

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Chimie-Physique

par

Issam Koutiri

30 novembre 2012

Étude *Ab Initio* du trioxyde de Tungstène WO_3 en
Volume et en Surface

Directrice de thèse

Sylvie Bourgeois

co-encadrant

Peter Krüger

Devant Le jury de thèse constitué de :

M. CALATAYUD	Maître de conférences, HDR, Université UPMC Paris 6	Rapporteuse
M. ALOUANI	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
C. MAURIAT	Maître de Conférences, Université Paul Cézanne	Examinatrice
A. NONAT	Directeur de recherche, CNRS, Université de Bourgogne	Examinateur
M. GILLET	Collaborateur de l'Université de Bourgogne	Invité

À mon oncle Brahim

Remerciements

Cette thèse présente mes travaux de recherche en doctorat menés entre 2008 et 2011 au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne. Je tiens à remercier Monsieur A. Nonat d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et d'avoir le long de mon travail contribué à travers les nombreuses discussions à m'apporter différents éclairages sur mon sujet. Je tiens à remercier aussi les membres du jury, Madame M. Calatayud, Monsieur M. Alouani et Madame C. Mauriat, d'avoir accepté de participer à ma soutenance de thèse et de faire en sorte que la soutenance de thèse se passe dans les meilleures conditions.

Je remercie chaleureusement Monsieur M. Gillet, à l'origine de ce travail de thèse, de m'avoir apporté conseils et encouragements, d'être venu participer à ma soutenance de thèse malgré son état de santé et d'avoir gardé le même enthousiasme et la même fraîcheur depuis le début de ma thèse. Travailler avec lui a été un réel plaisir.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance au centre de calcul de l'université de Bourgogne pour la mise à disposition des calculateurs sur lesquels mes travaux ont pu être effectués. Ils ont toujours été disposés à débloquer les différentes situations informatiques que j'ai pu rencontrer.

Ma gratitude va à ma Directrice de thèse, Madame S. Bourgeois, et à mon encadrant, Monsieur P. Krüger, de m'avoir accepté en thèse et de m'avoir confié ce sujet. Ils ont tout au long contribué à enrichir ce travail par leurs conseils. Je remercie Monsieur P. Krüger de m'avoir formé au logiciel VASP et d'avoir été l'interlocuteur privilégié de cette thèse pour ses nombreux conseils sur les différents calculs que j'ai entrepris.

Pendant ces trois ans de thèse, j'ai eu le privilège de rencontrer une équipe formidable, l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques de l'ICB et d'avoir été confronté à plusieurs reprises en tant que théoricien aux différentes problématiques expérimentales que j'ai suivies tout au long de mon travail. Mes remerciements amicaux vont à Agnès et

à Valérie avec qui j'ai pu avoir de longues discussions sur la vie.

Je finirai mes remerciements à l'égard de ma famille, de mes nombreux amis qui m'ont encouragé tout le long de mes études et de ma thèse, ainsi que mes professeurs que j'ai eu le privilège de fréquenter et qui m'ont suivi jusqu'à aujourd'hui.

Résumé

Nous avons étudié par calcul *ab initio* la structure et la stabilité de différentes phases cristallographiques du trioxyde de tungstène en volume et en surface, ainsi que l'effet du dopage par le potassium. L'étude a été motivée par des travaux expérimentaux sur la croissance de nano-bâtonnets WO_3 sur un substrat de mica ; ces nanostructures adoptent la phase hexagonale, métastable dans le WO_3 massif. La première partie du manuscrit est consacrée à l'étude du volume. Les structures atomiques des phases hexagonales et monocliniques sont déterminées et comparées aux différents modèles proposés dans la littérature expérimentale. La stabilité relative de ces deux phases est calculée en fonction du taux de potassium permettant d'obtenir un diagramme de phase approximatif de K_xWO_3 montrant que la phase hexagonale est stable pour x compris entre 3 et 35%. Par ailleurs, les distorsions disparaissent pour des concentrations de K suffisamment élevées. Ces résultats expliquent la stabilisation de la phase hexagonale dans les nano-bâtonnets par l'insertion d'atomes de K de la surface du mica. Dans la seconde partie, une étude systématique des surfaces, en phase monoclinique et hexagonale, est présentée. Pour chaque phase, les trois orientations de surface de plus faibles indices de Miller sont considérées. Toutes les terminaisons non-reconstruites ainsi que plusieurs types de reconstructions ont été analysées en terme de polarité, stabilité et structure atomique. Pour la phase monoclinique, l'orientation (010) avec reconstruction $c(2 \times 2)$ est la surface la plus stable, en accord avec des données expérimentales. Quant à la phase hexagonale, c'est la surface $c(1 \times 1)O_2(11\bar{2}0)$ qui a la plus petite énergie de surface ($0.02 \text{ eV}/\text{Å}^2$). Nous trouvons que la stabilité des différentes orientations est très sensible au dopage par le potassium. En effet, pour K_xWO_3 avec $x = \frac{1}{3}$, c'est l'orientation (0001) qui est la plus stable, avec une terminaison KO_3 et une énergie de surface de $0.05 \text{ eV}/\text{Å}^2$.

mots-clés : **DFT - Croissance - Oxydes de tungstène - Potassium - Polarité**

Abstract

The structure and stability of different crystallographic phases of tungsten trioxide and the effect of potassium doping have been studied using ab initio calculations, both in the bulk and at the surface. The study was motivated by experimental works on the growth of WO_3 nanorods on a mica substrate. The nanorods adopt a hexagonal phase, which is metastable in bulk WO_3 .

The first part of the manuscript reports the study of bulk WO_3 . For the hexagonal and monoclinic phase, the atomic structure is determined and compared with different models that have been proposed in the experimental literature. The relative stability of the two phases is calculated as a function of potassium doping. From this an approximate phase diagram of K_xWO_3 is obtained which shows that the hexagonal phase is stable for x between 3 and 35%. It is also shown that the WO_3 lattice distortions disappear for sufficient K concentration. These results explain the stabilization of the hexagonal phase in the nanorods through insertion of K atoms from the mica surface.

