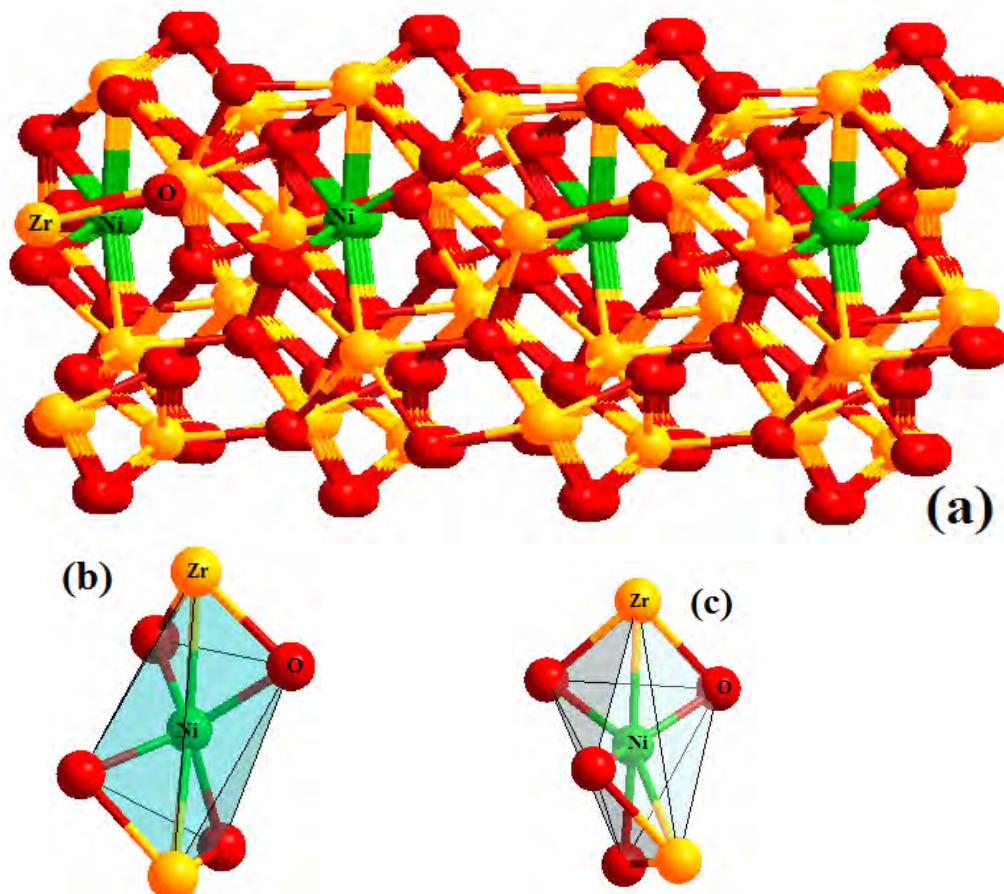
Cette fixation du volume du slab et l'aire plus élevée ( $A = 71.86 \text{ \AA}^2$ ) de la surface  $(\bar{1}01)$ , par rapport à celle de la surface  $(\bar{1}11)$  qui est de ( $A = 45.23 \text{ \AA}^2$ ), sont à l'origine des différences dans les énergies d'insertion du nickel et ainsi que son nombre de coordination dans chacune des surfaces. En effet, les résultats du tableau (4.6) montrent qu'il est plus facile d'insérer un atome de nickel dans la surface  $(\bar{1}01)$  que dans la surface  $(\bar{1}11)$ . Pour un atome Ni, la différence d'énergie d'insertion est de ( $0.23 \text{ eV}$ ). De même pour un second atome Ni, son insertion dans la surface  $(\bar{1}01)$  nécessite un plus d'énergie  $\Delta E_1 = 1.85 \text{ eV}$ , et qui est inférieur au plus d'énergie ( $\Delta E_2 = 2.18 \text{ eV}$ ) nécessaire pour son insertion dans la surface  $(\bar{1}11)$ .



**Figure (4.7) :** (a) : vue de face de la surface  $(\bar{1}11)$  après insertion de deux atomes Ni. (b) et (c) sont respectivement le premier et le second site d'insertion du nickel et ses liaisons avec O et Zr.



Le nickel dans son mode d'insertion le plus stable dans la surface  $(\bar{1}01)$ , ses longueurs de liaisons Ni – O sont comprises entre 1.82 – 2.14 Å, et entre 2.48 – 2.59 Å pour les liaisons Ni – Zr. Pour ces insertions dans les surfaces, la contrainte sur les paramètres de maille de rester fixe, empêche des élongations possibles des liaisons Ni – O comme pour les insertions dans le bulk (2.22 – 2.28 Å). Les liaisons Ni – O sont en bonne accord avec ceux publiés dans la littérature pour le nickel-oxyde (NiO) qui est de 2.08 Å [115]. Par contre, les longueurs de liaisons Ni – Zr apparaissent comme plus courte par rapport aux distances d'équilibre dans les alliages Ni-Zr qui sont de 2.63 Å [115] et 2.72 Å [116].



**Figure (4.8) :** (a) : vue de face de la surface  $(\bar{1}01)$  après insertion de deux atomes Ni.

(b) : premier site d'insertion du nickel et ses liaisons avec O et Zr.

(c) : le second site d'insertion du nickel

### II. 3. 3. Adsorption du nickel atomique sur les surfaces $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}01)$

Dans cette partie, une étude par un calcul DFT-GGA de l'adsorption du nickel sur les surfaces  $(\bar{1}01)$  et  $(\bar{1}11)$  a été effectuée. Ces calculs d'adsorption ont été exécutés sur la face supérieure des slabs décrits ci-dessus. Notons que le taux de couverture en nickel est de un atome Ni pour quatre atomes Zr que possède chaque face ( $\theta = 1/4$ ). Au cours de cette étude, en variant la position du nickel au dessus des atomes exposés en surface, divers sites d'adsorption du nickel ont été explorés. Les résultats de ces calculs d'adsorption, ont été rapportés sur le tableau (4.7) ci-dessous. La dernière colonne de ce tableau a été réservée aux positions des sites où le nickel est adsorbé après optimisation de la structure globale du système (Ni + slab  $ZrO_2$ ).

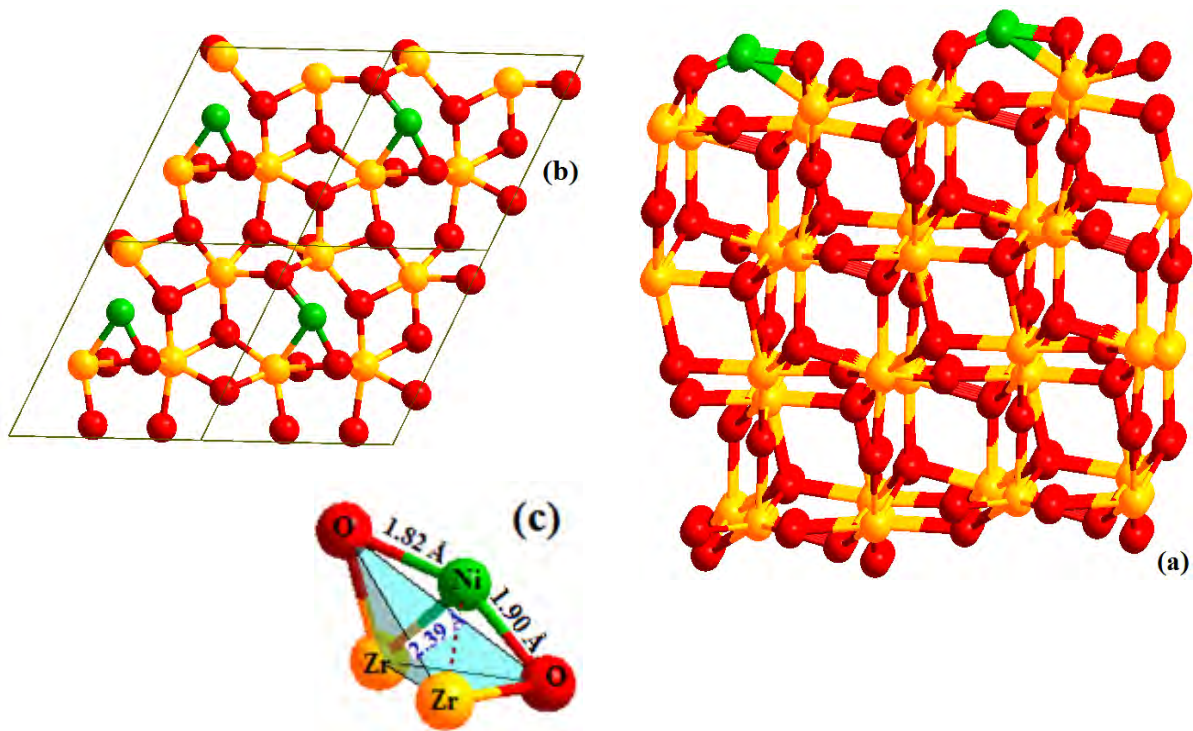
**Tableau (4.7) :** Résultats des calculs d'adsorption du nickel sur les surfaces  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$

Paramètres Surfaces	Energie d'adsorption $E_{ads}$ (eV)	Longueurs des liaisons (Å)		Site final d'adsorption du nickel
		$d_{Ni-Zr}$ (Å)	$d_{Ni-O}$ (Å)	
$(\bar{1}11)$	- 1.40	-	1.77	En dessus de <b>O</b>
	- 1.21	2.59	1.79	En pont entre <b>O</b> et <b>Zr</b>
	- 2.22	2.39	1.82 1.90	Lié à 2 <b>O</b> et <b>Zr</b>
	- 1.90	2.47 2.51	1.91 2.00 2.01	Lié à 3 <b>O</b> et 2 <b>Zr</b>
$(\bar{1}01)$	- 1.76	2.51 2.53	1.75	En pont entre <b>O</b> et <b>Zr</b>
	- 1.60	2.53	1.80	En pont entre <b>O</b> et <b>Zr</b>
	- 1.80	2.53	1.81 2.05	Lié à 2 <b>O</b> et <b>Zr</b>

Cette étude d'adsorption sur la surface  $(\bar{1}11)$  a été entamée en plaçant un atome Ni en dessus d'un atome d'oxygène  $O_I$ . Après optimisation de la structure, l'atome Ni subit une petite inclinaison mais reste lié uniquement à l'oxygène, et forme une géométrie presque

plane avec les deux autres liaisons que possède l'oxygène avec Zr (somme des angles des liaisons autour de  $O_1$  est de  $356^\circ$ ). En suite l'atome Ni a été placé en dessus de l'atome Zr, en effectuant l'optimisation de la structure, le nickel forme un pont entre l'atome Zr et celui de l'oxygène plus proche voisins. Dans cette nouvelle position, l'énergie d'adsorption du nickel devient plus grande (-1.21 eV) par rapport à celle en position de sommet sur les atomes d'oxygènes (-1.40 eV). Pour les longueurs des liaisons Ni - O (tableau 4.7), qui sont de 1.77 Å (en dessus de O) et de 1.79 Å (en pont), sont très inférieures à celle du nickel oxyde NiO (2.08 Å) [115]. Par contre, la liaison Ni-Zr (2.59 Å) de la position en pont est proche de celles des alliages Ni - Zr [115, 116].

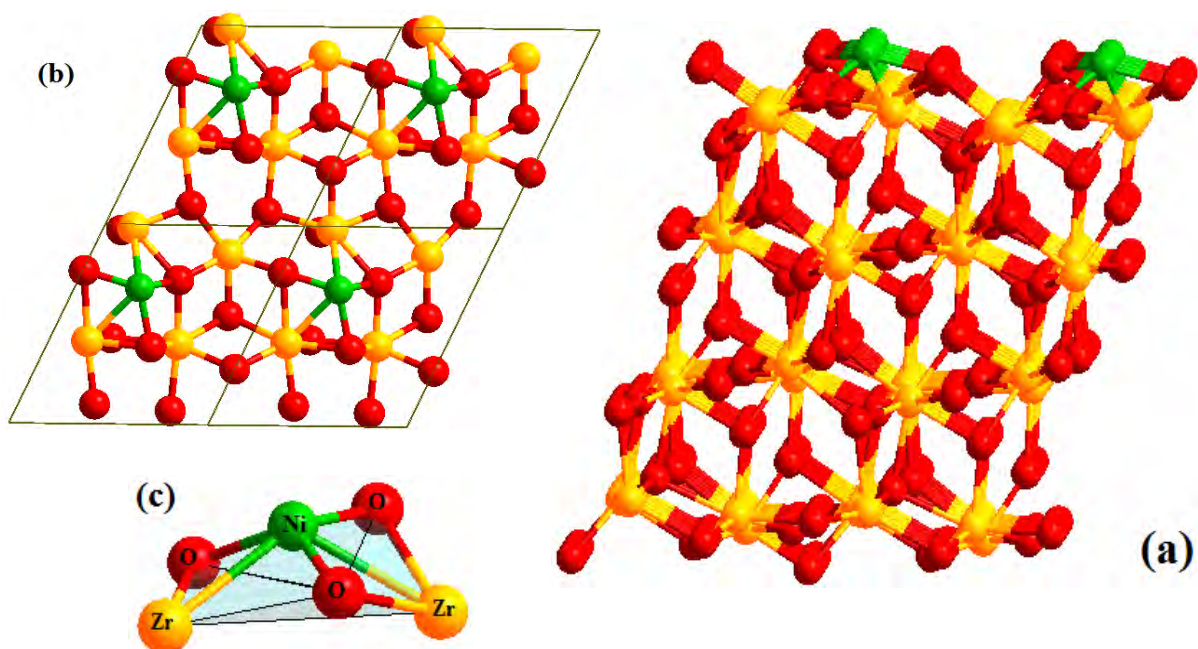
La plus stable et forte adsorption du nickel sur cette surface ( $\bar{1}11$ ) est obtenue avec des atomes Ni qui sont liés à deux oxygènes et un atome Zr. L'énergie d'adsorption du nickel dans cette position comme le montre les figures (4.9) est de -2.22 eV. La longueur de la liaison Ni - Zr (2.39 Å) est très inférieure par rapport à celle de la position d'adsorption en pont (2.59). Par contre les liaisons Ni - O (1.82 Å et 1.90 Å) sont un peu plus longues mais toujours inférieures à celles du nickel oxyde (2.08 Å).



**Figure (4.9) :** Adsorption du nickel à la surface ( $\bar{1}11$ ). (a) : vue de face, (b) : vue d'en haut (c) vue rapprochée du site d'adsorption de l'atome Ni et ses trois liaisons.

Pour cet état d'adsorption le plus probable, les longueurs de liaisons affichés sur le tableau (4.7), toujours inférieurs à celles des alliages Ni – Zr et du métal oxyde NiO, indiquent qu'il y a formation de liaisons forte entre l'atome Ni et les deux atomes O et Zr. En général, les atomes métalliques forment des liaisons uniquement avec les atomes d'oxygène en surface, et ses liaisons s'accompagnent de la réduction des cations du métal oxyde [117 – 119].

Pour le dernier site d'adsorption sur cette surface ( $\bar{1}11$ ), l'atome de nickel est incliné en dessus de l'atome Zr. Après optimisation de la structure, le nombre de coordination du nickel augmente mais avec une baisse de stabilité (-1.90 eV) par rapport au site où l'atome de nickel est trois fois coordonnés. Un tel site d'adsorption avec cinq liaisons (figure 4.10), deux liaisons avec l'atome Zr et trois liaisons avec l'oxygène, est beaucoup plus stable par rapport aux deux premiers sites étudiés mais reste peu probable en raison de la composition de ces surfaces qui sont riche en atomes d'oxygènes.