In the second part of the manuscript, a systematic study of the surfaces of WO_3 in the monoclinic and hexagonal phase is presented. For each phase, the three surface orientations of lowest Miller indices are considered. All non-reconstructed terminations and several types of reconstructions are analysed in terms of polarity, stability and atomic structure. In the monoclinic phase, the (010) surface with a $c(2 \times 2)$ reconstruction is most stable, in agreement with experiment. For the hexagonal phase, the surface with lowest energy ($0.02 \text{ eV}/\text{\AA}^2$) is $c(1 \times 1)O_2(11\bar{2}0)$. It is found that the stability of the different orientations is very sensitive to potassium doping. For hexagonal K_xWO_3 with $x = \frac{1}{3}$, the (0001) surface is most stable with a KO_3 termination and a surface energy of $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}^2$.

keywords : **DFT - Growth - Tungsten oxides - Potassium - Polarity**

Table des matières

Remerciements	5
Résumé	7
Abstract	9
Liste des tableaux	13
Table des figures	18
Introduction	23
1 Le calcul ab initio	25
1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	27
1.1.1 Approximation de Hartree	27
1.1.2 Approximation de Hartree-Fock	28
1.1.3 DFT	29
1.2 Pseudopotentiels	31
1.3 Protocole numérique	32
2 Étude structurale du trioxyde de tungstène WO_3 monoclinique et hexagonal	35
2.1 Les phases monoclinique et hexagonale WO_3	38
2.1.1 La phase monoclinique WO_3	38
2.1.2 La phase hexagonale WO_3	40
2.1.3 Récapitulatif des structures à optimiser	42
2.2 Les phases calculées WO_3	43

2.2.1	La phase cubique WO_3	43
2.2.2	La phase monoclinique WO_3	44
2.2.3	La phase hexagonale WO_3	47
2.3	Conclusion : Étude comparée des structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3	52
3	Étude structurale du bronze de trioxyde de tungstène K_xWO_3 monoclinique et hexagonal	53
3.1	Le bronze de trioxyde de tungstène K_xWO_3	54
3.2	La phase K_xWO_3 cubique/monoclinique	56
3.2.1	Dopage pour différentes concentrations x du potassium	57
3.2.2	Étude de l'influence du taux de dopage en potassium sur les structures monoclinique et cubique WO_3	61
3.3	La phase K_xWO_3 hexagonale	63
3.3.1	Influence de la position du potassium	64
3.3.2	La structure hexagonale $K_{0.5}WO_3$	65
3.3.3	Étude comparée entre les deux modèles de la structure hexagonale	66
3.4	Dopage au potassium pour $x[K] = \frac{1}{12}$	66
3.5	Conclusion : Étude comparée des structures cubique, monoclinique et hexagonale K_xWO_3	67
4	Étude des surfaces du trioxyde de tungstène	73
4.1	Généralités sur les surfaces	75
4.2	Méthode de calcul et description des surfaces	78
4.3	Surfaces calculées des structures monoclinique et hexagonale WO_3	87
4.3.1	Surface de l'oxyde de tungstène : résultats bibliographiques	87
4.3.2	Calcul de l'énergie de clivage	88
4.3.3	Surfaces reconstruites	95
4.4	Surfaces calculées de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	112
4.4.1	Calcul de l'énergie de clivage	112
4.4.2	Calcul de l'énergie de surface	113
4.5	Conclusion : Étude comparée des plans des structures monoclinique et hexagonale WO_3 et de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	118

Conclusion	119
Bibliographie	125

Table des figures

1	Image MEB d'un dépôt constitué de nanobatonnets de WO_3 sur le mica muscovite [16]	24
1.1	Minimisation de l'énergie en fonction du volume pour la structure hexagonale KW_3O_9 (premier modèle vu au chapitre II paragraphe 2.1.2)	33
2.1	Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3	36
2.2	Octaèdre régulier WO_6 : le tungstène est en bleu ; les oxygènes sont en rouge (on note O_1 les oxygènes apicaux et O_2 les oxygènes du plan)	37
2.3	La structure monoclinique expérimentale WO_3 [31]	39
2.4	La structure hexagonale I avec octaèdres réguliers [28]	40
2.5	La structure cubique WO_3	43
2.6	La structure monoclinique calculée WO_3	45
2.7	La structure monoclinique expérimentale WO_3	45
2.8	Structure hexagonale II optimisée la plus stable parmi les 2 configurations étudiées	49
3.1	Insertion d'un alcalin (en bleu) dans un réseau tridimensionnel WO_3	54
3.2	Configuration pour les structures monoclinique et cubique $K_1W_8O_{24}$	57
3.3	Évolution de l'énergie en fonction de la concentration du potassium x[K] pour les structures cubique et monoclinique K_xWO_3	62
3.4	Évolution du paramètre de maille (Å) de la structure monoclinique et de la structure cubique $K_yW_8O_{24}$ (avec $x = \frac{y}{8}$) sous l'influence du potassium.	63
3.5	Évolution de l'énergie en fonction de la concentration x[K] du potassium pour les structures hexagonales I et II K_xWO_3 pour x allant de 0 à 0.5	65
3.6	Évolution de l'énergie en fonction de la concentration du potassium x[K] pour les structures cubique, monoclinique et hexagonales I et II K_xWO_3	67

3.7	Diagramme de phase structural de K_xWO_3 en fonction de la concentration $x[K]$ du potassium	68
4.1	Classification des surfaces d'isolants selon Tasker [49]	76
4.2	Schéma d'une surface de type 3 [46] représentée par des plans successifs de charge $\pm\sigma$. (a) L'instabilité est représentée par l'évolution du champ (lignes pleines) et du potentiel électrostatique (lignes pointillées) qui croît le long de la structure. (b) Une correction d'une charge $\sigma' = \frac{\sigma}{2}$ fait décroître le potentiel électrostatique et compense la polarité. (c) Une deuxième correction d'une charge $\sigma'' = \frac{\sigma}{4}$ permet de presque annuler le potentiel électrostatique.	77
4.3	Vues schématiques des phénomènes de distorsions d'une surface : la relaxation, l'ondulation et la reconstruction. Dans la relaxation, la distance entre le plan externe et le plan adjacent d' est différente des plans adjacents d du volume tel que $d' < d$. Dans l'ondulation, il y a des déplacements de distance u des atomes qui forment le plan atomique externe différents des atomes des plans adjacents. Dans la reconstruction, les atomes du plan externe n'ont plus la périodicité des atomes des plans adjacents. [48]	78
4.4	Schéma d'une super-cellule composé d'un slab et d'un vide dans la direction crystallographique	79
4.5	Calcul de l'énergie de clivage par taille de vide en fonction de la taille des slabs N^*c (avec $c = 7.76 \text{ \AA}$) selon l'orientation (0001) de la structure hexagonale WO_3	80
4.6	Schéma des types de reconstructions pour symétriser un slab afin de calculer l'énergie de surface	81
4.7	Les familles de plans crystallographiques choisis dans la structure monoclinique WO_3 : $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{111\}$ avec les plans successifs respectifs $WO_2(2+)/O(2-)$, $WO(4+)/O_2(4-)$ et $W(6+)/O_3(6-)$ et leur charge formelle.	83
4.8	Les plans crystallographiques choisis dans la structure hexagonale WO_3 : $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$ avec les plans successifs respectifs $W_2O_6(0)/O_4(8-)/W_4O_4(16+)/O_4(8-)$, $W_2O_2(8+)/O_4(8-)/O_2(4-)/W_4O_4(16+)/O_2(4-)/O_4(8-)$ et les $WO_2(2+)/O(2-)$ et leur charge formelle.	84

4.9	Évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plans $\{100\}$ de la structure monoclinique WO_3	89
4.10	Évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plans $\{110\}$ de la structure monoclinique WO_3	90
4.11	Évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plan $\{111\}$ de la structure monoclinique WO_3	90
4.12	Évolution de l'énergie de clivage pour les trois familles de plans de la structure monoclinique WO_3	91
4.13	Évolution de l'énergie de clivage pour le plan $(10\bar{1}0)$ de la structure hexagonale WO_3	93
4.14	Évolution de l'énergie de clivage pour le plan $(11\bar{2}0)$ de la structure hexagonale WO_3	93
4.15	Évolution de l'énergie de clivage pour les trois plans de la structure hexagonale WO_3	94
4.16	Évolution de l'énergie de surface pour les deux reconstructions inéquivalentes du plan (010) de la structure monoclinique WO_3	96
4.17	$c(2 \times 2)$ - (010) monoclinique WO_3	97
4.18	$p(1 \times 2)$ - (010) monoclinique WO_3	98
4.19	Évolution de l'énergie de surface pour le plan (110) reconstruit de la structure monoclinique WO_3	99
4.20	$p(1 \times 1)$ - (110) monoclinique WO_3	100
4.21	Évolution de l'énergie de surface pour le plan $(\bar{1}11)$ de la structure monoclinique WO_3	101
4.22	$p(1 \times 1)$ - $(\bar{1}11)$ optimisé monoclinique WO_3	102
4.23	Évolution de l'énergie de surface pour les trois reconstructions pour le plan $(10\bar{1}0)$ de la structure hexagonale WO_3	103
4.24	$p(1 \times 1)O_4$ - $(10\bar{1}0)$ hexagonale WO_3	105
4.25	$p(1 \times 1)WO_3$ - $(10\bar{1}0)$ hexagonale WO_3	106
4.26	$p(1 \times 2)W_2O_6$ - $(10\bar{1}0)$ hexagonale WO_3	107
4.27	Évolution de l'énergie de surface pour les deux reconstructions du plan $(11\bar{2}0)$ de la structure hexagonale WO_3	107

4.28	Déplacement de l'oxygène (flèche rouge) et du tungtène (flèche noire) lors de l'optimisation dans le cas de la terminaison O_2 du plan $(10\bar{1}0)$ de WO_3 hexagonale	108
4.29	$p(1 \times 1)WO-(11\bar{2}0)$ hexagonale WO_3	109
4.30	$p(1 \times 1)O_2-(11\bar{2}0)$ optimisé hexagonale WO_3	109
4.31	$p(1 \times 1)O_3-(0001)$ optimisé hexagonale WO_3	110
4.32	Évolution de l'énergie de surface de la structure hexagonale WO_3 avec terminaison reconstruite $p(1 \times 1)O_3-(0001)$	111
4.33	Les plans cristallographiques choisis dans la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$: $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$	112
4.34	Évolution de l'énergie de clivage pour les trois plans de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	113
4.35	Évolution de l'énergie de surface pour les trois plans reconstruits de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	115
4.36	$p(1 \times 2)KWO_3-(10\bar{1}0)$ hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	116
4.37	$p(1 \times 2)KWO-(11\bar{2}0)$ hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	116
4.38	$p(1 \times 2)KO_3-(0001)$ hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	117

Liste des tableaux

2.1	Les différentes phases du WO_3 et leurs domaines de stabilité en température	37
2.2	Paramètres de maille des structures monoclinique et hexagonale WO_3 expérimentaux	38
2.3	Positions atomiques expérimentales [31] de la structure monoclinique WO_3	39
2.4	Positions atomiques expérimentales [28] de la structure hexagonale WO_3 avec octaèdres réguliers	41
2.5	Positions atomiques expérimentales [29] de la structure hexagonale II avec distorsions des octaèdres	41
2.6	Récapitulatif des caractéristiques des structures expérimentales WO_3 dans cette étude	42
2.7	Paramètres de maille de la structure monoclinique optimisée et expérimentale comparés aux paramètres de maille de la structure cubique optimisée (paragraphe 2.2.1)	44
2.8	Positions atomiques de la structure monoclinique optimisée et expérimentale WO_3 comparées à la structure cubique WO_3	45
2.9	Paramètres de maille de la structure hexagonale selon le modèle I optimisée et expérimentale	47
2.10	Positions atomiques optimisées de la structure hexagonale WO_3 selon le modèle I	47
2.11	Positions atomiques expérimentales [28] de la structure hexagonale WO_3 selon le modèle I	47
2.12	Détermination de l'énergie (par formula unit) et des paramètres de maille pour les deux configurations choisies pour la structure hexagonale II WO_3	50