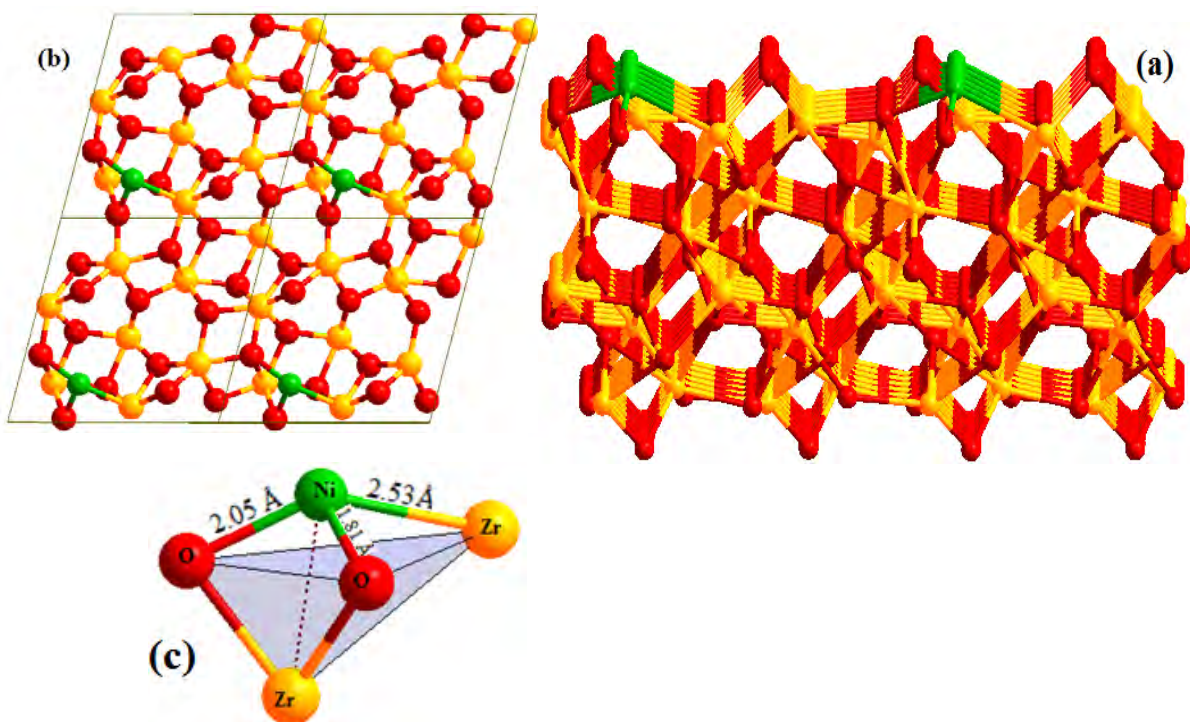


**Figure (4.10) :** Adsorption du nickel à la surface ( $\bar{1}11$ ). (a) : vue de face, (b) : vue d'en haut (c) vue rapprochée du site d'adsorption de l'atome Ni et ses cinq liaisons.



Pour la surface  $(\bar{1}01)$  de surface plus élevée ( $A = 71.86 \text{ \AA}^2$ ), et donc de densité plus faible par rapport à celle de la surface  $(\bar{1}11)$ , les résultats d'adsorption du nickel sur cette surface (tableau 4.7) montrent que les sites de forte adsorption des atomes Ni, sont soit en position de pont entre un atome Zr et un atome O, ou bien sur des sites où le nickel est lié à deux oxygènes et un atome Zr (figure 4.11). Quoique, ce dernier site à trois liaisons est le plus probable vu son énergie de liaison la plus forte  $|-1.90 \text{ eV}|$ . Néanmoins, cette énergie d'adsorption est inférieure par rapport à celle du même site sur la surface  $(\bar{1}11)$  de très forte adsorption.

Concernant les longueurs des liaisons du nickel, et comme cette surface  $(\bar{1}01)$  est plus large, celle-ci sont aussi longues et supérieures à celles du nickel sur les sites correspondant à la surface  $(\bar{1}11)$ . Pour le site de forte adsorption, l'une des liaisons Ni – O ( $2.05 \text{ \AA}$ ) est égale à celle dans le nickel Oxyde NiO [115]. Par contre, l'unique liaison Ni-Zr de longueur ( $2.53 \text{ \AA}$ ) est supérieure à celle qu'effectue le nickel sur un même site en surface  $(\bar{1}11)$ , et elle est proche de celle trouvé dans les alliages Ni – Zr [116].



**Figure (4.11) :** Adsorption du nickel à la surface  $(\bar{1}01)$ . (a) : vue de face, (b) : vue d'en haut (c) vue rapprochée du site d'adsorption de l'atome Ni et ses trois liaisons.

En considérant que la densité électronique sur l'atome de nickel reste plus ou moins constante comme première approximation. L'analyse des charges de Bader, autour de cette atome Ni, révèle que celui-ci a subi une perte de charge qui est de 0.32 à 0.44  $|e|$  dans le cadre de cette étude. Une grande partie de cette charge perdue a été transférée aux cations Zr les plus proches des atomes Ni. C'est lors de la forte adsorption en surface  $(\bar{1}11)$ , où le nickel est lié à un atome Zr et deux atomes d'oxygènes, que le transfert de charge globale est le plus faible (0.32 $|e|$ ).

Pour situer notre approche de calcul par rapport aux autres travaux cités dans la littérature, il faut noter à ce niveau que tous les calculs des énergies d'insertion/adsorption, effectués dans le cadre de travail, correspondent à des surfaces nues et dans le vide ; c'est un état de calcul qui ne reflète pas les conditions expérimentales où les surfaces du  $mZrO_2$  contiennent beaucoup de groupements hydroxyles. C'est donc un model de calcul de base (préliminaire) qui nécessite d'être approfondie avec des modèles de calculs qui s'approche de plus en plus des conditions réelles de l'expérience.

En somme, l'essentiel des résultats de cette étude théorique de l'interaction Ni- $mZrO_2$  peuvent être classés comme suit :

- Le jeu de K-Points ( $4 \times 4 \times 4$ ) est le maillage en points K le plus favorable à une meilleure description de la zone de Brillouin.
- L'optimisation de la structure du bulk  $mZrO_2$  donne des paramètres de maille qui sont en bonne accord avec les résultats expérimentaux et théoriques publiés dans la littérature.
- Comme tous les atomes ont été relaxés lors de l'étape d'optimisation de la structure, l'analyse des nouvelles positions atomiques des oxygènes ( $O_I$  et  $O_{II}$ ) et des atomes Zr montre que les oxygènes  $O_I$  sont liés aux trois atomes Zr dans une configuration géométrique plane, alors que les oxygènes  $O_{II}$  forment un tétraèdre distordu avec les quatre atomes Zr.
- L'optimisation des deux surfaces  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$ , les plus stables du système  $mZrO_2$ , montre que la surface  $(\bar{1}11)$  d'énergie  $1.224 \text{ J/m}^2$  est beaucoup plus stable par rapport à la surface  $(\bar{1}01)$  d'énergie  $1.548 \text{ J/m}^2$ . De même, la surface  $(\bar{1}11)$  qui a une aire de la face du slab de  $45.23 \text{ \AA}^2$ , est beaucoup plus dense que la surface  $(\bar{1}01)$  d'aire  $71,86 \text{ \AA}^2$ .

- La modélisation de l'interaction Ni-mZrO<sub>2</sub> montre que les paramètres de maille du système mZrO<sub>2</sub> augmentent au fur et à mesure que l'on insère plus d'atomes Ni. Cette insertion s'accompagne d'une expansion de volume du bulk de l'ordre de 6 à 26 %. Cette expansion de volume conduit à une réduction de sa symétrie.
- L'insertion du nickel dans le bulk mZrO<sub>2</sub> est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur, et donc classée comme une réaction exothermique. De plus, la forte interaction Ni-Zr s'est révélée avec les longueurs de liaison Ni-Zr obtenues et qui sont courtes par rapport à ceux publiés dans la littérature. Par contre, les longueurs de liaisons Ni-O sont d'autant plus grande à mesure que l'on insère plus de deux atomes Ni.
- L'analyse des énergies d'adsorption du nickel sur les surfaces ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ ) montre que, dans le cas de la surface ( $\bar{1}11$ ), les atomes Ni préfèrent se retrouver en dessus des oxygènes O en effectuant des liaisons Ni-O. Alors que, pour la surface ( $\bar{1}01$ ) qui est moins dense, l'atome de nickel adsorbé est en position de grande stabilité lorsqu'il est lié à deux oxygènes et un atome Zr.
- Les énergies d'insertion du nickel à travers les surfaces ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ ) montrent que les atomes Ni s'insèrent beaucoup plus facilement dans la surface ( $\bar{1}01$ ) que dans la surface ( $\bar{1}11$ ). La surface ( $\bar{1}01$ ) est moins dense et moins stable que la surface ( $\bar{1}11$ ).
  - Dans le cadre de cette étude, que nous avons effectué sur le système Ni-mZrO<sub>2</sub>, les calculs théoriques montrent que les processus d'insertion et d'adsorption peuvent conduire à la formation de complexes de type Ni-Zr-O à l'interface. De tels complexes nécessitent au minimum deux liaisons du nickel, l'une avec Zr et l'autre avec l'oxygène. La confrontation des résultats de ces calculs théoriques avec les résultats expérimentaux, où il y a formation de phases intermétallique Ni-Zr ou bien du nickel oxyde NiO, nécessite à priori d'autres mécanismes comme la substitution d'atomes Zr ou d'oxygènes O avec ceux du nickel Ni. Par ailleurs, la synthèse des échantillons a été effectuée en milieu aqueux. Il faudra tenir compte des surfaces hydroxylées.

### III – Conclusion

Ce dernier chapitre, que nous avons consacré à l'approche théorique de cette étude de l'interaction Ni-mZrO<sub>2</sub>, nous l'avons entamé par une présentation détaillée de la méthodologie de calcul suivi dans le cadre de ce travail de modélisation. En second lieu, nous

avons optimisé le maillage en points  $K$  pour une meilleure intégration dans la zone de Brillouin. Une fois le jeu de  $K$ -points est fixé, nous avons entamé l'étape d'optimisation de la structure du bulk  $mZrO_2$  et ses surfaces  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$  les plus stables. En suite, le reste du chapitre est consacré à la présentation et discussion de tous les résultats obtenus de cette étude théorique de l'interaction du nickel atomique avec l'oxyde de zirconium dans sa phase monoclinique ( $mZrO_2$ ).



# **CONCLUSION GENERALE**

Les nanomatériaux constituent depuis une vingtaine d'années une voie de recherche prometteuse tant pour la mise en évidence de nouvelles propriétés fondamentales de la matière que pour leurs applications éventuelles. Le futur des nano technologies ne découlera pas seulement de nouveaux concepts physiques liés aux effets "nano" mais aussi du développement de nouvelles techniques permettant l'élaboration en grande quantité de systèmes complexes aux dimensions extrêmement réduites.

Parmi les nanomatériaux, les nanocomposites métal/oxyde ont une large gamme d'applications (catalyse, microélectronique, métallurgie, revêtements...). La compréhension des phénomènes d'interface est primordiale pour l'amélioration de leurs performances. Elle nécessite une description à l'échelle atomique du rôle joué par la structure cristallographique, électronique, le transfert de charge et les défauts de surface. L'utilisation de méthodes de simulation numérique s'avère donc une alternative pour la modélisation de ces surfaces et interfaces. Cette simulation fait généralement appel aux méthodes quantiques dites *ab initio*, soit avec l'approche Hartree Fock (HF) ou bien avec celle de la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT).

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'interaction du nickel avec l'oxyde de zirconium monoclinique, selon deux approches: expérimentale et théorique.

Des nanocomposites Ni (5 et 7.5%)/ZrO<sub>2</sub> ont été préparés par imprégnation avec échange ionique, suivie soit d'une calcination puis une réduction sous hydrogène, soit d'une irradiation  $\gamma$  de <sup>60</sup>Co.

Dans une première étape, nous avons recherché les conditions optimales menant à la formation et à une fixation homogène du précurseur de nickel sur le support oxyde. Ces conditions correspondent à la formation d'un complexe hexamine de nickel [Ni (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. La cinétique de fixation du précurseur de nickel sur les supports est suivie par spectroscopie UV-visible et corrélée à la variation du pH du liquide surnageant. Cette étude montre que le mécanisme de greffage du précurseur métallique sur le support oxyde se fait essentiellement par échange ionique complexe de nickel/groupement de surface du support selon la séquence de réactions chimiques suivante :

- (i) décomposition du complexe de nickel à la surface du support.
- (ii) accrochage des ions Ni<sup>2+</sup>.
- (iii) dégagement d'ammoniaque.
- (iv) libération d'ions H<sup>+</sup>.

Nous avons trouvé un pH optimal de fixation du nickel sur le support oxyde  $m\text{ZrO}_2$  de **11,5**.

L'analyse par DRX du support oxyde  $\text{ZrO}_2$  à différentes températures de calcination montre que la taille des cristallites du support est la plus faible (19.8 nm) à 750°C. Alors que, la plus grande taille de ces cristallites est enregistrée à 1250°C. Pour les échantillons imprégnés avec des charges de 5 et 7.5 % en  $\text{Ni/ZrO}_2$ . Le dépouillement des spectres obtenus de la caractérisation DRX des ces échantillons montre, qu'en plus de la phase du support oxyde, il y a formation des phases intermétalliques ( $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{Ni}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}$ ) et du nickel oxyde  $\text{NiO}$ . L'analyse des résultats de deux effets combinés, à savoir la température de calcination et de la charge en nickel, a montré qu'il y a formation des phases intermétallique ( $\text{Ni-Zr}$ ) à 550°C et la phase  $\text{NiO}$  à 750° pour la charge 5% en nickel. Un effet inverse a été observé pour la charge 7.5% pour laquelle il y a formation de  $\text{NiO}$  à partir de 550°C et des phases  $\text{Ni-Zr}$  à partir de 750°C.

L'échantillon  $\text{Ni/ZrO}_2$  à charge de 5%, réduit sous rayonnement  $\gamma$  puis traité sous un courant d'hydrogène à 220°C, montre la formation d'une phase intermétallique  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ . La réduction radiolytique a ainsi permis une importante diminution de la température de formation des phases intermétalliques. La phase nickel seul ( $\text{Ni}^0$ ) n'a pas été observée dans les échantillons réduits, soit qu'elle n'a pas pu se former à cause de la forte interaction  $\text{Ni-Zr}$  soit qu'elle est très dispersée et présente en très faible quantité.

Il ressort de l'approche expérimentale que les processus physico-chimiques intervenant à divers stades de l'élaboration de nanocomposites  $\text{Ni/ZrO}_2$  ont conduit à la formation de phases intermétalliques ( $\text{Ni-Zr}$ ) pour les deux procédés utilisés.

Pour une meilleure compréhension de ce phénomène d'interface, nous avons entrepris une étude théorique de l'interaction  $\text{Ni}\dots\text{mZrO}_2$ . Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel VASP, dans le cadre la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional theory). Celle-ci fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock, qui requiert – notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère relativement important, en particulier pour les oxydes de terres rares. Le développement de

pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides à constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

Nous avons entamé la modélisation par une optimisation du maillage en points K en étudiant la convergence énergétique du bulk  $mZrO_2$  selon le nombre de points K. Des jeux de k-Points ( $4 \times 4 \times 4$ ) et ( $11 \times 11 \times 11$ ), en bon accord avec d'autres travaux cités dans la littérature, ont été trouvés. Nous avons ensuite optimisé la structure cristalline du bulk  $mZrO_2$ . Ce calcul d'optimisation de la structure a donné une énergie de **-114.38 eV** et des paramètres de maille ( **$a = 5.119 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.253 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.257 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.84^\circ$** ) qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques publiés dans la littérature. Comme vérification de ces paramètres de maille, nous avons effectué une analyse des positions atomiques à travers les longueurs et angles des liaisons entre les atomes d'oxygène ( $O_I$  et  $O_{II}$ ) et les atomes Zr. Cette analyse a montré des résultats satisfaisants et en bonne concordance avec d'autres travaux cités dans la littérature.

L'autre étape de cette étude théorique a été la construction des surfaces les plus stables de la phase monoclinique  $mZrO_2$  ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ ). L'optimisation de ces deux surfaces par un calcul (DFT-GGA), a montré que la surface ( $\bar{1}11$ ) d'énergie  **$1.224 \text{ J/m}^2$**  est la plus stable par rapport à la surface ( $\bar{1}01$ ) d'énergie  **$1.548 \text{ J/m}^2$** .

L'étude de l'insertion des atomes de nickel dans le bulk  $mZrO_2$ , en suivant un taux d'insertion progressif allant de un à quatre atomes de nickel, a été effectuée. La synthèse des résultats de cette insertion montre que les paramètres de mailles (a, b, c) augmentent au fur et à mesure que l'on insère plus d'atomes de nickel dans le bulk  $mZrO_2$ . Par conséquent, une expansion de plus d'un quart (**26%**) du volume de la maille conventionnelle du bulk  $mZrO_2$  est enregistrée lors de l'insertion de quatre atomes de nickel. Ceci traduit la grande capacité d'insertion de ce système monoclinique envers les atomes de nickel. Les valeurs des angles ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) obtenues après chaque insertion, indiquent que cette opération conduit à une réduction de symétrie du système monoclinique  $mZrO_2$ .

L'adsorption du nickel sur les surfaces ( $\bar{1}11$ ) et ( $\bar{1}01$ ) a été étudiée par un calcul DFT-GGA. Les résultats des énergies d'adsorption montrent que, dans le cas de la surface ( $\bar{1}11$ ), la plus forte adsorption du nickel est enregistrée lorsque celui-ci est au dessus des atomes d'oxygène en favorisant la formation des liaisons Ni-O. La configuration la plus stable

est retrouvée lors de l'adsorption du nickel sur la surface  $(\bar{1}01)$  qui est moins dense. Dans cette position le nickel est lié à deux atomes d'oxygène et un atome Zr.