2.13	Comparaison de la position des oxygènes plans entre la structure hexagonale II la plus stable et la position des oxygènes donnée par les modèles II-1 et II-2	50
2.14	Positions atomiques optimisées pour la structure hexagonale II de configuration 1 et 2.	51
2.15	Paramètres de maille et énergies (par formula unit) des structures monoclinique, cubique et hexagonale WO_3 optimisées	52
3.1	Les paramètres de maille expérimentaux et théoriques [34, 38, 39] pour la structure hexagonale K_xWO_3	55
3.2	Nombre de sites interstitiels par structure WO_3	55
3.3	Le nombre de configurations en fonction du taux de potassium pour les structures monoclinique et cubique avec le motif $K_yW_8O_{24}$ tel que $x = \frac{y}{8}$	56
3.4	Énergie (par formula unit) de la structure monoclinique et cubique $K_1W_8O_{24}$	58
3.5	Énergie (par formula unit) des trois configurations inéquivalentes de la structure monoclinique et cubique $K_2W_8O_{24}$	58
3.6	Énergie (par formula unit) des deux configurations inéquivalentes de la structure monoclinique/cubique $K_3W_8O_{24}$	59
3.7	Énergie (par formula unit) des deux configurations inéquivalentes de la structure monoclinique/cubique $K_4W_8O_{24}$	60
3.8	Détermination des symétries de $K_yW_8O_{24}$ et des paramètres de maille en fonction du nombre $y[K]$ de potassium inséré	64
3.9	Coordonnées atomiques dans la structure monoclinique dopée au potassium optimisée $K_3W_8O_{24}$	70
3.10	Énergie (par formula unit) des deux configurations inéquivalentes de la structure hexagonale $K_2W_{12}O_{36}$	71
3.11	Énergie par formula unit (eV) de la structure hexagonale K_xWO_3 pour x allant de 0 à 0.5	71
3.12	paramètres de mailles de la structure hexagonale K_xWO_3 I et II optimisées en fonction du taux de potassium $x[K]$	72
4.1	Les terminaisons inéquivalentes reconstruites pour chaque plan de la structure hexagonale WO_3	85

4.2	Les types de surfaces pour les structures monoclinique et hexagonale WO_3	86
4.3	Les terminaisons inéquivalentes pour chaque plan de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	114

Introduction

Il y a de nombreux domaines comme la catalyse [1, 2], les systèmes électrochromes [3] et les capteurs chimiques pour la détection de gaz polluants (tels que H_2O [4], NO_x [5], NH_3 [6] et H_2 [7]) où l'oxyde de tungstène trouve des applications. On peut ajouter que le trioxyde de tungstène est aussi étudié avec d'autres oxydes comme le dioxyde de titane TiO_2 [8, 9] et le dioxyde du silicium SiO_2 [10] afin d'apporter de nouvelles propriétés électriques [11] et catalytiques [12–14].

Ainsi, le trioxyde de tungstène est étudié expérimentalement et numériquement pour comprendre ses différentes caractéristiques et, par-là même, améliorer ses propriétés. De plus, pour beaucoup d'applications, les structures cristallographiques particulières que peuvent prendre des objets nanométriques ainsi que le grand rapport surface sur volume peuvent être des atouts majeurs pour une meilleure réponse chimique. De récentes études [15] ont ainsi montré que des oxydes métalliques nanostructurés ont de bien meilleures sensibilités comme capteur de gaz que les films minces des mêmes oxydes.

La croissance de WO_3 sur le mica de type muscovite a été étudiée dans l'équipe dans le cadre d'un projet européen [15–19] et il a été montré que des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène se formaient sur la surface du mica par une simple croissance en phase vapeur (figure 1). Il a été mis en évidence, essentiellement par microscopie électronique en transmission, que l'étape initiale de la croissance de ces nanobâtonnets était la formation d'un oxyde de tungstène de structure hexagonale. Cette structure cristallographique est très intéressante car elle est métastable et peut être utilisée, grâce à la présence de tunnels permettant l'intercalation, comme base pour la formation de bronzes de tungstène.

Dans le travail présenté ici, la cristallographie de volume et de surface du trioxyde de tungstène WO_3 est étudiée par calcul *ab initio*. De plus, sachant que le potassium est présent à la surface du mica muscovite [20], nous avons réalisé des calculs en incluant des ions potassium afin de déterminer si leur présence avait une influence sur la stabilité des

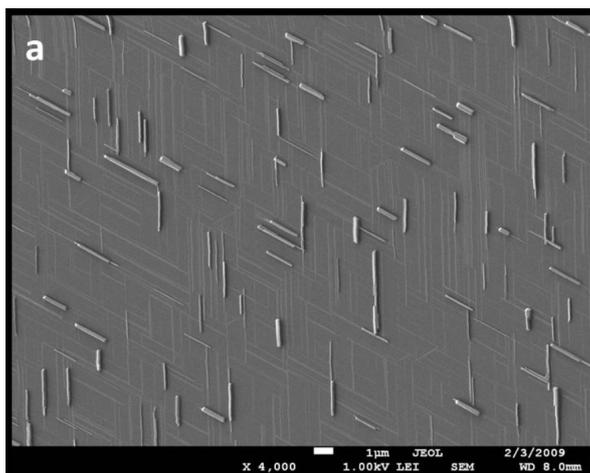


FIGURE 1 – Image MEB d’un dépôt constitué de nanobatonnets de WO_3 sur le mica muscovite [16]

structures cristallographiques de WO_3 .

Dans le chapitre I, nous introduisons brièvement la méthode de calcul mise en œuvre dans ce travail, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (code VASP). Le chapitre II présente l’étude des structures WO_3 de volume, cubique, monoclinique et hexagonale. Les structures sont décrites et les données expérimentales sont fournies dans chaque cas et comparées aux résultats des calculs d’optimisations de chaque structure. Dans le chapitre suivant, chapitre III, les résultats des études des structures cubique, monoclinique et hexagonale K_xWO_3 c’est-à-dire des structures WO_3 dopées par différentes concentrations de potassium, permettent de discuter l’influence de l’insertion d’ions potassium dans les structures étudiées au chapitre II sur leur stabilité. Nous terminons cette étude (chapitre IV) par la présentation des résultats concernant les surfaces des structures monoclinique et hexagonale WO_3 ainsi que de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$. Les énergies de surface de différents plans cristallographiques de ces structures sont calculées et comparées permettant ainsi de discuter la stabilité des différents plans étudiés. Ces résultats sont mis en parallèle avec les observations expérimentales concernant les plans observés [16] en fonction de l’épaisseur des nanobatonnets.