Enfin, l'étude de l'insertion du nickel dans les surfaces  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$  montre qu'il est plus facile d'insérer le nickel à travers la surface  $(\bar{1}01)$  qu'à travers la surface  $(\bar{1}11)$ . La surface  $(\bar{1}11)$  est plus stable et aussi moins plus dense comparée à la surface  $(\bar{1}01)$ .

De cette approche théorique, les calculs d'insertion/adsorption montrent que l'interaction Ni-mZrO<sub>2</sub> évolue vers la formation d'un complexe Ni-Zr-O à l'interface. La confrontation des résultats des calculs théoriques et expérimentaux, où il y a formation de phases intermétallique Ni-Zr, nécessite à priori d'autres mécanismes, qu'il faut envisager dans les calculs, comme la substitution d'atomes de zirconium (Zr) ou d'oxygène (O) avec ceux du nickel (Ni). En outre, comme les échantillons ont été préparé en milieu aqueux, il faudra tenir compte des groupements hydroxyle dus à l'hydratation de la surface.

Ce travail constitue une contribution appréciable dans la compréhension des phénomènes d'interface dans ces matériaux de première importance technologique dans divers domaines.

# **REFERENCES**

## REFERENCES

- [1] R. P. Feynman, *Caltech Engineering and Science*, 23/5 (1960) 22
- [2] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 25 (1908) 377
- [3] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 494
- [4] T. Bhuvana, C. Subramaniam, T. Pradeep, G. U. Kulkarni, *J. Phys. Chem. C*, 113/17 (2009) 7038
- [5] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Langmuir*, 23/12 (2007) 6766
- [6] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.*, 85(1999) 4325
- [7] M.T. Reetz, S.A. Quaiser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34(1995) 2240
- [8] F. Dumestre, S. Martinez, D. Zitoun, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Respaud, A. Serres, R. E. Benfield, C. Amiens, B. Chaudret, *Faraday. Disc.*, 125 (2004) 265
- [9] A. Henglein, R. Tausch-treml, *J. Coll. Inter. Sci.*, 80 /1 (1981) 84
- [10] J. L. Marignier, J. Belloni, M.O. Delcourt, J.P. Chevalier, *Nature*, 317 (1985) 344
- [11] D. Chicea, *J. Optoelec. Adv. Mater.*, 10/2 (2008) 264
- [12] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 151(1861) 183
- [13] B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim.*, 14 (1941) 633
- [14] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1948)
- [15] J. Israelachvili, "Intermolecular and interfaces forces", London Academic Press.2nd ed. 450 (1991)
- [16] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3757
- [17] Y. Lin, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 8335
- [18] Y. W. Jun, M. F. Casula, J. H. Sim, S. Y. Kim, J. Cheon, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 15981
- [19] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1994) 801
- [20] G. Schmid, B. Morun, J. O. Malm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 778
- [21] C. Amiens, D. De Caro, B. Chaudret, J.S. Bradley, R. Mazel, C. Roucau, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 11638
- [22] Y. J. Han, J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2068
- [23] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, *Surf. Sci.* 526 (2003) 532
- [24] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5343
- [25] R. Kubo, *I. J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 975

- [26] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583
- [27] S. K. Ghosh, *Ass. Univ. J. Scie. Tech.* Vol. 7, Num. II (2011) 114
- [28] R. Busani, M. Folker, O. Chesnovsky, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3836
- [29] C. N. R. Rao, P. John Thomas, G.U. Kulkarni, "Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications", *Springer, Ser. Mat. Sci.* 95 (2007)
- [30] P. P. Edwards, R. L. Johnston, C. N. R. Rao, "Metal clusters in Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [31] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A*, 1(1999) 145
- [32] G. Schmid, *Endeavour, New Series* 14 (1990) 172
- [33] H. Htoon, J. A. Hollingworth, A. V. Malko, R. Dickerson, V. I. Klimov, *App. Phys. Lett.*, 82/26 (2003) 4776
- [34] M. Haruta, T. Kaboyashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, (1987) 405
- [35] J. M. Leger, P. E. Tomaszewski, A. Atouf, A. S. Pereira, *Physical Review B* 47(21) (1993) 14075
- [36] A. Christensen, E. A. Carter, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 8050
- [37] X. Zhao, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 75105
- [38] D. W. Mc Comb, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 7094
- [39] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y. N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 5133
- [40] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, K. A. Nasyrov, D. V. Gritsenko, V. A. Gritsenko, V. M. Tapilin, "Defects in High-k Gate Dielectric Stacks: Nano-Electronic Semiconductor Devices". E. Gusev (Ed.), Springer, Dordrecht, (2006) 423
- [41] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 4044
- [42] J. Robertson, K. Xiong, B. Falabretti, "Transactions on Device and Materials Reliability", *Ieee*, 5 (2005) 84
- [43] A.H. Heuer, L.W. Hobbs. (Eds.), *Science and Technology of Zirconia II*, in: *Advances in Ceramics*, vol. 12, The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1984)
- [44] S.C. Su, A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7000.
- [45] J.M. Miller, L.J. Lakshmi, *J. Phys. Chem. B* 102 (1995) 6465
- [46] P. Nash, "Phase diagrams of binary nickel alloys", ASM International (USA), (1991) 394.
- [47] H. Dugas, "Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et



- pratiques“, quatrième édition, Lib. Univ. Montréal, (1996)
- [48] D. Liotta, “Advances in Molecular Modeling”, Ed, JAI Press, 1 (1988)
- [49] K. Lipkowitz, *J. Chem. Educ.*, 72/12 (1995) 1070
- [50] P. Kollman, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 462
- [51] B. Akdim, G. Lushington, “An overview of the all-electron and pseudopotential approaches to condensed matter DFT calculations”, *Cours on LAPW methods*, Ohio Supercomputer Center, Columbus, OH (2003) 43212
- [52] C. R. A. Catlow, R. A. Van Santen, B. Smith, “Computer Modelling of Microporous Materials”, Elsevier (2004)
- [53] E. Schrodinger, *Ann. Phys.* 79 (1926) 361
- [54] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 4 (1927) 457
- [55] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89
- [56] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126
- [57] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, Saunders College (1976)
- [58] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864
- [59] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542
- [60] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (1927) 602
- [61] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133
- [62] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376
- [63] [http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_ur/k\\_dft.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm)
- [64] L. Hedin, B. I. Lundqvist. *J. Phys. C4* (1971) 2064
- [65] D. M. Ceperley, G. V. Chester, M. H. Kalos, *Phys. Rev. D* 13 (1976) 3208
- [66] U. Von Barth, L. Hedin. *J. Phys. C5* (1972) 1629
- [67] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048
- [68] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200
- [69] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785
- [70] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678
- [71] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643
- [72] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 889
- [73] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822
- [74] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098
- [75] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3399
- [76] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244
- [77] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865

- [78] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 890
- [79] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 5179
- [80] M. Filatov et W. Thiel, Phys. Rev. A 57 (1998) 189
- [81] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan et P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544
- [82] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 104 (1996) 1040
- [83] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 1372
- [84] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648
- [85] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev., B 13 (1976) 5188
- [86] P. Ghosez, “First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium Titanate”, PhD thesis, Université Catholique de Louvain, Belgique, (1997)
- [87] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 41 (1990) 7892
- [88] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B, 59 (1999) 1758
- [89] G. Kresse, J. Hafner, Condens. Matter, 6 (1994) 8245
- [90] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B, 47 (1993) 558
- [91] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B, 48 (1993) 13115
- [92] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B, 54 (1996) 11169
- [93] G. Kresse, J. Furthmüller, Computat. Mat. Sci., 6 (1996) 15
- [94] C. N. Satterfield, “Heterogeneous Catalysis in Practice”, Chap.4, MC-Graw-Hill, (1980)
- [95] B. R Powell, S.E Whittington, J. Mol. Catal. 20 (1983) 297
- [96] J. P. Brunelle, Pure and Applied Chemistry, 50 (1978) 1211
- [97] J. W. Fulton, “Catalysts engineering, Making the catalyst”, Monsanto CO. 93 (1986)
- [98] W. Yu, H. Liu, Chem. Mater., 10 (1998) 1205
- [99] G. Kortum, Springer Verlag, Berlin, (1969)
- [100] H. P. Klug, L.E. Alexander, “X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials”, (2nd Ed.), Wiley, New York (1974)
- [101] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/chekcell.zip>
- [102] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Crystallogr. 37 (2004) 724
- [103] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953
- [104] R. W. G. Wyckoff, “The Analytical Expression Of The Results Of The Theory Of Space-Groups”, Published by Carnegie Institution of Washington N° 138, (1922)
- [105] Y. Zhang, V. Ji, K. Xu, J. of Phys. and Chem. of Sol. 74 (2013) 518
- [106] V. Fiorentini, G. Gulleri, Phys. Rev. Lett.89 (2002) 266101
- [107] S. T. Korhonen, M. Calatayud, A. O. I. Krause, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 6469
- [108] L. K. Dash, N. Vast, P. Baranek, M. C. Cheynet, L. Reining, Phys. Rev. B 70 (2004)

245116

- [109] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 4044
- [110] D. K. Smith, H. W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 983
- [111] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, file N° 37-1484 (2001)
- [112] C. E. Moore, "Ionization Potential and Ionization Limits from the Analysis of Optical Spectra"; *Natl. Bur. Stand. Ref. Data Ser., (US) Circ. No. 34, US GPO, Washington, DC, (1970)*
- [113] S. Chiodo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 175
- [114] A. Markovits, M.K. Skalli, C. Minot, G. Pacchioni, N. Lopez, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8172
- [115] S. V. Eremeev, L. Yu. Nemirovich-Danchenko, S. E. Kul'kova, *Phys. Sol. Sta.* 50 /3 (2008) 543
- [116] J. I. Beltrán, S. Gallego, J. Cerdá, M. C. Muñoz, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 75401
- [117] S. Fernandez, A. Markovits, C. Minot, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14010
- [118] M. Calatayud, A. Markovits, C. Minot, *Catal. Tod.* 89/3 (2004) 269
- [119] J. Ahdjoudj, A. Markovits, C. Minot, *Catal. Tod.* 50 (1999) 541

*PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS*

### **PUBLICATIONS INTERNATIONALES :**

- 1) E. Boudjennad, Z. Chafi, N. Ouafek, S Ouhenia, N. Keghouche, C. Minot.  
” Experimental and theoretical study of the Ni-(m-ZrO<sub>2</sub>) interaction”.  
*Surface Science* vol. 606 (2012) 1208-1214

### **PUBLICATIONS NATIONALES :**

- 1) Z. Chafi, N. Ouafek, E. Boudjennad, N. Keghouche et C. Minot. Intitulée :  
Etude par DFT+U de l'interaction Ni-CeO<sub>2</sub>. *Revue Sciences & Technologie A –*  
N°32 Décembre (2010), pp. 15-20 « Science et Technologie »

### **COMMUNICATIONS INTERNATIONALES :**

- 1) Influence de la nature du support sur les propriétés d'agrégats radiolytiques de nickel.  
Auteurs : E. H. Boudjennad, S. Chettibi, Y. Benguedouar et N. Keghouche.  
1<sup>er</sup> Colloque Maghrébin sur la Catalyse ( 1<sup>er</sup> CMC) les 8 et 9 Mai 2006,  
Tizi-Ouzou - Algérie
- 2) Etude par LDA + U de l'interaction nickel-oxyde de Cérium.  
Auteurs : Z. Chafi, E. H. Boudjennad, N. Keghouche, C. Minot  
Ecole internationale de Modélisation Quantique des Surfaces et des Nanomatériaux  
EMQSN09 ; Tunis, 16 - 18 Juillet 2009, TUNISIE.
- 3) Etude par DFT - GGA de l'interaction nickel-oxyde de Zirconium.  
Auteurs : E. H. Boudjennad, Z. Chafi, N. Keghouche, C. Minot  
Ecole internationale de Modélisation Quantique des Surfaces et des Nanomatériaux  
EMQSN09 ; Tunis, 16 - 18 Juillet 2009, TUNISIE.
- 4) DFT study of the Ni-(m-ZrO<sub>2</sub>) interaction.  
Auteurs : E. Boudjennad, N. Keghouche & C. Minot  
NS&T'12 : HUMBOLDT-KOLLEG 17-19 Mars 2012, Tunisie.

### **COMMUNICATIONS NATIONALES :**

- 1) Etude par chimisorption des propriétés de surface des catalyseurs Ni/TiO<sub>2</sub>  
synthétisés sous rayonnement  $\gamma$ .  
Auteurs : E. H. Boudjennad, S. Chettibi, N. Keghouche, M.M. Bettahar, J. Belloni  
11èmes Journées Algériennes de Catalyse (JAC2009).  
Blida 17 – 18 Mars 2009, Algérie.



## Experimental and theoretical study of the Ni–(*m*-ZrO<sub>2</sub>) interaction

E. Boudjennad<sup>a,c</sup>, Z. Chafi<sup>a,c</sup>, N. Ouafek<sup>a</sup>, S. Ouhenia<sup>b</sup>, N. Keghouche<sup>a,\*</sup>, C. Minot<sup>c,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux, route Ain El Bey Constantine, Algeria

<sup>b</sup> Département de Physique, Université de Béjaïa, Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 22 December 2011

Accepted 27 March 2012

Available online 6 April 2012

#### Keywords:

Ni

ZrO<sub>2</sub>

Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>

Metal/support interaction

DFT

VASP

Adsorption

Insertion

### ABSTRACT

The present study examines the interaction between nickel and monoclinic zirconia (*m*ZrO<sub>2</sub>). Nickel ions are adsorbed on ZrO<sub>2</sub> and reduced by radiolysis. After irradiation and H<sub>2</sub> treatment at 250 °C, XRD patterns reveal the presence of ZrO<sub>2</sub> and interfacial phase Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>. To estimate the shortest Ni–Zr distance, first principle density functional (DFT) calculations are used to study the Ni–*m*ZrO<sub>2</sub> interaction. First, the possibility of inserting atomic nickel in the bulk of ZrO<sub>2</sub> is examined. Second, the effects of both insertion and adsorption on the stable surfaces of ZrO<sub>2</sub>, such as ( $\bar{1}11$ ) and ( $\bar{1}01$ ), are studied. It is shown that an increase amount of inserted nickel, from one Ni for 4 Zr to an equivalent amount, enhances the insertion energy and makes insertion more exothermic. This phenomenon is accompanied by a lattice expansion (6–26%) and a reduction of symmetry. When the nickel is inserted in the bulk, the distance Ni–Zr is equal to 2.57 Å, which is in agreement with experimental value. Surface insertion and adsorption calculations show that nickel atoms can penetrate inside the oxide much more easily across the surface ( $\bar{1}01$ ), than through the surface ( $\bar{1}11$ ). Theoretical calculations show that adsorption and insertion on/in the surface processes may evolve with the formation of Ni–Zr–O complexes.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Zirconium oxide is considered nowadays one of the most important ceramic materials in modern technology [1,2]. ZrO<sub>2</sub> based materials are widely exploited in catalysis as well as in fuel cells, gas sensing, and other relevant technological devices [3–5]. Namely, it is used as a catalyst and catalyst support for hydrogenation and dehydrogenation reactions. In the last decade, together with hafnium, it has been suggested to substitute SiO<sub>2</sub> as a gate dielectric material in metal-oxide semiconductor devices [6]. Recently, Syzgantseva et al. have performed a periodic *ab initio* study of hydrogen adsorption on monoclinic ( $\bar{1}11$ ) and ( $\bar{1}01$ ) ZrO<sub>2</sub> surfaces [7]. These authors concluded that hydrogen adsorption induces important surface rearrangement and they have characterized three different Zr–H species: isolated Zr–H, Zr–H/OH pairs, and pseudobridging H–Zr···H. In another publication [8], the same authors observed that both direct transfer of H from Zr–H to Zr–OH and a two step process (via a Zr(OH)<sub>2</sub> intermediate in a triplet state) lead to water formation generating ZrO...H<sub>2</sub>O.

It is well known that zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) presents polymorphism with monoclinic, tetragonal, and cubic phases. The monoclinic structure (*m*-ZrO<sub>2</sub>) (*C*<sub>2h</sub> symmetry and *P*2<sub>1</sub>/*c* space group), is thermodynamically stable at temperatures below 1170 °C [9]. Whereas

tetragonal structure (*t*-ZrO<sub>2</sub>) (*D*<sub>4h</sub> symmetry and *P*4<sub>2</sub>/*nmc* space group), is stable between 1170 and 2370 °C [10]. Above 2370 °C and up to 2706 °C (melting point), the cubic phase (*c*-ZrO<sub>2</sub>) (*O*<sub>h</sub> symmetry and *Fm*3*m* space group) is then observed [9]. It has been shown that the tetragonal to cubic transformation temperature can be lowered by the addition of solutes such as MgO, CaO, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Then, the achievement of the stabilized *c* phase can be obtained even at room temperature. For the most thermodynamically stable zirconia (the monoclinic phase) the Zr atoms are 7-fold coordinated, whereas in the bulk of the tetragonal and cubic structures the coordination is 8-fold [12]. The most stable surfaces for monoclinic, cubic, and tetragonal zirconia are ( $\bar{1}11$ ), (111) [13] and (101) [14] respectively.