Chapitre 1

Le calcul ab initio

Sommaire

1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	27
1.1.1	Approximation de Hartree	27
1.1.2	Approximation de Hartree-Fock	28
1.1.3	DFT	29
	Théorème I	29
	Théorème II	29
	"La philosophie" de la DFT	30
	Les fonctionnelles de la DFT	30
1.2	Pseudopotentiels	31
1.3	Protocole numérique	32

Le calcul ab initio [21] est un outil de simulation numérique basé sur la théorie (c'est à dire sans aucune utilisation de données expérimentales) permettant de décrire les propriétés structurales et électroniques d'un cristal comme par exemple la position des atomes à l'équilibre. Dans ce manuscrit, la théorie à partir de laquelle nous réalisons notre étude est la théorie de la fonctionnelle de la densité notée DFT¹. Dans ce chapitre, nous donnons dans les grandes lignes les principes essentiels de la DFT.

1. en anglais, Density Functionnel Theory

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'étude de la matière est réalisée à partir de la mécanique quantique qui consiste à décrire des systèmes réels en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien du système, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie du système. La résolution de cette équation permet de déterminer Ψ ainsi que la valeur de son énergie. Or, l'équation 1.1 est impossible à résoudre de façon exacte et il est nécessaire d'introduire différentes approximations. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer [22]. Elle consiste à considérer que les mouvements des électrons sont découplés de ceux des noyaux ; en d'autres mots, cela est justifié parce que la vitesse des noyaux est généralement très faible par rapport à la vitesse des électrons. Après l'application de l'approximation Born-Oppenheimer, on est ramené à un problème de N électrons en interaction soumis à un champ externe créé par les noyaux (supposés fixes). Ce problème électronique est toujours trop difficile à cause de l'interaction électron-électron. Différentes approches ont été proposées et nous décrivons très brièvement les approximations Hartree [23], Hartree-Fock [23] et DFT.

1.1.1 Approximation de Hartree

La première approche est l'approximation de Hartree [23]. On suppose que chaque électron est indépendant de l'autre. La fonction d'onde totale Ψ est le produit de fonctions d'ondes mono-électronique ψ_i :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.2)$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou "orbitale") ψ_i :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.3)$$

Ce sont les équations de Hartree, et ϵ_i représente le niveau électronique correspondant à $\psi_i(\vec{r})$. Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et le deuxième terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celle des

autres électrons. Ce dernier doit prendre en compte l'interaction électron-noyau décrite par l'équation 1.4 :

$$V_N(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (1.4)$$

Pour l'interaction électron-électron, on considère que l'électron se déplace dans un potentiel $V_H(\vec{r})$ qui s'exprime par :

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d^3\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.5)$$

Ce potentiel décrit l'interaction d'un électron soumis aux autres électrons représentés par une densité de charge $\rho(\vec{r})$. Ainsi l'électron est soumis à ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Les fonctions propres de la solution de l'équation 1.3 permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ.} \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r}) \quad (1.7)$$

L'équation 1.8 exprime l'équation de Poisson qui permet de faire le lien entre le potentiel de Hartree V_H et la densité électronique.

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad (1.8)$$

C'est un processus auto-cohérent puisque la fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel sont interdépendants. Ce processus est aussi utilisé dans les autres approches. Nous allons voir maintenant l'approche de Hartree-Fock qui ajoute une correction supplémentaire à l'approche de Hartree.

1.1.2 Approximation de Hartree-Fock

L'approche de Hartree-Fock [23] prend en compte un élément important : le principe d'exclusion de Pauli. Ce dernier nous amène à considérer l'anti-symétrie de la fonction d'onde d'un système électronique quantique tel que :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_b, \dots, \vec{r}_a, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.9)$$

et à introduire cette contribution anti-symétrique dans les équations de Schrödinger. Pour décrire la "nouvelle" fonction d'onde, nous utilisons le déterminant de Slater. Après avoir pris en compte les éléments décrits ci-dessus, nous obtenons comme équation de Schrödinger pour un électron :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[\int \frac{d^3\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \cdot \psi_i(\vec{r}') \right] \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.10)$$

Les équations 1.10 sont nommées les équations de Hartree-Fock. La différence entre les équations de Hartree et les équations de Hartree-Fock est la présence du troisième terme dans le membre de gauche qui exprime le potentiel d'échange. Dans les équations 1.10, l'introduction de ce nouveau terme correspond à la prise en compte de l'anti-symétrie de la fonction d'onde. C'est une correction par rapport à l'approche de Hartree. À cause du potentiel d'échange qui est non-local, les équations de Hartree-Fock sont beaucoup plus difficiles à résoudre que les équations de Hartree. Une autre alternative a été développée : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.1.3 DFT

La DFT [24] a été développée dans les années 60 par Hohenberg, Kohn et Sham [25]. Cette théorie constitue une des approches les plus utilisées dans le calcul de la structure électronique en physique du solide et en chimie quantique. L'idée fondamentale de la DFT est que les propriétés d'un système électronique sont déterminées à partir de la densité électronique ρ .

La DFT repose sur deux théorèmes importants définis par Kohn et Hohenberg. La densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental détermine complètement l'hamiltonien et par conséquent la fonction d'onde $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ de l'état fondamental $\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0]$. En d'autres termes, Ψ_0 est une fonctionnelle unique de la densité ρ_0 .

Théorème I La densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ détermine de façon unique un potentiel externe.

Théorème II La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ensuite Kohn et Sham ont proposé une méthode pratique pour calculer la densité ρ en passant par des orbitales, comme en Hartree et Hartree-Fock, mais avec un nouveau potentiel effectif, appelé V_{KS} . L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) - \epsilon_i\right]\psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.11)$$

dans laquelle le potentiel effectif V_{KS} est exprimé par :

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham(KS).

"La philosophie" de la DFT On travaille avec un système fictif qui a la même densité électronique que le système réel. En d'autres mots, on imite un système réel en le remplaçant par un système modèle sans les interactions entre particules. Ainsi, de nouveau, l'équation de Schrödinger se reformule en équations de Kohn-Sham (KS) avec un potentiel effectif.