Monoclinic zirconia has a complex geometric structure with a 12-atoms primitive cell. The lattice parameters are *a*, *b*, *c*, and  $\beta$  (the non orthogonal angle between *a* and *c*). The atomic coordinates in Wyckoff (lattice-vector) notation are  $\pm(x, y, z)$  and  $\pm(-x, y + 1/2, 1/2 - z)$ , with parameters *x*, *y* and *z* specified for each of three kinds of atoms: Zr, O<sub>I</sub> and O<sub>II</sub>. Note that there are two non-equivalent oxygen sites: atoms of type O<sub>I</sub> are 3-fold coordinated, while O<sub>II</sub> are 4-fold coordinated. All Zr atoms are equivalent and are 7-fold coordinated [15].

Due to the importance of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the petrochemical industry, several experimental studies have been undertaken [16–18]. However, only few published works were axed on the Ni–ZrO<sub>2</sub> interface. Recently, by using density functional theory plus the one-site Coulomb interaction correction (DFT+U), Cova et al. [19] examined the interaction between Ni and CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solid solution of mixed oxide. In this study, where both oxides are in the fluorite cubic

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 31 81 80 83.

\*\* Corresponding author. Tel./fax: +33 144272505.

E-mail addresses: [nas\\_keg@yahoo.fr](mailto:nas_keg@yahoo.fr) (N. Keghouche), [minot@lct.jussieu.fr](mailto:minot@lct.jussieu.fr) (C. Minot).

structure, the authors concluded that the most stable interaction corresponds to a single Ni atom adsorbed on the O–O bridge site. They also showed that Ni atoms, bonded preferentially to oxygen anions located near the Zr dopant, produce an important relaxation of the Ce–Zr mixed oxide structure. Concerning Ni/ZrO<sub>2</sub> cubic interface, previous works [20,21] reveal the presence of strong chemical bonding, which can be provided by two types of interactions: Ni–Zr hybridization and Ni–O ionic bonding. It has been shown theoretically, that Ni–O interaction at the interface weakens in the presence of surface oxygen vacancies.

It is necessary to mention, for the best of our knowledge, that no studies have been conducted on the Ni – monoclinic ZrO<sub>2</sub>. In previous works, the nickel – cerium oxide interaction has been investigated [22,23]. It is reported that when the nickel atom is inserted in the surface (110) of the cerium oxide, the Ni–Ce alloy is feasible at the Ni–CeO<sub>2</sub> interface.

The present study is devoted to examine the interaction of nickel with monoclinic zirconium oxide. First, Ni/ZrO<sub>2</sub> clusters are synthesized by radiation-induced reduction of Ni<sup>2+</sup> ions, previously adsorbed on zirconium oxide by ionic exchange. Then, a theoretical study of the Ni/mZrO<sub>2</sub> is investigated. The effect of both insertion and adsorption on the stable surfaces of ZrO<sub>2</sub>, such as (111) and (101), by DFT-GGA calculations is also studied. The geometric configuration which corresponds to the shortest Ni–Zr distance is undertaken.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The reagents are pure chemicals and used as purchased. The nickel formate Ni(HCOO)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O and the propanol-2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH are provided by Merck. The ammonium hydroxide NH<sub>4</sub>OH and the support material ZrO<sub>2</sub> are from Prolabo. The isoelectric point of ZrO<sub>2</sub> is at around pH 6.7.

### 2.2. Sample preparation

The sample preparation is carried out as reported in references [22,24]. Nickel ions are adsorbed by ionic exchange on zirconia. The support sample, constituted of 300 mg of zirconium oxide, initially white coloured, is impregnated with 6.5 ml of a nickel formate solution  $2 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> (load ratio Ni<sup>2+</sup>/ZrO<sub>2</sub> = 5 wt.%). The solution is alkalinized with hydroxide until reaching the optimal pH for the adsorption of Ni on ZrO<sub>2</sub> (pH<sub>initial</sub> = 11.5), which allows the formation of the stable hexamine complex [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. The later is characterized by a weak UV–visible absorption ( $\lambda_{\max}$  = 364 nm). The support is in contact for 24 h, under magnetic stirring, with the solution containing the nickel precursor. The nickel content of the supernatant solution, followed by the UV–visible absorption, decreases during the early hours of impregnation and becomes very low after 24 h. Simultaneously, the pH of the solution decreases and saturates (pH<sub>final</sub> = 8.5). Then, the sample acquires a green colour. At the end of the impregnation step, 2-propanol (0.2 M) is added in order to ensure reducing conditions under irradiation, by scavenging oxidizing radicals, such as [OH•] and holes. The counter ion formate plays the same role as 2-propanol.

### 2.3. Irradiation and H<sub>2</sub> treatment

Then, the sample is purged under nitrogen flow during 15–20 min and irradiated. The irradiation is carried out using <sup>60</sup>Co gamma source (dose = 92 kGy, dose rate = 5 kGy h<sup>-1</sup>). This dose is chosen to ensure a complete reduction of Ni<sup>2+</sup> complex ions, as known from the reduction yield in a free solution. In fact, ZrO<sub>2</sub> also produces electrons, which contribute to the Ni<sup>2+</sup> reduction. The irradiated sample is then filtered and dried still under nitrogen flow.

Even though the practical aspects of the radiolysis of water in contact with zirconia are very important, the understanding of fundamental effects is difficult and still unknown. An enhancement of the formation of H<sub>2</sub> from water irradiated on/near oxides surfaces has been observed [25]. This phenomenon has been attributed to energy transfer during gamma radiolysis.

When ZrO<sub>2</sub> is gamma irradiated in aqueous medium, part of electrons and holes diffuse to the surface. As OH• radicals (produced from water radiolysis), holes are scavenged by formate ion HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> (nickel counter ion) and 2-propanol, which are present in the irradiated solution, so that the medium is strongly reducing [24]. Under these conditions, not only the reduction of Ni<sup>2+</sup>, but also that of ZrO<sub>2</sub> is favored.

It is well known that the dispersed nickel is highly fragile towards superficial oxidation [22,24]. A passivated layer is formed as soon as the catalyst is in contact with air, just after the preparation step. To re-reduce superficial reoxidized species, the sample is treated by H<sub>2</sub> at 250 °C for 30 min, after irradiation. The H<sub>2</sub> treatment gives a complementary reduction to the sample.

### 2.4. Characterization

X-ray diffraction spectra were recorded on a diffractometer Philips X'PERT powder, using the K<sub>α</sub> line of copper ( $\lambda$  = 0.154180 nm, intensity = 30 mA and voltage = 40 kV). The various phases constituting the catalyst are identified using the JCPDS files [26]. The sample is dispersed on an adhesive tape. In spite of the high resolution of this apparatus, only the most intense peaks of the phases containing nickel appear on the spectra. Due to the low proportion of nickel compared to zirconia, the other peaks are indeed under the detection threshold. In the aim to increase the resolution, long time exposure is applied (0.017° in 2θ step, 200 s as a counting time).

## 3. Theoretical method

The present calculations have used VASP code [27–29]. In the VASP program, the Kohn–Sham equations are solved with generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew and Wang [30] and Perdew et al. [31]. Projector-augmented wave approach PAW [32,33] are used with plane wave basis sets. Small core pseudopotential is used to describe the Zr atom; 12 electrons (4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>4d<sup>2</sup>) are explicit in the calculation. The electron configuration [He] 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> is used for the oxygen atoms. The integrations in the Brillouin zone are performed using a 5 × 5 × 1 Monkhorst–Pack sampling in the Brillouin zone. The most stable (111) and (101) surfaces [13] of the monoclinic zirconia are chosen for the calculations. A thick slab of four ZrO<sub>2</sub> layers is used to describe the surfaces, and this was repeated periodically in three dimensions. The (1 × 1) unit cell dimensions for the (111) surface are 7.446 × 6.793 (Å)<sup>2</sup>. This cell contains four ZrO<sub>2</sub> units per layer (total of 48 atoms: 16 Zr and 32 O). For the (101) surface a C(2 × 2) unit cell is chosen to maintain the number of surface Zr atoms to four, leading to comparable coverage under adsorption for the two surfaces. Because of the larger unit cell, a four-layer slab is used for this surface (also with total of 16 Zr and 32 O atoms). The unit cell dimensions are 8.618 × 8.340 (Å)<sup>2</sup>. A vacuum of 10 Å is used to prevent the interaction between successive slabs.

The calculations are made without spin polarisation. It has first been checked that the spin is always quenched under adsorption or insertion.

Experimentally, the two configurations of nickel d<sup>8</sup>s<sup>2</sup> and d<sup>9</sup>s<sup>1</sup> are found to be very close in energy [34]. GGA calculations also find a very small difference in the stability of these two states. However, d<sup>9</sup>s<sup>1</sup> configuration is slightly more stable than d<sup>8</sup>s<sup>2</sup> (by 0.01 eV), contrary to experiment (–0.025 eV) [35]. Consequently, the former has been chosen in the present work. The atomic nickel energy of the lowest triplet state (E<sub>Ni</sub>(d<sup>9</sup>s<sup>1</sup>)) is –0.52 eV, taken from reference [36].

The adsorption energy ( $E_{\text{ads}/\text{Ni}}$ ) is defined as follows:

$$E_{\text{ads}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}/\text{ZrO}_2} - (E_{\text{Ni}} + E_{\text{ZrO}_2}) \quad (1)$$

where  $E_{\text{Ni}/\text{ZrO}_2}$  is the total energy,  $E_{\text{Ni}}$  is the spin polarized energy of the atomic nickel and  $E_{\text{ZrO}_2}$  is the naked  $\text{ZrO}_2$  slab energy.  $E_{\text{ads}/\text{Ni}}$  is negative for an exothermic adsorption. The insertion energy is similarly defined relative to the bulk.

The insertion energy ( $E_{\text{ins}}$ ) is defined as follows:

$$E_{\text{ins}} = E_{\text{Ni}/\text{ZrO}_2} - (\theta E_{\text{Ni}} + E_{\text{ZrO}_2}) \quad (2)$$

where  $E_{\text{Ni}/\text{ZrO}_2}$  is the total energy,  $E_{\text{Ni}}$  is the spin polarized energy of the atomic nickel,  $\theta$  the number of Ni atom per unit cell and  $E_{\text{ZrO}_2}$  is the naked  $\text{ZrO}_2$  slab (or bulk) energy. The relation (2) is still valid for the calculation of the adsorption energy, when several atoms are considered. The full model was allowed to relax with the conjugated gradient algorithm until the difference in energy was smaller than 0.001 eV.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Experimental part

#### 4.1.1. X-ray diffraction of $\text{ZrO}_2$ support

The XRD pattern of  $\text{ZrO}_2$  support is reported in Fig. 1.a. The identification of the reflections, using JCPDS file No. 37-1484, indicates that the  $\text{ZrO}_2$  has a monoclinic structure. The space group given by CHEKCELL software [37] is  $P2_1/c$ . The cell parameters, calculated using Rietvelt refinement method [38], are:  $a = 5.146 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.211 \text{ \AA}$ ;  $c = 5.314 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99.24^\circ$  and the volume is  $140.66 (\text{ \AA}^3)$ .

#### 4.1.2. X-ray diffraction of $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$

The  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  XRD pattern, reported in Fig. 1.b, shows a decrease of the peak intensities, while the one situated at  $2\theta = 38.51^\circ$  its intensity

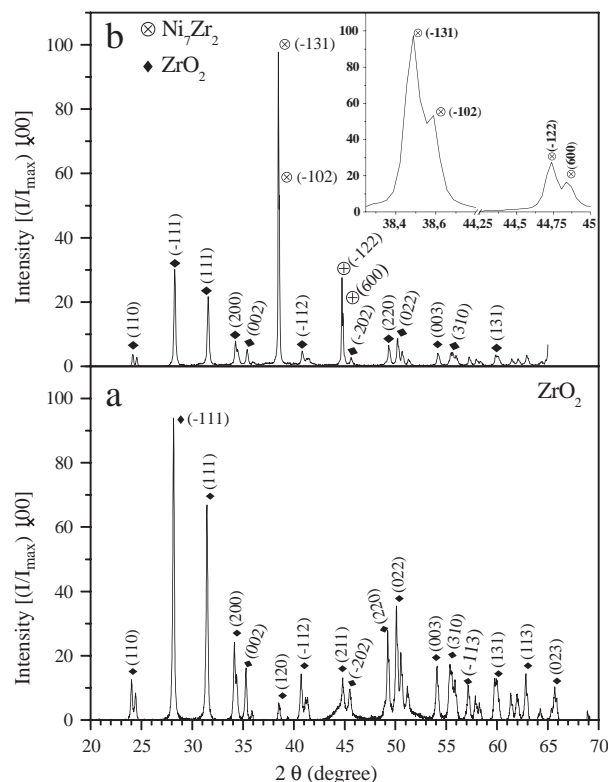


Fig. 1. XRD patterns of: (a)  $\text{ZrO}_2$  support and (b)  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  after irradiation (dose = 92 kGy; dose rate =  $5 \text{ kGy h}^{-1}$ ) and  $\text{H}_2$  treatment at  $250^\circ \text{C}$ .

Table 1

Comparison of bulk unit cell parameters for monoclinic zirconia.

Cell parameters	Present work		Other works				
	Calculated	Measured	Calculated		Measured (XRD)		
	GGA	XRD	PBE[40]	LDA[41]	GGA[12]	[42]	[43]
a (Å)	5.119	5.146	5.184	5.102	5.192	5.145	5.147
b (Å)	5.253	5.211	5.274	5.181	5.254	5.208	5.212
c (Å)	5.257	5.314	5.358	5.264	5.358	5.311	5.312
$\beta$ ( $^\circ$ )	98.84	99.24	99.30	99.65	99.23	99.23	99.22

increases. Besides, new peaks appear at  $2\theta = 44.68^\circ$  and  $50.23^\circ$ . Others peaks coincide with that of  $\text{ZrO}_2$  ( $2\theta = 55.60^\circ$ ;  $57.30^\circ$ ). These reflections indicate that a new phase, which is well crystallized, is formed. A careful consideration of all JCPDF files of the phases, which contain Zr, Ni and/or O ( $\text{Zr}_4\text{Ni}_2\text{O}$ ;  $\text{Zr}_3\text{NiO}$ ;  $\text{Ni}_4\text{ZrO}$ ;  $\text{Zr}_{0.67}\text{Ni}_{0.22}\text{O}$ ;  $\text{NiZr}$ ;  $\text{NiZr}_2$ ;  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ;  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ;  $\text{Zr}_4\text{Ni}_2\text{O}$ ...), shows that this new phase is  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ , with a monoclinic structure (JCPDF file N° 26–1291). The cell parameters of  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ , as reported in the later file, are:  $a = 12.192 \text{ \AA}$ ;  $b = 8.225 \text{ \AA}$ ;  $c = 4.691 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95.594^\circ$  and the volume is equal to  $468.17 (\text{ \AA}^3)$ . In this structure the Ni–Zr distance is  $d_{\text{Ni–Zr}} = 2.76 \text{ \AA}$ . The reported values, from  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  interfaces studies, of this distance are 2.63 [1] and  $2.72 \text{ \AA}$  [39]. Note that the formation of this phase at the  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  interface has not been reported in previous works. This result could be explained by the strong reducing character of the sample medium during irradiation.

### 4.2. Theoretical part

#### 4.2.1. DFT study of bulk and surfaces of $m\text{-ZrO}_2$

The bulk and surface properties of zirconia are investigated by DFT-GGA. The results of the calculations of the cell parameters of monoclinic  $\text{ZrO}_2$ , reported in Table 1, are in good agreement with available experimental and theoretical data (Fig. 2).

It is well known that for the monoclinic structure, the low indices surfaces are  $(\bar{1}11)$  and  $(\bar{1}01)$ . Their calculated energies for a relaxed slab are  $1.224$  and  $1.548 \text{ J/m}^2$  [40] per  $\text{ZrO}_2$  unit, in good agreement with reference [13]. Note that a selected slab contains four  $\text{ZrO}_2$  layers (Fig. 3), which is repeated periodically in three dimensions.

The  $(\bar{1}11)$  and  $(\bar{1}01)$  surfaces are represented by slab models and the number of zirconium and oxygen atoms in each surface is 16 Zr and 32 O respectively.