Le lien entre ces équations est défini par la densité électronique dans l'équation 1.7. Le couplage est alors inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. L'enjeu maintenant est de déterminer à partir de ces équations les fonctions d'ondes qui à leur tour vont déterminer la densité électronique en sachant que le potentiel effectif dépend de cette densité (équation de Poisson 1.8). Il s'agit d'un processus auto-cohérent ou self consistent. A partir d'une densité initiale ρ , le potentiel est alors calculé et les équations de KS sont résolues pour les orbitales ψ_i . À partir de ces orbitales, une nouvelle densité est calculée, et la procédure est répétée à nouveau jusqu'à la convergence. Nous allons maintenant discuter quelques fonctionnelles utilisées en DFT.

Les fonctionnelles de la DFT La première fonctionnelle, proposée par Kohn et Sham et toujours largement utilisée est l'approximation locale de la densité (LDA). Cette fonctionnelle dépend uniquement de la densité à la position où elle est évaluée. Dans une densité électronique variant lentement, KS ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} [|\nabla\rho(\vec{r})|^2] \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.13)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la contribution à l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz homogène. La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, c'est à dire qu'elle dépend de la densité en \vec{r} :

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (1.14)$$

le terme en gradient au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieur sont omis, ce qui revient à :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho \epsilon_{xc}(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Une autre fonctionnelle largement utilisée est la GGA (Generalized Gradient Approximation). Une correction est introduite par rapport à la LDA dans l'énergie d'échange corrélation négligée dans celle-ci ; on prend en compte dans l'énergie E_{xc} le terme de premier ordre. Après avoir vu la problématique de la densité, nous allons nous intéresser aux pseudo-potentiels utilisés dans la DFT.

1.2 Pseudopotentiels

En théorie de pseudopotentiel, on part du principe que la liaison chimique dans les molécules et les solides est dominée par les électrons de valence de chacun des atomes. Un pseudopotentiel est une approximation du potentiel réel. En effet, cette approximation vise à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. Ainsi, on ne traite le problème des potentiels qu'avec les électrons qui jouent un rôle dans les liaisons chimiques. Cette approximation apporte un gain en ressources informatiques. L'approche du pseudopotentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépend que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (en plus grande nombre) sont ceux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche des électrons de valence. On considère que les orbitales de cœur sont gelées d'où l'expression en anglais frozen-core

approximation. Ceci consiste à résoudre des équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte.

1.3 Protocole numérique

Il existe différents codes tels que abinit, crystal, . . . utilisés pour décrire les solides avec des vitesses de calculs et des précisions différentes. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code V.A.S.P.² (Vienna Ab Initio Simulation Package) développé par le groupe de J.Hafner et G.Kresse (Université de Vienne) basé sur la DFT avec comme base les ondes planes [26, 27]. Nous allons dans ce qui suit décrire la méthode que nous avons utilisée pour étudier l'oxyde de tungstène (WO_3) en volume et en surface. Une part importante du travail consiste à optimiser les structures. Optimiser revient à déterminer une structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. Sur chaque atome de la cellule primitive s'exercent des forces. Quand ces forces sont négligeables, les atomes ont atteint leur position d'équilibre. Avec le code VASP, l'optimisation peut se faire par différentes façons. Nous avons choisi de fixer le volume et de permettre à chaque atome de se mouvoir pour trouver sa position à l'équilibre.

A chaque volume fixé, nous obtenons une énergie convergée comme représenté à titre d'exemple sur la figure 1.1. A partir de cette courbe, nous pouvons déduire l'énergie fondamentale de la cellule optimisée. En d'autres mots, on évalue l'énergie minimum en fonction du volume. Dans la figure 1.1, nous avons optimisé une structure hexagonale KW_3O_9 pour laquelle on obtient une énergie de l'ordre de -37.6 eV pour un volume de 188 \AA^3 . Pour chaque structure optimisée aux chapitres II et III, on a imposé le même nombre de point k, soit $5 \times 5 \times 5$ pour comparer chacune d'entre elles dans les mêmes conditions numériques. La convergence de l'optimisation structurale a été contrôlée en demandant que pour chaque atome, la force résiduelle soit inférieure à une certaine valeur (paramètre EDIFFG en VASP). Généralement, nous avons pris la valeur 0.01 eV/\AA . Pour l'intégration numérique sur les points k dans la première zone de Brillouin nous avons utilisé la méthode de l'élargissement par une gaussienne (ISMEAR=0) avec la largeur par défaut (SIGMA=0.2 eV). Cette méthode est recommandée pour des systèmes isolants avec beaucoup d'atomes. Nous avons choisi de fixer le volume et de permettre à chaque atome de se mouvoir pour trouver sa position à l'équilibre. En VASP, ce mode d'optimisation

2. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

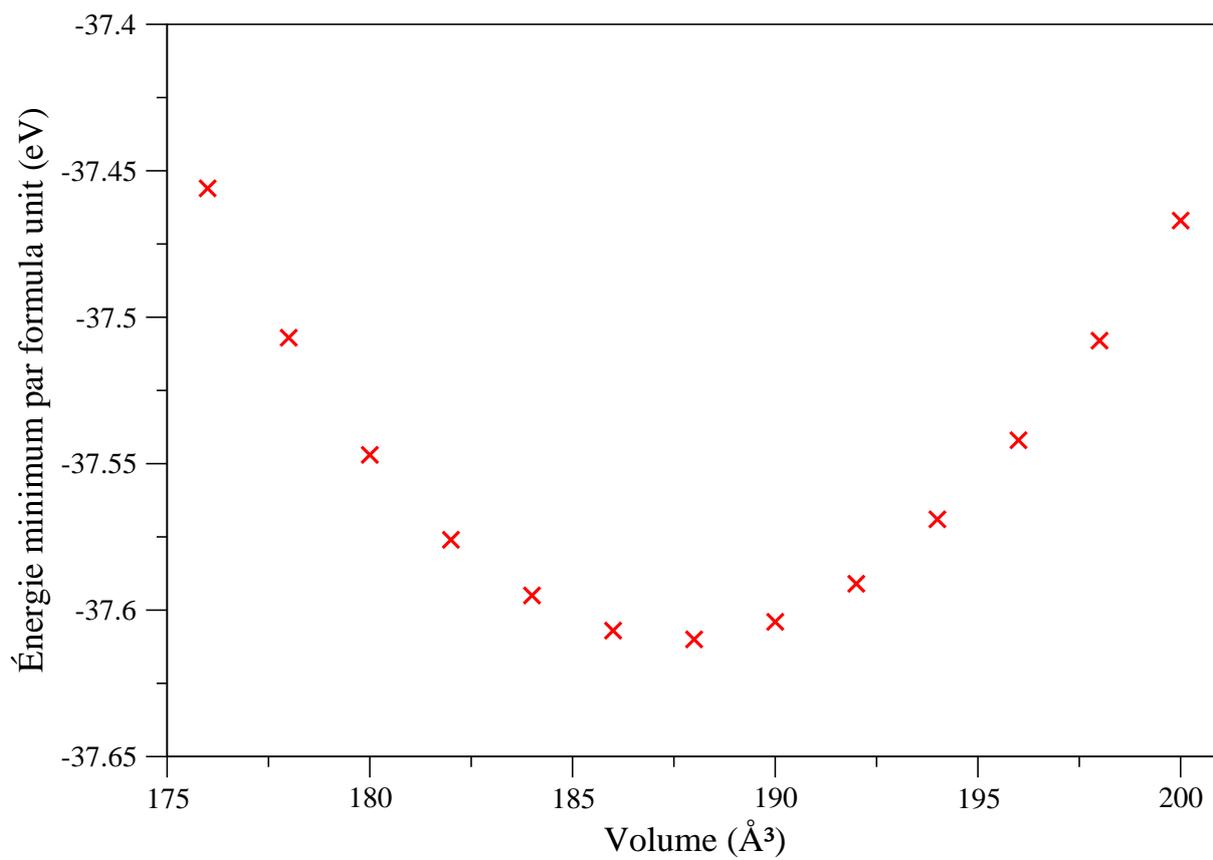


FIGURE 1.1 – Minimization de l'énergie en fonction du volume pour la structure hexagonale KW_3O_9 (premier modèle vu au chapitre II paragraphe 2.1.2)

correspond au paramètre ISIF=4.

Chapitre 2

Étude structurale du trioxyde de tungstène WO_3 monoclinique et hexagonal

Sommaire

2.1	Les phases monoclinique et hexagonale WO_3	38
2.1.1	La phase monoclinique WO_3	38
2.1.2	La phase hexagonale WO_3	40
	La structure hexagonale I	40
	La structure hexagonale II	41
2.1.3	Récapitulatif des structures à optimiser	42
2.2	Les phases calculées WO_3	43
2.2.1	La phase cubique WO_3	43
2.2.2	La phase monoclinique WO_3	44
2.2.3	La phase hexagonale WO_3	47
	La phase hexagonale selon le modèle I	47
	La phase hexagonale selon le modèle II	48
2.3	Conclusion : Étude comparée des structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3	52

Il existe plusieurs structures cristallographiques de l'oxyde de tungstène WO_3 qui dérivent par distorsions de la structure cubique de l'oxyde de rhénium ReO_3 . Chacune de ces structures se décrit comme un réseau tridimensionnel (figure 2.1) d'octaèdres WO_6 (figure 2.2) connectés par les sommets partageant leurs oxygènes apicaux O_1 et leurs oxygènes plans O_2 , chaque tungstène ayant six oxygènes voisins. Selon l'arrangement des octaèdres, nous obtenons les phases présentées dans le tableau 2.1 : elles sont stables dans des domaines de température bien définis.

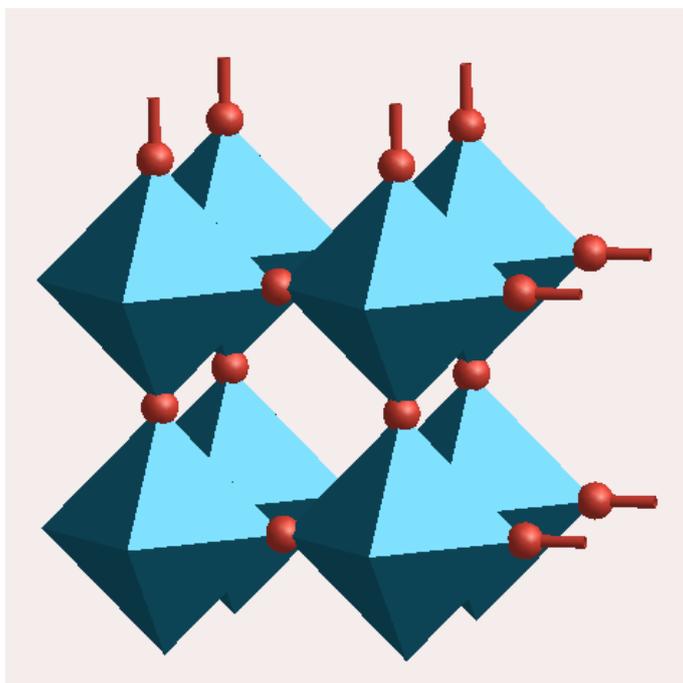


FIGURE 2.1 – Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3

Pour l'étude *ab initio*, nous concentrons notre attention sur le trioxyde de tungstène de structure monoclinique et hexagonale (tableau 2.2) parmi la famille WO_3 (tableau 2.1). La première structure est stable dans un domaine de température allant de $17^\circ C$ à $320^\circ C$. Cette structure est proche de la structure cubique WO_3 : on parle de l'approximation pseudocubique. Pour cette raison, la structure cubique sera aussi étudiée. La structure hexagonale WO_3 est métastable : Une synthèse particulière est nécessaire pour l'obtenir. Sa structure est encore mal connue. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature sans distorsions [28] ou avec distorsions [29] des octaèdres. Le but de ce travail sera d'analyser et de comparer ces trois phases WO_3 (cubique, monoclinique et hexagonale)

qui diffèrent par leur géométrie et leur stabilité.