For the relaxed slab, four Zr atoms (from  $\text{Zr}_1$  to  $\text{Zr}_4$  in the first layer; from  $\text{Zr}_5$  to  $\text{Zr}_6$  in the second layer) are present on each layer of the  $(\bar{1}11)$  surface (Fig. 3.a). The zirconium atoms  $\text{Zr}_1\text{--Zr}_3$  are 6-fold coordinated, whereas the  $\text{Zr}_5\text{--Zr}_6$  are 7-fold coordinated. The surface

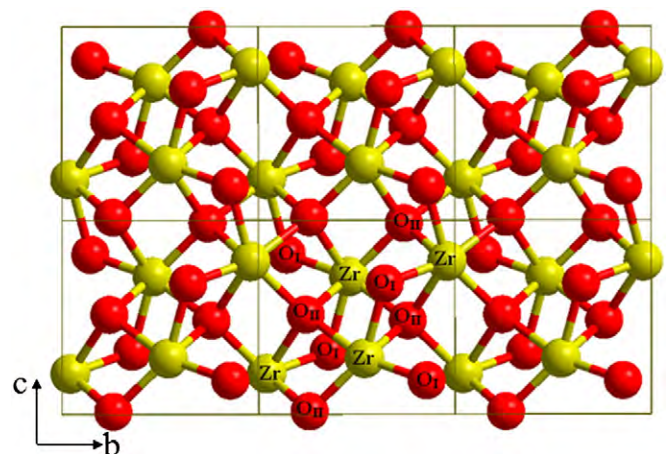


Fig. 2. Bulk of  $m\text{-ZrO}_2$ .



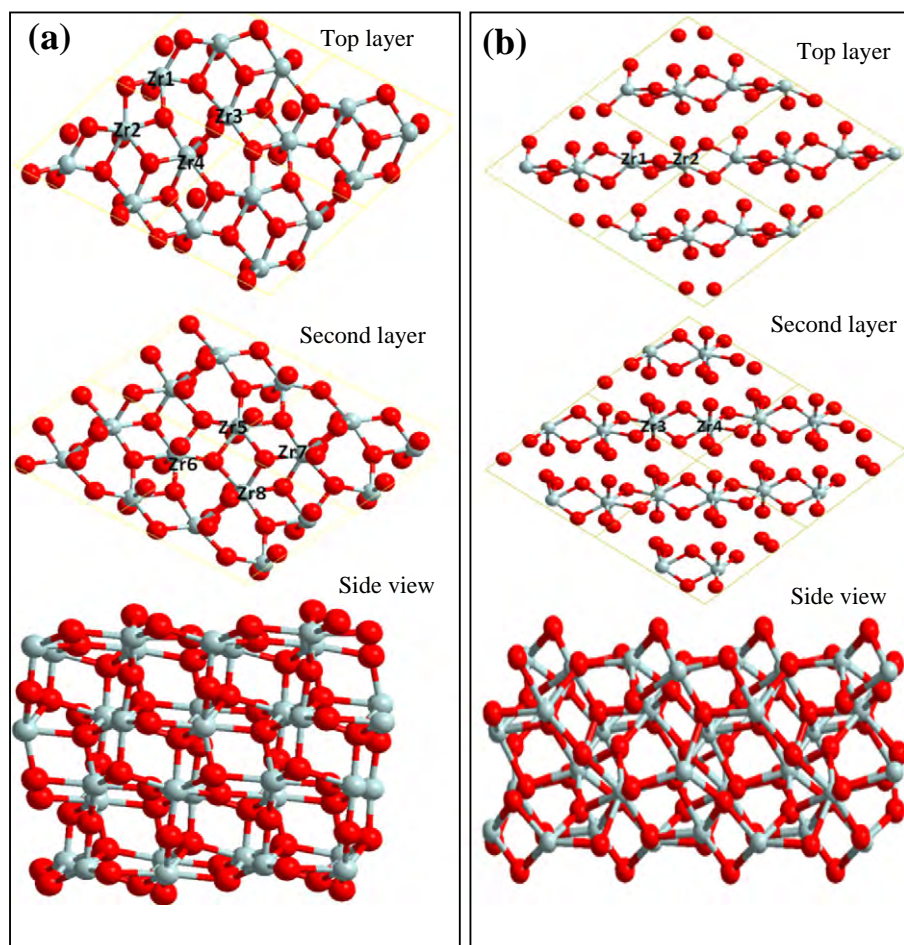


Fig. 3. Relaxed slab for the  $(\bar{1}11)$  surface (a) and for the  $(\bar{1}01)$  surface (b).

oxygen atoms are 3-fold coordinated, except one of them which is 2-fold coordinated. The formers are in planar environment as in the bulk, while the latter is pointing outward from the surface.

Fig. 3.b illustrates the relaxed  $(\bar{1}01)$  slab used in the calculations. Because of the double unit cell, symmetry within the cell is present. Two non-equivalent Zr atoms, referred  $Zr_1$  and  $Zr_2$ , are present in the top layer.  $Zr_1$  atoms are 5-fold coordinated, while  $Zr_2$  atoms are 6-fold coordinated. The Zr atoms from the second layer are 7-fold coordinated and lay deep in the grooves. The outmost oxygen atoms (2-fold

coordinated) are pointing outward from the surface. The remaining oxygen atoms are 3-fold coordinated (Fig. 3.b). Four of them lie in the surface plane, while the two remaining are displaced inward, away from the surface.

Note that the present results are in good agreement with previous works [13,40].

Top and second layers and side view are presented for both surfaces. The Zr and O atoms are coloured in light grey and red, respectively.

Table 2  
Nickel insertion energy in  $ZrO_2$  bulk.

$\theta$	Nickel position	$E_{ins}$ (eV)	Parameters			$d_{Ni-Zr}$ (Å)	$d_{Ni-O}$ (Å)	$\frac{\Delta V}{V}$ (%)
			a, b, c (Å)	$\alpha, \beta, \gamma$ (°)				
1	(0.5,0.5,0.5)	-1.43	a = 5.4364	$\alpha = 90.4517$	2.54	1.90	6	
			b = 5.2559	$\beta = 101.3308$	2.48	1.91		
			c = 5.3282	$\gamma = 89.1578$		2.02		
2	(0.5,0.5,0.5) (0.4,0.04,0.69)	-2.33	a = 5.5976	$\alpha = 89.6870$	2.58	1.88	11	
			b = 5.3438	$\beta = 106.3816$	2.58	1.93		
			c = 5.5239	$\gamma = 90.1491$		2.04		
3	(0.5,0.5,0.5) (0.4,0.04,0.69) (0.43,0.07,0.65)	-2.45	a = 5.9165	$\alpha = 87.9916$	2.53	1.88	19	
			b = 5.4020	$\beta = 102.0409$		1.90		
			c = 5.5942	$\gamma = 97.8976$		1.99		
4	(0.5,0.5,0.5) (0.4,0.04,0.69) (0.43,0.07,0.65) (0.94,0.93,0.08)	-2.88	a = 6.6292	$\alpha = 86.5080$	2.56	1.91	26	
			b = 5.1512	$\beta = 94.4309$		1.92		
			c = 5.6636	$\gamma = 97.4665$		2.08		
						2.22		

#### 4.2.2. DFT study of Ni-( $m$ - $ZrO_2$ ) interaction

The nickel diffusion into zirconia is studied. To determine the most favourable configuration for the formation of Ni–Zr alloy, Ni–Zr

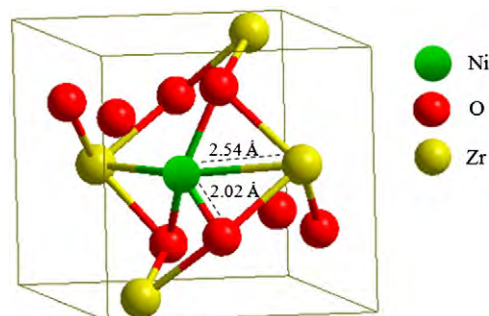


Fig. 4. Nickel insertion in the bulk: the optimized geometry for  $\theta = 1$  is shown.

**Table 3**  
Nickel insertion and adsorption energy in ( $\bar{1}01$ ) and ( $\bar{1}11$ ) surfaces of  $m\text{-ZrO}_2$ :

	Surface	E (eV)	$d_{\text{Ni-O}}$ (Å)	$d_{\text{Ni-Zr}}$ (Å)	Final site
Insertion	( $\bar{1}11$ )	−1.57	2.59	2.05	Bound to 4 O
	( $\bar{1}01$ )	−1.80	2.53	1.82 2.05	Bound to 4 O and 2 Zr
Adsorption	( $\bar{1}11$ )	−1.40	–	1.77	Top O
		−1.21	2.59	1.79	Bridging O and Zr
		−2.22	2.39	1.82	Bound to 2 O and Zr
		–	–	1.90	–
	–1.90	2.47–2.51	1.91	2.00	Bound to 3 O and 2Zr
	–	–	2.01	–	–
	( $\bar{1}01$ )	−1.76	2.51	1.75	Bridging O and Zr
		−1.60	2.53	1.80	Bridging O and Zr
−1.80		2.53	1.81	Bound to 2 O and Zr	
–		–	2.05	–	

distance is estimated in several configurations. Thus, the Ni insertion in the bulk and in the ( $\bar{1}11$ ) and ( $\bar{1}01$ ) slabs of  $\text{ZrO}_2$  is investigated.

**4.2.2.1. Insertion into the bulk.** The nickel insertion into the bulk of  $m\text{ZrO}_2$  is investigated by DFT-GGA. Since the interstitial sites of the monoclinic structure are not well defined (as in the cubic case), random sites have been chosen (Table 2, column 2). We have investigated four insertion concentrations. When the nickel concentration increases, the lattice parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$  increase (Table 2) and the insertion becomes more exothermic. These DFT-GGA results reveal an expansion of the bulk, from 6 to 26%, ( $\Delta V/V$ , Table 2) and an improvement of the insertion capacity.

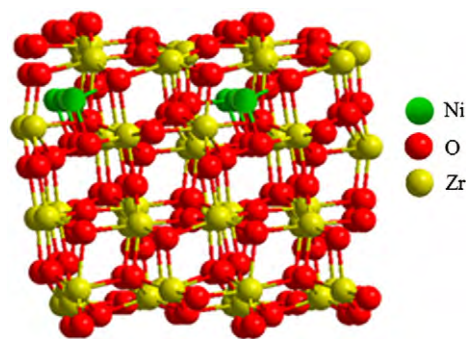
For  $\theta=1$ , the Ni is bounded to 3 O and 2 Zr atoms. For other concentrations, the Ni atoms are always bound to O (at least two atoms) and Zr (at least one). Insertion energies correspond to the insertion of 1–4 atoms (Table 2). The energies for the successive adsorptions of individual Ni atoms are decreasing excepting that for  $\theta=3$  to  $\theta=4$ . They are all exothermic. The determination of coordination depends on the distance cut-off, defining a bond. The “short” Ni–Zr distances range from 2.48–2.58 Å (Table 2), which indicate strong bonds. When compared with the equilibrium Ni–Zr distance in Ni–Zr alloy (2.63 Å [1] 2.72 Å [39]), they are much shorter. Similarly the Ni–O distances from Table 2 appear shorter than those from the nickel oxide (2.08 Å).

The angles values ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) indicate that there is a reduction in the symmetry of the bulk. The Ni–Zr distances, obtained after optimization in the four cases, are in good agreement with the equilibrium distance mentioned above. It is noted that the nickel atom is only linked with  $\text{O}_1$  because  $\text{O}_2$  is saturated (Fig. 4).

**4.2.2.2. Insertion in surfaces.** In this section, insertion in the surfaces ( $\bar{1}11$ ) and ( $\bar{1}01$ ) is investigated, all possible combinations of insertion sites being tested and the corresponding geometries being fully optimized.

In the most stable insertion mode on the ( $\bar{1}01$ ) surface, the atomic nickel is coordinated to many atoms, 4 O and 2 Zr. Note that constraining the lattice parameter of the surface may prevent horizontal relaxation. An expansion of the cell would increase the distance of the Ni atom with the neighbours. Similar comment than for the bulk insertion is valid. Table 3 reveals that Ni–O (2.05 Å) and Ni–Zr distance (2.59 Å) are short. The insertion in the slab with ( $\bar{1}11$ ) orientation appears as connecting the Ni atom with only four O. Note that two Zr atoms are not very far from 3 Å. The corresponding Ni–Zr bonds are not represented in Fig. 5b.

The insertion in the ( $\bar{1}01$ ) surface, is particularly easy, more favourable than the insertion in the ( $\bar{1}11$ ) surface (−1.80 eV compared to −1.57 eV). The ( $\bar{1}11$ ) surface is denser, ( $50.58 \text{ \AA}^2$  for the unit cell



**Fig. 5.** Nickel insertion in the ( $\bar{1}11$ ) surface.

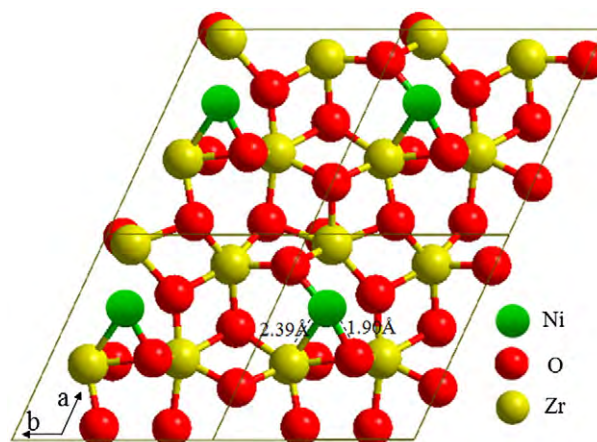
reported to 4  $\text{ZrO}_2$  units) than the ( $\bar{1}01$ ) surface ( $71.87 \text{ \AA}^2$ ). Then, penetration is easier in the later (less dense and less stable).

When the nickel is inserted between the upper and the underneath slab, three bonds are made. The Ni– $\text{Zr}_6$  distance is 2.53 Å and the two bonds with oxygen atoms are 1.82 Å and 2.05 Å.

**4.2.2.3. Nickel adsorption on zirconium oxide.** The adsorption of nickel on the two most stable surfaces of  $\text{ZrO}_2$  ( $\bar{1}11$ ) and ( $\bar{1}01$ ) is studied. Since the unit cell contains four zirconium atoms, the coverage is  $\theta=1/4$ . The nickel adsorption calculations are performed on the upper slab of the surfaces described above.

Concerning the ( $\bar{1}11$ ) surface, the nickel atom was first placed above  $\text{O}_1$ . Ni atom became slightly tilted, but it remains close to the initial position. Next, the nickel atom was initially placed atop of  $\text{Zr}_1$ . During the optimization, the nickel atom moved to a bridging position, binding to both  $\text{Zr}_1$  and  $\text{O}_1$ . This improved the adsorption energy which remains smaller than for atop adsorption (Table 3). The largest adsorption was obtained when Ni became more coordinated, to one Zr and 2 O atoms. Two bonds, Ni– $\text{O}_1$  (1.82 and 1.90 Å) and one Ni–Zr (2.39 Å), are formed (Fig. 6). Finally, increasing more the Ni coordination leads to a stable situation, which is however high in energy and therefore less probable. In this topology, Ni is bound to 3 O and 2 Zr atoms.

Most of the Ni–O bond distances (see Table 3) are shorter than those of the NiO oxide (2.08 Å). Similarly, most of the Ni–Zr bond distances are shorter than those of the Ni–Zr alloys (2.63–2.72 Å) [1,39]. This indicates strong binding with both O and Ni. In general, a metal atom binds only to the surface oxygen, accompanied by the reduction of the metal oxide cation [44–46]. In the case of  $\text{ZrO}_2$ , the



**Fig. 6.** Nickel adsorption on ( $\bar{1}11$ ) surface.

cation is not reducible and this explains why the adsorption on top of O is not that of lowest energy.

In the case of irreducible metal oxide (MgO), the adsorption of M (M = H or Au) by pairs, imposing the adsorption of  $M^+$  on O and that of  $M^-$  on the cation is the best possibility. This avoids reduction of the metal oxide. Due to its electron affinity, Au is an exception that may take electrons [45]. For others metals like Ni, one cannot expect such adsorption mode and the simultaneous binding to both O and Zr appears to be the best compromise.

The electron density on the Ni atom, which is bounded at the same time to anions and cations, remains more or less constant in a first approximation. The Bader analysis reveals the loss of  $\sim 0.32\text{--}0.44 |e|$  by Ni in the present study. A large fraction of these electrons is transferred to the Zr cations that are the closest to the Ni atom. For the strongest adsorption, (( $\bar{1}11$ ) surface for Ni–Zr and 2 Ni–O bonds), the global transfer is the smallest (0.32  $|e|$ ), whereas 0.2  $|e|$  are transferred on the Zr bound to the Ni atom.

The nickel adsorption on the ( $\bar{1}01$ ) surface is also calculated. The best energy (1.80 eV) is obtained when Ni is coordinated to one Zr and 2 O atoms as for the surface ( $\bar{1}11$ ) (Table 3). The binding energy is smaller than that obtained in the ( $\bar{1}11$ ) surface case. Surprisingly, the most stable surface ( $\bar{1}11$ ) is also the most reactive. This is not the case for water adsorption [40]. Similar observation has been done in the case of  $\text{TiO}_2$ –rutile.

To sum up, for the adsorption on ( $\bar{1}11$ ) surface, Ni atom preferentially occupies a top position on  $O_1$ , favouring Ni–O bound. It occupies the same position for the adsorption on ( $\bar{1}01$ ) surface, while the interaction energy becomes inferior for ( $\bar{1}11$ ) one.

From these two studies of surface insertion and adsorption, the comparison of energies allows us to conclude that the nickel atoms are easily inserted across the surface ( $\bar{1}01$ ) by an athermic reaction, while insertion through the surface ( $\bar{1}11$ ) is more difficult, penetration being endothermic.

The present theoretical results suggest that Ni-inserted (adsorbed)  $\text{ZrO}_2$  may evolve with the formation of Ni–Zr–O complexes at the interface. The experimental observation of  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$  agrees with Eremeev et al. calculations for Ni/cubic  $\text{ZrO}_2$  [1]. They find a value of the equilibrium Zr–Ni bond length (2.63 Å), lower than the sum of the corresponding atomic radii and concluded that there is a strong metallic bonding between two atoms of these transition metals at the interface. Their calculations reveal a metal bonding character between Ni and Zr atoms at Ni/Zr interface [20]. The formation of Ni–Zr bound, may result from s–d and d–d hybridizations.

Note that the adsorption/insertion energies, calculated in the present work, correspond to perfect surface in vacuum and do not reflect the experimental conditions, where the  $\text{ZrO}_2$  surface is hydroxylated. In addition, the radiolytic process involves a reduction of this surface. Therefore, these theoretical results represent a preliminary step for more complicated models.

## 5. Conclusion

The main objective of the present study was to examine closely the interaction between nickel and monoclinic zirconia, using XRD analysis and DFT calculations. The achievements of the present study are summarized as follows:

- $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$  is evidenced by XRD patterns in the Ni/ $\text{ZrO}_2$  catalysts after irradiation and  $\text{H}_2$  treatment. The structural parameters calculated for the optimized bulk ( $m\text{-ZrO}_2$ ) are in good agreement with the available results in the literature.
- Nickel insertion both in bulk material and ( $\bar{1}01$ ) and ( $\bar{1}11$ ) surfaces is investigated. The results show that an increase amount of inserted nickel from one Ni for 4 Zr to an equivalent amount enhances the insertion energy and makes insertion more exothermic.

It is accompanied by a lattice expansion (6–26%) and a reduction of symmetry.

- Nickel adsorption on ( $\bar{1}01$ ) and (( $\bar{1}11$ ) surfaces of  $m\text{-ZrO}_2$  is examined. The adsorption energies show that in the case of ( $\bar{1}11$ ) surface, Ni atoms preferentially occupy the top position on oxygen. This configuration has the lowest adsorption energy, favouring the Ni–O bound. For the adsorption on ( $\bar{1}01$ ) surface, Ni atoms occupy the same position and the interaction energy becomes inferior for ( $\bar{1}11$ ) one.
- Surface insertion and adsorption calculations show that nickel atoms can penetrate inside the oxide much more easily across the surface ( $\bar{1}01$ ), than through the surface ( $\bar{1}11$ ).

In the present study, theoretical calculations show that, in the Ni– $m\text{ZrO}_2$  system, adsorption and insertion processes may evolve with the formation of Ni–Zr–O complexes at the interface. A simultaneous binding to both O and Zr appears to be the best compromise. To explain the experimental observation of Ni–Zr bound, other mechanisms such as substitution of O or Zr atoms by nickel or hydroxylated surface have to be considered. The present results constitute an initial approach to the study of Ni– $m\text{ZrO}_2$  interface.

## Acknowledgement

This work has been supported by Franco Algerian Cooperation (Contract CNRS/DPGRS No. 15940) and by research funds, Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria. The authors are grateful to Monica Calatayud and Zeghda Larouk for helpful discussions and comments during this work.

## References

- [1] S.V. Eremeev, L.Yu. Nemirovich-Danchenko, S.E. Kul'kova, Phys. Solid State 50 (3) (2008) 543.
- [2] M.C. Munoz, S. Gallego, J.I. Beltran, J. Cerda, Surf. Sci. Rep. 61 (2006) 303.
- [3] J.N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schroder, H. Schwarz, Int. J. Mass Spectrom. 85 (182/183) (1999) 85.
- [4] S. Heimbuch, F. Dong, J.J. Rocca, E.R. Bernstein, J. Opt. Soc. Am. B 25 (2008) 85.
- [5] K.D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333.
- [6] V. Fiorentini, G. Guller, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 266101.
- [7] O. Syzgantseva, M. Calatayud, C. Minot, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 11918.
- [8] O. Syzgantseva, M. Calatayud, C. Minot, Chem. Phys. Lett. 503 (2011) 12.
- [9] R.L. Puurunen, Chem. Vap. Deposition 11 (2005) 79.
- [10] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Langmuir 14 (1998) 3556.
- [11] J.C. Garcia, L.M.R. Scolfaro, A.T. Lino, V.N. Freire, G.A. Farias, C.C. Silva, H.W. Leite Alves, S.C.P. Rodrigues, E.F. da Silva, J. Appl. Phys. 100 (2006) 104103.
- [12] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 59 (1999) 4044.
- [13] A. Christensen, E.A. Carter, Phys. Rev. B 58 (1998) 8050.
- [14] A. Hofmann, S.J. Clarks, M. Opper, I. Hanhndorf, Chem. Phys. 4 (2002) 3500.
- [15] X. Zhao, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 65 (2002) 075105.
- [16] Y.-Q. Song, D.-H. He, B.-Q. Xu, Appl. Catal., A 337 (2008) 19.
- [17] V. Garcia, J.J. Fernandez, W. Ruiz, F. Mondragon, A. Moreno, Catal. Commun. 11 (2009) 240.
- [18] M.H. Youn, J.G. Seo, S. Park, J.C. Jung, D.R. Park, I.K. Song, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 7457.
- [19] F. Cova, D.G. Pintos, A. Juan, B. Irigoyen, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 7456.
- [20] S.V. Eremeev, S. Schmauder, S. Hocker, S.E. Kulkova, Surf. Sci. 603 (2009) 2218.
- [21] J.I. Beltran, S. Gallego, J. Cerda, M.C. Munoz, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 2737.
- [22] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E.H. Boudjennad, J. Belloni, M.M. Bettahar, N. Keghouche, Catal. Today 113 (2006) 157.
- [23] Z. Chafi, N. Keghouche, C. Minot, Surf. Sci. 601 (2007) 2323.
- [24] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latrèche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier, Radiat. Phys. Chem. 74 (2005) 185.
- [25] J.A. Laverne, L.A. Tandon, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 380.
- [26] JCPDS, International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2001.
- [27] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- [28] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 48 (1993) 13115.
- [29] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251.
- [30] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [31] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 671.
- [32] P.E. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [33] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.

- [34] C.E. Moore, Ionization Potential and Ionization Limits from the Analysis of Optical Spectra; Natl. Bur. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (US) Circ. No. 34, US GPO, Washington, DC, 1970.
- [35] S. Chiodo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 175.
- [36] A. Markovits, M.K. Skalli, C. Minot, G. Pacchioni, N. Lopez, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8172.
- [37] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/chekcell.zip>.
- [38] A. Boulouf, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* 37 (2004) 724.
- [39] J.I. Beltrán, S. Gallego, J. Cerdá, M.C. Muñoz, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 68 (2003) 075401.
- [40] S.T. Korhonen, M. Calatayud, A.O.I. Krause, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6469.
- [41] L.K. Dash, N. Vast, P. Baranek, M.C. Cheynet, L. Reining, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 245116.
- [42] D.K. Smith, H.W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 983.
- [43] JCPDS, International Centre for Diffraction Data file No 37-1484 50 (2001).
- [44] S. Fernandez, A. Markovits, C. Minot, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14010.
- [45] M. Calatayud, A. Markovits, C. Minot, *Catal. Today* 89/3 (2004) 269.
- [46] J. Ahdjoudj, A. Markovits, C. Minot, *Catal. Today* 50 (1999) 541.



## ETUDE PAR DFT+U DE L'INTERACTION Ni-CeO<sub>2</sub>

Reçu le 04/04/2009 – Accepté le 14/12/2010

### Résumé

L'étude de l'interaction Ni-CeO<sub>2</sub> a été entreprise en utilisant une méthode *ab initio* basée sur la DFT+U. Dans une première étape, les valeurs du paramètre d'Hubbard,  $U_{\text{eff}}$ , ont été déterminées après ajustement du paramètre de maille et de l'énergie de gap du volume de l'oxyde de cérium. Elles sont respectivement de 3 et 5 eV pour les approximations GGA et LDA. Nous avons ensuite étudié d'une part la possibilité d'insérer le nickel atomique dans le volume de CeO<sub>2</sub>. D'autre part, nous avons testé les effets de l'insertion et l'adsorption de Ni dans les surfaces les plus stables (111) et (110) de CeO<sub>2</sub>. Les résultats des calculs DFT+U sont en bon accord avec ceux que nous avons précédemment trouvés en utilisant un calcul DFT concernant les sites favorables de l'atome de nickel et le nombre de liaisons. Toutefois, l'approximation LDA+5 eV, a permis d'obtenir des énergies plus favorables ainsi que des distances comparables à celles observées expérimentalement à l'interface métal/oxyde dans les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> synthétisés sous irradiation. Une expansion du volume est observée lors de l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium. Concernant l'adsorption sur les surfaces, la meilleure énergie est trouvée dans le cas où l'atome de nickel est situé en position bridge entre deux atomes d'oxygène sur la surface (110). Finalement, les calculs montrent que le nickel s'insère plus facilement dans la surface (110) avec une meilleure énergie d'insertion, obtenue par l'approximation LDA+5 eV, de 4,071 eV.

**Mots-clés:** Ni, CeO<sub>2</sub>, DFT+U, GGA, LDA, Surfaces, insertion, adsorption..

### Abstract

Theoretical study of the Ni-CeO<sub>2</sub> system, with an *ab initio* method based on the density functional theory DFT+U is undertaken. In a first step, the Hubbard terms,  $U_{\text{eff}}$ , are determined by optimisation of both cell parameter and the gap energy of cerium oxide bulk. Hence, we take  $U_{\text{eff}} = 3$  et 5 eV for GGA and LDA approximation respectively. In a second step, we examined, on one side the possibility of inserting atomic nickel in the bulk of CeO<sub>2</sub>. The effect of both insertion and adsorption on the stable surfaces of CeO<sub>2</sub> such as (111) and (110) is also studied, in the other side. The calculation results with DFT+U are in good agreement with our previous one, which are used with a GGA approximation, concerning the nickel inserted sites and the band length number. It is shown that the amount of insertion enhance the cell parameter and the insertion energy. The LDA+5 eV approximation do not only give a good energy convergence but also agrees with experiment data to explain the metal/oxide interface in Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst synthesized by radiolysis. The best adsorption energy is observed on (110) surface. This energy corresponds to a nickel atom, situated between two oxygen atoms, in a bridge site. Finally, the LDA+5 eV calculations show that nickel inserted easily on the (110) surface with an energy equal to 4,071 eV.

**Keywords:** Ni, CeO<sub>2</sub>, DFT+U, GGA, LDA, Surfaces, insertion, adsorption.

Z. CHAFI<sup>1,2,3</sup>

N. OUAFEK<sup>1</sup>,

E. BOUDJENNAD<sup>1,2</sup>

N. KEGHOUCHE<sup>1</sup>,

C. MINOT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux, route Ain El Bey Constantine.

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Théorique, université Pierre et Marie Curie Paris France.

<sup>3</sup>Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, route de Constantine, Université Larbi Tbessi –Tebessa-

### ملخص

تمت دراسة الجملية Ni-CeO<sub>2</sub>، باستعمال طريقة المبدأ الأول المعتمد على نظرية دالة الكثافة DFT+U. في المرحلة الاولى، نقوم بتعيين قيم  $U_{\text{eff}}$  وذلك بعد تعيين ثابت الشبكة و طاقة العصابة المحرمة لأكسيد السيريوم. قيم  $U_{\text{eff}}$  تقدر ب 3 و 5 الكتروفولط لتقريب التدرج المعمم GGA و تقريب الكثافة الموضوعية LDA على التوالي. في المرحلة الثانية قمنا بدراسة و من جهة احتمال انغراس ذرات النيكل في بلورة CeO<sub>2</sub> و من جهة أخرى قمنا باختبار آثار انغماس و امتزاز النيكل في المستويات البلورية الأكثر استقرارا (111) و (110) لبلورة CeO<sub>2</sub>. نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريب DFT+U بينت أنها تتفق جيدا مع النتائج المتحصل عليها أنفا باستعمال طريقة DFT و ذلك فيما يخص مواقع الانغراس و عدد الروابط بين الذرات. كما يجدر الذكر ان الطريقة LDA+5 eV سمحت بإيجاد تقارب جيد للطاقة و أطوال روابط و التي هي متفاربة مع تلك المتحصل عليها تجريبيا في الحد الفاصل معدن- اكسيد المتواجد في المحفز Ni/CeO<sub>2</sub> المحضر تحت تأثير الإشعاعات الأيونية. لاحظنا أن ثابت الشبكة يتزايد مع ذرات النيكل المنغرس في بلورة أكسيد السيريوم. فيما يخص امتزاز النيكل في المستويات البلورية، أحسن طاقة لوحظت في حالة ذرة النيكل اين تتواجد فوق ذرتي أكسجين مشكلتا جسر وذلك في المستوي البلوري (110). أخيرا نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريب LDA+5 eV أثبتت ان ذرة النيكل تنغرس بسهولة في المستوي البلوري (110) بطاقة تقدر ب 4,071 الكتروفولط.

**الكلمات المفتاحية:** Ni، CeO<sub>2</sub>، DFT+U، GGA، LDA، المستويات البلورية، الانغراس، امتزاز

# I

## NTRODUCTION

L'oxyde de cérium est connu pour ses diverses applications à savoir : la catalyse à trois voies (TWC) [1,3], l'élimination de l'oxyde de soufre [4], le traitement des eaux usées [5] et l'amélioration des propriétés catalytiques. A l'état stœchiométrique, l'oxyde de cérium est considéré comme isolant, la valeur expérimentale de l'énergie de gap est environ 6 eV. Cette énergie est calculée entre les deux états : O 2p et Ce 5d [6-8], alors qu'à l'état réduit il devient conducteur. L'écart de la stœchiométrie lui confère une grande capacité de transport et de stockage de l'oxygène [9,13]. L'oxyde de cérium possède une constante diélectrique élevée ainsi qu'une bonne épitaxie avec le silicium [12]. Pour ces raisons, il est considéré comme un matériau d'avenir dans le domaine de la microélectronique. Notons que l'adsorption du métal modifie le degré d'oxydation des atomes dans la cérium et en quelque sorte la font dévier de l'état normal (stœchiométrique). Ce phénomène électronique s'ajoute à l'effet dispersif.

L'interaction des atomes d'un métal avec les surfaces d'oxydes intéresse aussi bien la théorie que l'expérience. Ceci est dû à l'importance de cette interaction dans plusieurs technologies comportant l'interface gaz-métal, à savoir les pilotes microélectroniques et les supports catalytiques [14,15].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est désormais devenue un outil plus au moins standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique, complétant ainsi les connaissances expérimentales par des simulations numériques basées sur la mécanique quantique. Dans nos travaux précédents, nous avons progressé dans la connaissance de l'interaction X-CeO<sub>2</sub> (X = H, Ni) en utilisant les principes de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [16-18]. Dans ce présent travail, nous essayons d'améliorer les résultats de l'interaction de nickel-oxyde de cérium déjà trouvés en utilisant la théorie de la DFT+U, où U est un paramètre de répulsion électrostatique proposé comme correction pour rendre compte du caractère isolant des oxydes en général et l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> en particulier.

L'idée fondamentale de cette théorie consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système localisé (type Hubbard), en considérant les électrons « d » et « f » comme plutôt localisés [19]. Les corrélations électroniques sont donc trop importantes pour être traitées dans le cadre de la DFT. Pour chacune des orbitales, un terme supplémentaire est ajouté en utilisant un paramètre ajustable. Celui-ci tient compte de l'interaction coulombienne entre électrons afin d'obtenir le bon gap.

Au cours de ce travail, nous proposons de reprendre tous les calculs déjà trouvés [16] en utilisant la DFT+U avec les deux approximations : GGA+U et LDA+U. Pour

chaque méthode, il faut tout d'abord trouver la valeur du paramètre d'Hubbard en calculant l'énergie de gap du volume de cérium. Les résultats obtenus par les deux approximations GGA+U et LDA+U seront comparés entre eux en premier lieu. En deuxième lieu, une comparaison entre les résultats de la DFT seule et ceux de la DFT+U sera effectuée.

## 1. DETAILS DES CALCULS

Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le logiciel VASP (Vienne Ab initio Simulation Package) développé à l'institut de physique théorique de Vienne par Kresse [20-24]. La fonctionnelle que nous avons choisie est celle de Perdew et al [25,26] bien adaptée pour les oxydes des métaux. Les approximations utilisées sont : la GGA (Generalized Gradient Approximation) et la LDA (Local Density Approximation). Ce programme utilise une représentation des fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes adaptée à des calculs périodiques.

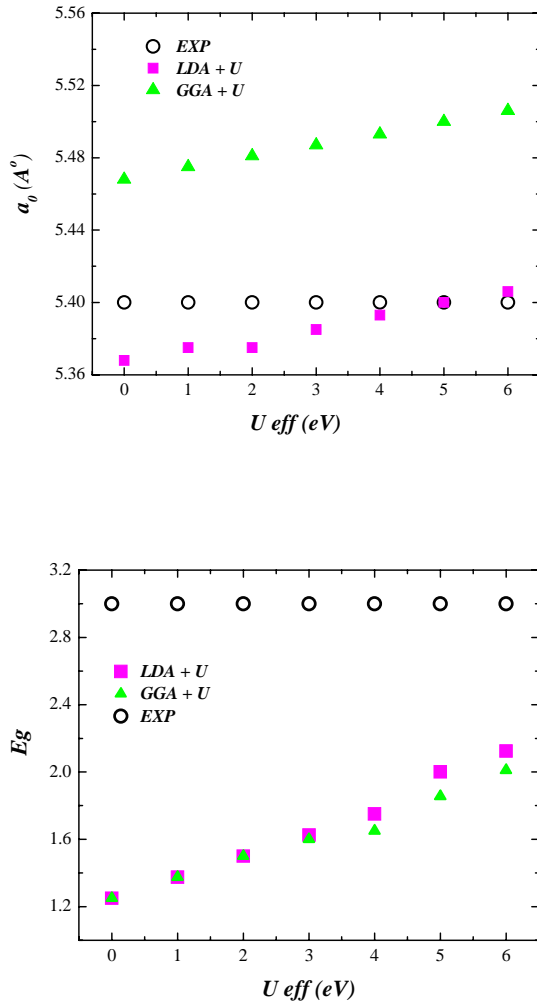
L'avantage principal du code VASP, du fait de son approche périodique, est tout à fait adapté à l'étude des solides et des surfaces. Les conditions aux limites périodiques permettent de travailler sur des systèmes infinis en ne considérant, par exemple, que la maille élémentaire dans le cas d'un cristal. Il est donc facile d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur une surface.

## 2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 3.1 Choix de $U_{\text{eff}}$

Dans ce paragraphe, nous allons choisir la valeur du paramètre  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ). Ceci dans les approximations LDA (Local Density Approximation) et GGA (General Gradient Approximation). Les calculs seront effectués à partir de la structure de l'oxyde de cérium avec une optimisation totale pour toutes les coordonnées atomiques du volume (ISIF = 3) et avec un maillage de la zone de Brillouin de 4x4x4. La détermination du paramètre  $U_{\text{eff}}$  se fait par ajustement de la valeur de l'énergie de gap, nous avons choisi le gap entre les niveaux 2p de l'oxygène et 4f du cérium. A partir de la valeur expérimentale du paramètre de maille trouvée dans un précédent travail [27], nous allons étudier la variation du paramètre de maille et l'énergie de gap (2p (O)- 4f (Ce)) avec la variation de  $U_{\text{eff}}$ . Le choix de  $U_{\text{eff}}$  se fait par rapport aux valeurs de la référence [7].

Nous remarquons que pour l'approximation LDA, la valeur du paramètre de maille trouvée pour une valeur de  $U_{\text{eff}}$  de 5 eV (figure 1), concorde bien avec le paramètre de maille expérimental et celui trouvé dans les références [7, 27]. Dans le cas de l'approximation GGA, la valeur du paramètre de maille trouvée dans la référence coïncide avec la valeur du potentiel effectif  $U_{\text{eff}} = 3$  eV.



**Figure 1 :** Variation du paramètre de maille (a) et de l'énergie de gap (b) en fonction de  $U_{eff}$ .

Nous allons maintenant étudier l'interaction du nickel atomique avec l'oxyde de cérium. Dans un premier lieu, nous étudierons l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium et dans les surfaces (111) et (110). Nous étudierons en deuxième lieu l'adsorption du nickel sur les surfaces. Notons que l'énergie du nickel atomique dans l'approximation GGA est égale à  $E_{Ni} = -0,52$  eV et elle est égale à  $E_{Ni} = -0,389$  eV dans l'approximation LDA.

### 3.2. Approximation LDA+5 eV

#### 3.2.1. Insertion du nickel dans le volume de CeO<sub>2</sub>

Nous avons effectué des calculs LDA+5 eV pour quatre taux d'insertion  $\theta = 1/4, 1/2, 3/4$  et 1. L'occupation des quatre sites correspond à un atome de nickel pour un atome de cérium ( $\theta=1$ ). Les résultats sont montrés dans le (Tableau 1).

D'après les résultats trouvés, nous remarquons que pour les quatre taux, le nickel se situe à une position où la

distance Ni-Ce est de l'ordre de **2,87 Å**, plus petite que celle trouvée dans les alliages Ni<sub>2</sub>Ce (~3 Å), mais meilleure que la distance trouvée par le calcul GGA [16]. En outre, comme les résultats trouvés par un calcul GGA, le réseau subit une forte relaxation par ajout d'atomes de nickel, car une expansion du volume est observée (Tableau 1). Le paramètre de maille passe de **5,400 Å** avant l'insertion à **5,579 Å** dans la dernière insertion. Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration du nickel, l'insertion devient plus exothermique c'est-à-dire que le volume de l'oxyde de cérium a une grande capacité d'insertion du nickel, qui s'effectue grâce à une dilatation du paramètre de maille. Ce comportement est en accord avec celui observé par des calculs DFT [16].

#### 2.2.2. Insertion/adsorption du nickel dans/sur les surfaces de CeO<sub>2</sub>.

En tentative de trouver un résultat de la distance Ni-Ce comparable à la valeur expérimentale [27], nous avons optimisé à l'aide d'un calcul LDA+U, en utilisant le code VASP, l'insertion puis l'adsorption du nickel dans (sur) les deux surfaces (111) et (110). Les résultats sont illustrés sur le (Tableau 2).

Sur la **Figure 2** nous avons représenté la position idéale de l'atome de nickel adsorbé sur la surface (110).

**Tableau 1 :** Résultats de l'insertion de nickel dans le volume de CeO<sub>2</sub> dans l'approximation LDA+U

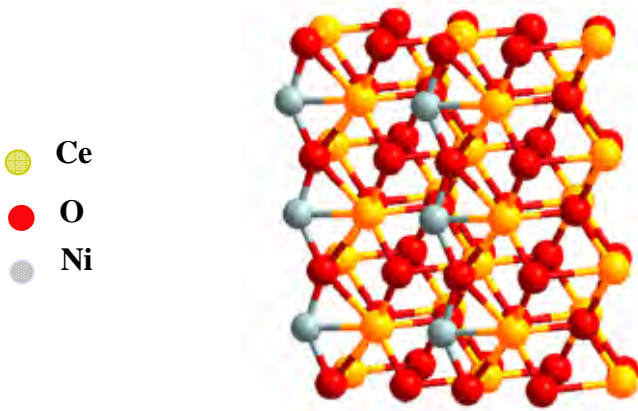
$\theta$	Position du nickel	$E_{tot}$ (eV)	$E_{ins}$ (eV)	$a_0$ (Å)	$d_{Ni-O}$ (Å)	$d_{Ni-Ce}$ (Å)
0	-	-100,057	-	5,400	-	-
1/4	(1/2 1/2 1/2)	-111,122	2,676	5,413	2,016 2,155 2,281(2) 2,498(2)	2,86(1)
1/2	(1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2)	-114,817	2,991	5,5167	1,973(2) 2,473 2,06 2,22 2,24	2,87(2)
3/4	(1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) (0, 1/2 0)	-118,939	3,288	5,582	1,885 2,498 2,509 1,879	2,87(1)
1	(1/2 0 0) (1/2 1/2 1/2) (0, 1/2 0) (0 0 1/2)	-123,664	3,497	5,579	1,818 1,842 2,222 2,016	2,86(1)

$E_{tot}$  : Energie totale,  $E_{ins}$  : Energie d'insertion/un atome de nickel,  $d_{Ni-O}$  : Longueur de la liaison Ni-O,  $d_{Ni-Ce}$  : Longueur de la liaison Ni-Ce,  $a$  : Paramètre de maille.

**Tableau 2 :** Insertion et adsorption du nickel dans/sur les surfaces (111) et (110) dans l'approximation LDA+U.

		Position du nickel	$E_{ins}$ (eV)	$d_{Ni-O}$ (Å)	$d_{Ni-Ce}$ (Å)
Insertion du nickel	dans la surface (111) $E_{ins} = -79,366$ eV	Ternaire	3,754	1,982(2) 1,875	2,479
		dans la surface (110) $E_{ins} = -71,596$ eV	Ternaire	4,071	1,932(2) 2,012
Adsorption du nickel	sur la surface (111) $E_{ads} = -79,366$ eV	Ternaire vide	3,298	2,164(3)	2,700(2)
		Ternaire plein	2,540	2,223(3)	2,153(1)
		Top	3,338	1,79(1)	3,341(3)
	sur la surface (110) $E_{ads} = -77,596$ eV	Top Ce	0,997	3,508(4)	2,812(1)
		Top O	0,506	2,094 (1)	3,938(2)
		Bridge1	4,071	1,932(2)	2,813(1)
		Bridge 2	2,788	1,981(2)	2,547(2)

$E_{tot}$ : Energie totale,  $E_{ins/ads}$ : Energie d'insertion/adsorption par rapport un atome de nickel,  
 $d_{Ni-O}$  : Longueur de la liaison Ni-O,  $d_{Ni-Ce}$  : Longueur de la liaison Ni-Ce.



**Figure 2 :** Position idéale de l'atome de nickel adsorbé sur la surface (110) : position bridge oxygène obtenue par une approximation LDA+U.

### 3.3. Approximation GGA+3 eV

Les mêmes calculs du paragraphe précédent seront effectués mais cette fois ci en utilisant l'approximation GGA+3 eV. Nous commencerons par l'étude de l'insertion du nickel atomique dans le volume de l'oxyde de cérium, ensuite l'insertion et l'adsorption dans et sur les surfaces (111) et (110).

#### 3.3.1. Insertion du nickel dans le volume de CeO<sub>2</sub>

Nous avons repris les calculs GGA+3 eV pour quatre taux d'insertion  $\theta = 1/4, 1/2, 3/4$  et 1. L'occupation des quatre sites correspond à un atome de nickel pour un atome de cérium ( $\theta=1$ ). Les résultats sont montrés dans le (Tableau 3).

**Tableau 3 :** Résultats de l'insertion de nickel dans le volume de CeO<sub>2</sub>

$\theta$	Position du nickel	$E_{tot}$ (eV)	$E_{ins}$ (eV)	$a_0$ (Å)	$d_{Ni-O}$ (Å)	$d_{Ni-Ce}$ (Å)
0	-	-101,088	-	3,48	-	-
1/4	(1/2 1/2 1/2)	-101,350	1,352	3,548	2,057(4)	2,592(6)
1/2	(1/2 0 0)	-105,793	1,812	3,649	2,083 2,069(2)	2,822(2)
	(1/2 1/2 1/2)	-	-	-	2,071 2,327	-
3/4	(1/2 0 0)	-108,398	1,916	3,724	1,917 1,994	2,975
	(1/2 1/2 1/2)	-	-	-	2,161(2)	-
1	(1/2 0 0)	-112,442	2,318	3,801	1,99 1,92	2,981
	(0 0 1/2)	-	-	-	2,16 2,54	-

$E_{tot}$  : Energie totale,  $E_{ins}$  : Energie d'insertion/un atome de nickel,  $d_{Ni-O}$  : Longueur de la liaison Ni-O,  $d_{Ni-Ce}$  : Longueur de la liaison Ni-Ce,  $a$  : Paramètre de maille.

#### 3.3.2. Insertion /adsorption du nickel dans et sur les surfaces de CeO<sub>2</sub>

Une optimisation à l'aide d'un calcul LDA+U en utilisant le code VASP de l'insertion et de l'adsorption du nickel dans et sur les deux surfaces (111) et (110) donne les résultats illustrés dans le **Tableau 4**.

La Figure 3 représente les positions ternaire vide, ternaire plein et top d'adsorption du nickel sur la surface (111) dans le cadre d'une approximation GGA+U.

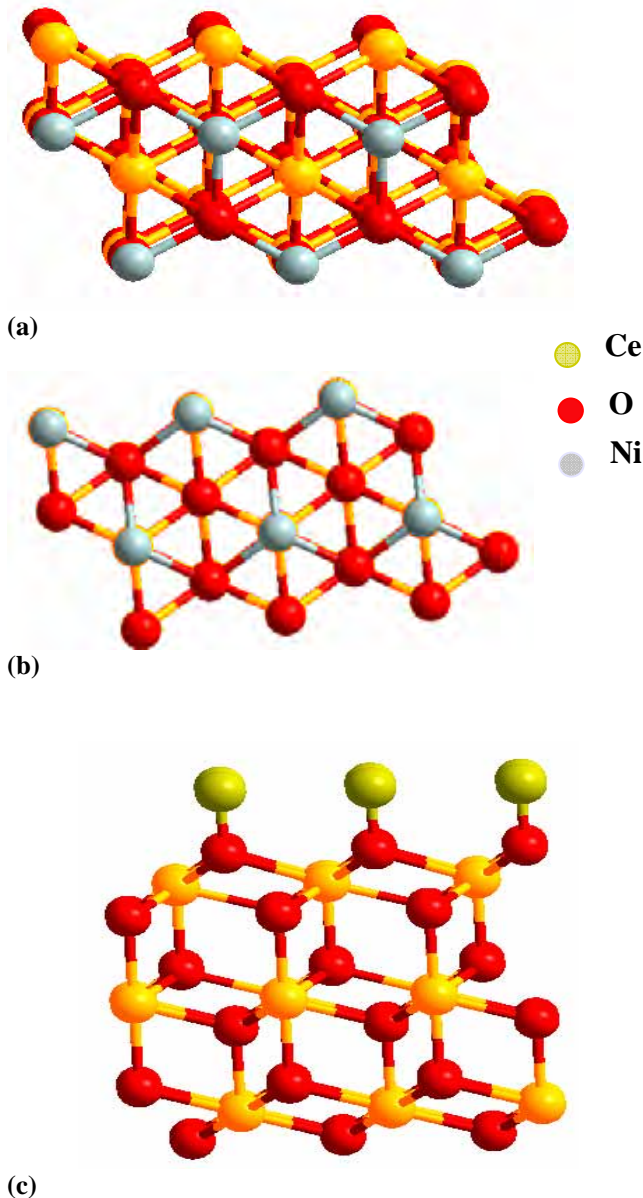
**Tableau 4 :** Insertion et l'adsorption du nickel dans/sur les surfaces (111) et (110) dans l'approximation GGA+U.

		Position du nickel	$E_{ins}$ (eV)	$d_{Ni-O}$ (Å)	$d_{Ni-Ce}$ (Å)
Insertion du nickel	dans la surface (111) $E_{ins} = -74,873$ eV	Ternaire	2,725	2,015(2) 1,914	2,507
		dans la surface (110) $E_{ins} = -73,129$ eV	Ternaire	2,897	2,052(2) 1,961
Adsorption du nickel	sur la surface (111) $E_{ads} = -74,873$ eV	Ternaire vide	2,285	2,274(3)	2,222(2)
		Ternaire plein	2,102	2,219(3)	2,273(1)
		Top	2,529	1,78(1)	3,351(3)
	sur la surface (110) $E_{ads} = -73,129$ eV	Top Ce	0,524	3,691(4)	2,754(1)
		Top O	0,434	2,18(1)	3,801(2)
		Bridge 1	3,368	2,00(2)	2,781(1)
		Bridge 2	1,87	1,97(2)	2,801(2)



## ETUDE PAR DFT+U DE L'INTERACTION Ni-CeO<sub>2</sub>

$E_{\text{tot}}$ : Energie totale,  $E_{\text{ins/ads}}$ : Energie d'insertion/adsorption par rapport un atome de nickel,  $d_{\text{Ni-O}}$ : Longueur de la liaison Ni-O,  $d_{\text{Ni-Ce}}$ : Longueur de la liaison Ni-Ce.



**Figure 3:** Adsorption du nickel sur la surface (111): (a) position ternaire vide, (b) position ternaire plein, (c) position Top, dans l'approximation GGA+U.

### 3.4. Comparaison des résultats

La comparaison des résultats trouvés avec les trois approximations : GGA [16], LDA+U et GGA+U permet de faire les remarques suivantes :

- ✓ La valeur du paramètre de maille est différente pour les trois approximations, la valeur la plus proche de la valeur expérimentale est celle trouvée par l'approximation LDA+5 eV

✓ Dans les trois approximations, une expansion du volume est observée lors de l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium. Elle s'accompagne d'une forte relaxation du réseau par ajout d'atomes de nickel.

✓ Dans les trois approximations et toujours dans le cas de l'insertion de l'atome de nickel dans le volume de CeO<sub>2</sub>, l'insertion devient plus exothermique avec l'augmentation de la concentration du nickel. Le volume de l'oxyde de cérium a donc une grande capacité d'insertion, observable par l'expansion du paramètre de maille avec le taux d'insertion.

✓ Dans les trois approximations, l'atome de nickel forme le même nombre de liaisons avec les deux atomes d'oxygène et de cérium mais de longueurs différentes (mêmes liaisons mais différentes longueurs pour les trois approximations).

✓ La meilleure énergie d'insertion (dans le volume de CeO<sub>2</sub>) est observée dans le cas de l'approximation LDA+5 eV (**3,497 eV**). Dans ce cas, la distance Ni-Ce est égale à **2,86 Å**.

✓ La distance **2,981 Å** de Ni-Ce (dans le cas de l'insertion dans le volume CeO<sub>2</sub>) est la plus proche de la valeur expérimentale (~3Å). Elle a été trouvée par l'approximation GGA+3 eV, mais avec une énergie plus basse que celle trouvée par l'approximation LDA+5 eV (**2,318 eV** par l'approximation GGA+3 eV et **3,497 eV** avec l'approximation LDA+5 eV).

✓ Concernant l'insertion dans les surfaces, la meilleure énergie est trouvée, pour les trois approximations, dans le cas où l'atome de nickel est situé dans un site ternaire dans la surface (110).

✓ La meilleure énergie d'insertion dans la surface (110) est obtenue par l'approximation LDA+5 eV (**4,071 eV** ce qui correspond à une distance Ni-Ce égale à **2,416 Å**).

✓ Concernant l'adsorption sur les surfaces, la meilleure énergie est trouvée, pour les trois approximations, dans le cas où l'atome de nickel est situé en position bridge entre deux atomes d'oxygène sur la surface (110).

En résumé, les approximations DFT+U améliorent les résultats sans intervenir sur les conclusions tirées de l'étude DFT.

## CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'interaction de l'atome de nickel avec l'oxyde de cérium. Cette étude concerne aussi bien l'insertion (dans le bulk et dans les surfaces) ainsi que l'adsorption sur les deux surfaces (111) et (110).

L'idée de ce travail est bien l'application d'une nouvelle méthode de calcul qui est la théorie de la DFT+U<sub>eff</sub> (U<sub>eff</sub> le paramètre d'Ubbard) qui donne une meilleure description pour les propriétés du volume de l'oxyde de cérium. Nous avons appliqué les deux approximations de cette méthode (GGA et LDA). Les deux valeurs de U<sub>eff</sub> sont déterminées après ajustement du paramètre de maille et de l'énergie de gap du volume de CeO<sub>2</sub>. Nous avons trouvé que pour l'approximation du gradient généralisé GGA U<sub>eff</sub> est égale à

3 eV, alors que pour l'approximation de la densité locale LDA elle est de 5 eV.

Nous avons suivi les mêmes étapes que celles que nous avons effectuées par DFT pour l'étude de l'interaction Ni-CeO<sub>2</sub> pour étudier l'insertion dans le bulk et dans les surfaces [16]. Les deux approximations LDA+5 eV et GGA+3 eV ont été appliquées. Nous avons obtenu les mêmes conclusions concernant les sites favorables de l'atome de nickel et le nombre de liaison. L'approximation LDA+5 eV, a permis d'obtenir des énergies plus favorables ainsi que des distances comparables à celles trouvées dans l'expérience.

En conclusion, il est clair et d'après nos calculs que pour une meilleure description de l'oxyde de cérium et ses interactions en particulier avec l'atome de nickel, l'approximation LDA+5eV est la mieux adaptée.

## REFERENCES

- [1] Terribile D., Trovarelli A., de Leitenburg C., Primavera A. and Dolcetti G., Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions. *Catalysis Today*, Volume 47, Issues 1-4, 1. (1999). 133-140.
- [2] Ozawa M., Loong C.-K., "In situ X-ray and neutron powder diffraction studies of redox behavior in CeO<sub>2</sub>-containing oxide catalysts". *Catalysis Today*. 50. (1999). pp. 329 - 342.
- [3] Ozawa M., "Role of cerium-zirconium mixed oxides as catalysts for car pollution" *A short review Journal of Alloys and Compounds*. 275-277. (1998). 886 - 890.
- [4] Palmqvist A. E., Wirde M., Gelius U., Muhammed M., "Surfaces of doped nanophase cerium oxide catalysts". *Nanostructured Materials*. (1999). 995-1007.
- [5] Chen H., Sayari A., Adnot A., Larachi F., "Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic oxidation". *Applied Catalysis B: Environmental*. 32. (2001). 195 - 204.
- [6] Pfau A., Schierbaum K. D., "The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub> surfaces: an XPS, UPS and HREELS study". *Surface Science*. 321. (1994). 71-80.
- [7] Namai Y., Fukui K.-I., Iwasawa Y., "Atom resolved noncontact atomic force microscopic observations of CeO<sub>2</sub> (111) surfaces with different oxidation states: surface structure and behavior of surface oxygen atoms". *J. Phys. Chem. B*, 107. (2003). 11666-11673.
- [8] Fabris S., De Gironcoli S., Baroni S., "Reply to Comment on 'Taming multiple valency with density functionals: A case study of defective ceria' ". *Phys. Rev B*. 72. (2005). 237102-237103.
- [9] Ganduglia-Pirovano. M.V, Hofmann. A, Sauer. J, "Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides : Current state of understanding and remaining challenges". *Surface Science*. 62, 6. (2007). 219-270.
- [10] Loschen C., Carrasco J., Neyman K. M., Illas F., "First-principles LDA+U and GGA+U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter. *Phys. Rev. B*. 75. (2007) 0355115-0355122.
- [11] Zhou J., Mullins D. R., "Adsorption and Reaction of Formaldehyde on Thin-film Cerium Oxide" *Surface Science*. 600. (2006). 1540-1546.
- [12] Skorodumova N. V., Ahuja R., Simak S. I., Abrikosov I. A., Johansson B., Lundqvist B., "Electronic, bonding, and optical properties of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles". *Phys. Rev. B*. 64 (2001). 115108\_1- 115108\_9.
- [13] Namai Y., Fukui K.-I., Iwasawa Y., "Atom-resolved noncontact atomic force microscopic and scanning tunneling microscopic observations of the structure and dynamic behavior of CeO<sub>2</sub>(111) surfaces", *Catal. Today* 85. (2003). 79-91.
- [14] Gates B. C., *Catalytic Chemistry*; Wiley: New York, (1992).
- [15] Henry C. R., "Surface studies of supported model catalysts". *Surf. Sci. Rep.* 31. (1998). 231-325.
- [16] Chafi Z., Keghouche N., Minot C., "DFT study of Ni-CeO<sub>2</sub> interaction: Adsorption and insertion". *Surface Science*. 601. (2007). 2323-2329.
- [17] Chafi Z., Keghouche N., Minot C., "Density function theoretical study of interaction of hydrogen with ceria". *Physics Procedia*. 2. (2009). 673-676.
- [18] Chafi Z., Keghouche N. et Minot C. "Etude par DFT de l'interaction nickel-oxyde de cérium". *Revue Algérienne de Physique*. 03. (2009). 88-92.
- [19] Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S.Y., Humphreys C. J., and Sutton. A. P., *Phys. Rev. B*. 57. (1998). 1505-1509.
- [20] Kresse. G, Hafner. J., "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements". *Condens. Matter*. 6. (1994). 8245-8257.
- [21] Kresse. G, Hafner. J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals". *Phys. Rev. B*, 47. (1993). RC 558-561.
- [22] Kresse G., Hafner J., "Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals *Phys. Rev. B*. 48. (1993). 13115-13118.
- [23] Kresse. G, Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *J. Phys. Rev. B*. 54 (1996)11169-11186.
- [24] Kresse. G, Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *J. Computat. Mat. Sci*. 6. (1996).15-50.
- [25] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., K. Jackson A., Pederson M. R., Singh D.J., et Fiolhais. C., "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*. 46. (1992). 6671.
- [26] Perdew J. P., Wang Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*. 45. (1992). 13244.
- [27] Chettibi. S, Wojcieszak. R, Boudjennad. E. H, Belloni. J, Bettelhar. M. M, Keghouche. N., Ni-Ce intermetallic phases in CeO<sub>2</sub>-supported nickel catalysts synthesized by  $\gamma$ -radiolysis *Catal. Today*. 113. (2006). 157-165.

# Experimental and theoretical study of the Ni–mZrO<sub>2</sub> interaction

## Abstract

The structural and physicochemical properties of metal/oxide interface remain the subject of experimental and theoretical studies due to their important technological application in microelectronics, laser optics, chemistry, high-pressure physics, medicine, etc.

The present study examines the interaction between nickel and monoclinic zirconia (mZrO<sub>2</sub>). Nickel ions are adsorbed on ZrO<sub>2</sub> and reduced by radiolysis. After irradiation and H<sub>2</sub> treatment at 250 °C, XRD patterns reveal the presence of ZrO<sub>2</sub> and interfacial phase Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>. For the XRD spectra, of samples impregnated with Ni loads of 5% and 7.5% and calcined at several temperatures, have showed the presence of ZrO<sub>2</sub> and interfacial phases (NiZr<sub>2</sub>, Ni<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub>, NiO) beyond 550°C. While the XRD patterns, of samples impregnated with Ni loads of 5% and reduced with hydrogen flow at 350°C, have showed only the presence of intermetallic phases (NiZr<sub>2</sub>, Ni<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.01</sub>) in addition to the ZrO<sub>2</sub> support.

To estimate the shortest Ni–Zr distance, first principle density functional (DFT) calculations are used to study the Ni–mZrO<sub>2</sub> interaction. First, the possibility of inserting atomic nickel in the bulk of ZrO<sub>2</sub> is examined. Second, the effects of both insertion and adsorption on the stable surfaces of ZrO<sub>2</sub>, such as  $(\bar{1}11)$  and  $(\bar{1}01)$ , are studied. It is shown that an increase amount of inserted nickel, from one Ni for 4 Zr to an equivalent amount, enhances the insertion energy and makes insertion more exothermic. This phenomenon is accompanied by a lattice expansion (6–26%) and a reduction of symmetry. When the nickel is inserted in the bulk, the distance Ni–Zr is equal to 2.57 Å, which is in agreement with experimental value. Surface insertion and adsorption calculations show that nickel atoms can penetrate inside the oxide much more easily across the surface  $(\bar{1}01)$ , than through the surface  $(\bar{1}11)$ . Theoretical calculations show that adsorption and insertion on/in the surface processes may evolve with the formation of Ni–Zr–O complexes.

**Key words :** oxide, Ni, , mZrO<sub>2</sub>, metal/oxide interaction, VASP code, DFT-GGA.

# الدراسة التجريبية و النظرية لتفاعل

## معدن النيكل – أكسيد الزركنيوم

### ملخص

يستقطب أكسيد الزركنيوم اهتمام الكثير من الباحثين لما يقدمه من تطبيقات عديدة (المحفزات، البيئة والمحيط، تخزين الطاقة) كما يعرف بخواصه المميزة في التفاعلات معدن- حامل وهو يمثل عنصر فعال فيما يخص الحوافز المحمولة.

كشفت الدراسة التجريبية للحافز المكون من النيكل الممتاز فوق أكسيد ال زركنيوم  $ZrO_2$  والمرجع تحت تأثير الإشعاعات الأيونية تكوين أطوار ثنائية المعدن  $Ni_7Zr_2$  بعد اختبار هيدروجيني.

يهدف الفهم الجيد لظاهرة الحد الفاصل قمنا بدراسة نظرية للجملة  $Ni-ZrO_2$ ، باستعمال طريقة المبدأ الأول المعتمد على نظرية دالة الكثافة DFT. أثناء هاته الرسالة استعمل الكمون التقريبي (تقريب الموجة المتكاملة المسقطة) وتقريب التدرج المعمم GGA الذي يعطي تقارب جيد للطاقة. كما استخدم برنامج VASP (جملة محاكاة المبدأ الأول لفيننا) من أجل الجمل الدورية.

تم دراسة احتمال انغراس ذرات النيكل في بلورة  $ZrO_2$  بهدف إيجاد أقصر مسافة  $Zr-Ni$ ، كما قمنا باختبار آثار انغماس وامتزاز النيكل في المستويات البلورية الأكثر استقرارا  $(\bar{1}11)$  و  $(\bar{1}01)$  لبلورة  $ZrO_2$ . أكدت دراسة تأثير نسبة الانغراس، أنّ ثابت الشبكة وطاقة الانغراس يتزايدان مع هاته النسبة.

نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريبات التالية : GGA، بينت أنّ النيكل ينغرس بسهولة في المستوى البلوري  $(\bar{1}01)$ . طول الرابطة  $Ni-Zr$  المتحصل عليها باستعمال التقريب DFT-GGA تتفق جيدا مع النتائج التجريبية وتسمح بشرح تشكيلة الأطوار ثنائية المعدن  $Ni-Zr$ .

يعتبر هذا العمل مساهمة إضافية لفهم أكسيد الزركنيوم والحد الفاصل نيكل / أكسيد الزركنيوم.

**الكلمات الدالة:** نيكل، أكسيد،  $ZrO_2$ ، تفاعل معدن-أكسيد، برنامج VASP، DFT-GGA.

## Résumé

L'oxyde de Zirconium attire une attention croissante des chercheurs en raison de sa large gamme d'applications possibles (catalyse, environnement et stockage de l'énergie). Il est connu pour ses effets bénéfiques dans les interactions métal-oxyde.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'interaction entre le nickel atomique et l'oxyde de Zirconium ( $m\text{ZrO}_2$ ). Le but de cette étude est de modéliser l'interaction métal /oxyde et d'expliquer les résultats déjà trouvés expérimentalement.

Dans l'approche expérimentale, l'étude DRX des échantillons imprégnés Ni/ $\text{ZrO}_2$  avec des charges de 5% et 7.5% en Ni, et calcinés à divers températures, ont montré la formation des phases  $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{Ni}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}$  et NiO à partir de 550°C. Suite à la réduction sous hydrogène à 350°C des échantillons imprégnés Ni/ $\text{ZrO}_2$ , avec des charges de 5% en Ni, les spectres DRX ont montré la formation que des phases intermétalliques  $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{Ni}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}$ . Alors que, le spectre DRX d'un échantillon à charge de 5% en Ni/ $\text{ZrO}_2$ , réduit sous radiolyse  $\gamma$  et traité sous un courant d'hydrogène  $\text{H}_2$ , a montré la formation de la phase intermétallique  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ . Dans l'approche théorique, l'ensemble de nos calculs ont été effectué dans le cadre de l'approximation DFT-GGA en utilisant le code VASP.

L'optimisation du bulk  $m\text{ZrO}_2$  par un calcul DFT-GGA a donné des paramètres de maille ( $a = 5.119 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.253 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.257 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.84^\circ$ ) qui sont en très bon accord avec ceux de l'expérimentale. Dans le but d'optimiser la distance Ni-Zr, nous avons étudié l'insertion du nickel avec un taux progressif dans le bulk  $m\text{ZrO}_2$ . Cette insertion montre que les paramètres de mailles (a, b, c) augmentent au fur et à mesure que l'on insère plus d'atomes de nickel dans le bulk  $m\text{ZrO}_2$ . Et aussi une expansion de (26%) du volume de la maille du  $m\text{ZrO}_2$ . Comme nous avons étudié aussi l'insertion et l'adsorption du nickel dans les surfaces  $(\bar{1}11)$  et  $(\bar{1}01)$  les plus stables du  $m\text{ZrO}_2$  que nous avons déjà optimisées. Cette étude montre qu'il est plus facile d'insérer le nickel à travers la surface  $(\bar{1}01)$  qu'à travers la surface  $(\bar{1}11)$ . La surface  $(\bar{1}11)$  est plus dense et aussi plus stable comparée à la surface  $(\bar{1}01)$ . Ce travail est une contribution à l'étude de l'oxyde  $m\text{ZrO}_2$  et l'interaction Ni-  $m\text{ZrO}_2$ .

**Mots clés :** Oxyde, Ni,  $m\text{ZrO}_2$ , Interaction métal/oxyde, Code VASP, DFT-GGA.