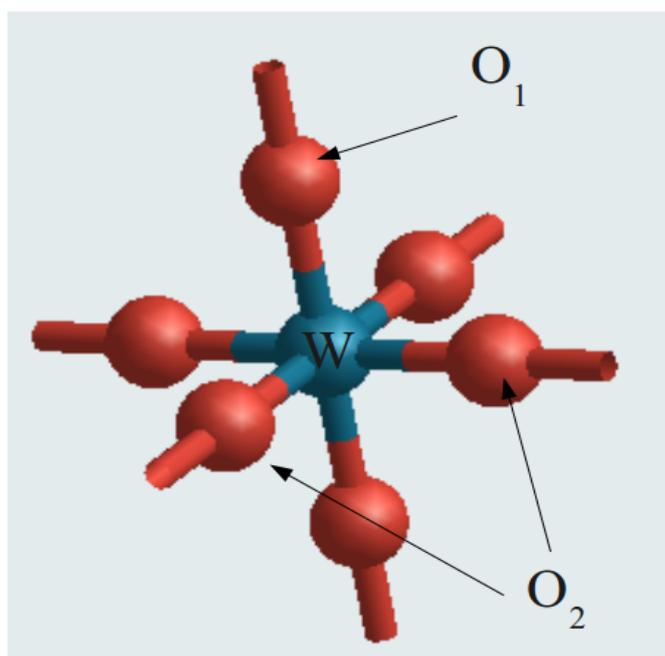


FIGURE 2.2 – Octaèdre régulier WO_6 : le tungstène est en bleu ; les oxygènes sont en rouge (on note O_1 les oxygènes apicaux et O_2 les oxygènes du plan)

Tableau 2.1 – Les différentes phases du WO_3 et leurs domaines de stabilité en température

phase	symétrie	groupe d'espace	domaine de température	référence
$h - WO_3$	Hexagonale	$P6/mmm$ ou $P6_3/mcm$	métastable	[28] ou [29]
$\alpha - WO_3$	Tétraгонаle	$P4/nmm$	$\geq 720^\circ C$	[30]
$\beta - WO_3$	Orthorhombique	$Pnmb$	de $320^\circ C$ à $720^\circ C$	[30]
$\gamma - WO_3$	Monoclinique	$P2/n$	de $17^\circ C$ à $320^\circ C$	[31]
$\delta - WO_3$	Triclinique	$P1^-$	de $-40^\circ C$ à $17^\circ C$	[31]
$\epsilon - WO_3$	Monoclinique	Pc	$\leq -40^\circ C$	[31]

2.1 Les phases monoclinique et hexagonale WO_3

Nous allons présenter dans cette section les données expérimentales existant dans la littérature pour les structures monoclinique et hexagonale nécessaires à nos calculs. Les paramètres de maille expérimentaux sont regroupés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Paramètres de maille des structures monoclinique et hexagonale WO_3 expérimentaux

symétrie	a (Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	référence
hexagonale I	7.298		7.798	90°	90°	120°	[28]
hexagonale II (1ère donnée)	7.3244		7.6628	90°	90°	120°	[29]
hexagonale II (2ème donnée)	7.3242		7.6624	90°	90°	120°	[29]
monoclinique	7.309	7.522	7.678	90°	90.92°	90°	[31]

2.1.1 La phase monoclinique WO_3

La structure monoclinique (figure 2.3) a été étudiée par diffraction des rayons X [31]. Ceci a permis d'établir son groupe d'espace $P2/n$ ainsi que ses paramètres de maille (tableau 2.2). Dans le tableau 2.3, nous avons rassemblé les coordonnées atomiques expérimentales inéquivalentes. Pour compléter le motif, il faut appliquer l'opération de symétrie $(x,y,z) \rightarrow (-x,y,-z)$. Nous avons dit plus haut que la structure monoclinique WO_3 est pseudocubique. En effet, on peut constater, à partir des données dans les tableaux 2.2 et 2.3, que la structure monoclinique est proche de la structure cubique. On peut voir la présence de distorsions dans la figure 2.3.

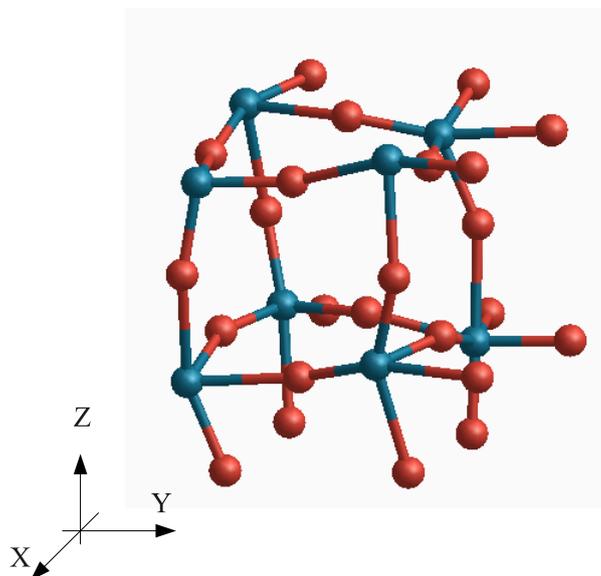


FIGURE 2.3 – La structure monoclinique expérimentale WO_3 [31]

Tableau 2.3 – Positions atomiques expérimentales [31] de la structure monoclinique WO_3

atomes	x	y	z
O	0.282	0.038	0.005
O	0.714	0.516	0.006
O	0.002	0.035	0.210
O	0.497	0.535	0.289
O	0.997	0.463	0.216
O	0.502	0.963	0.283
O	0.284	0.260	0.284
O	0.216	0.760	0.215
O	0.790	0.743	0.268
O	0.710	0.243	0.231
O	0.217	0.538	0.495
O	0.214	0.984	0.506
W	0.246	0.026	0.285
W	0.253	0.526	0.214
W	0.746	0.964	0.219
W	0.753	0.464	0.280

2.1.2 La phase hexagonale WO_3

La phase hexagonale est singulière parmi les différentes phases du WO_3 tant par sa stabilité (elle est métastable) que par sa géométrie [32] : il y a un empilement d'octaèdres formant des tunnels et des interstices selon l'axe z (figure 2.4). Différentes synthèses ont été utilisées pour former des cristaux [28,29] avec une structure hexagonale WO_3 et différents modèles structuraux ont été proposés :

- La première structure [28] (appelée hexagonale I) est de haute symétrie ($P6/mmm$) avec des octaèdres réguliers.
- La seconde structure [29] (appelée hexagonale II) fait intervenir des distorsions.

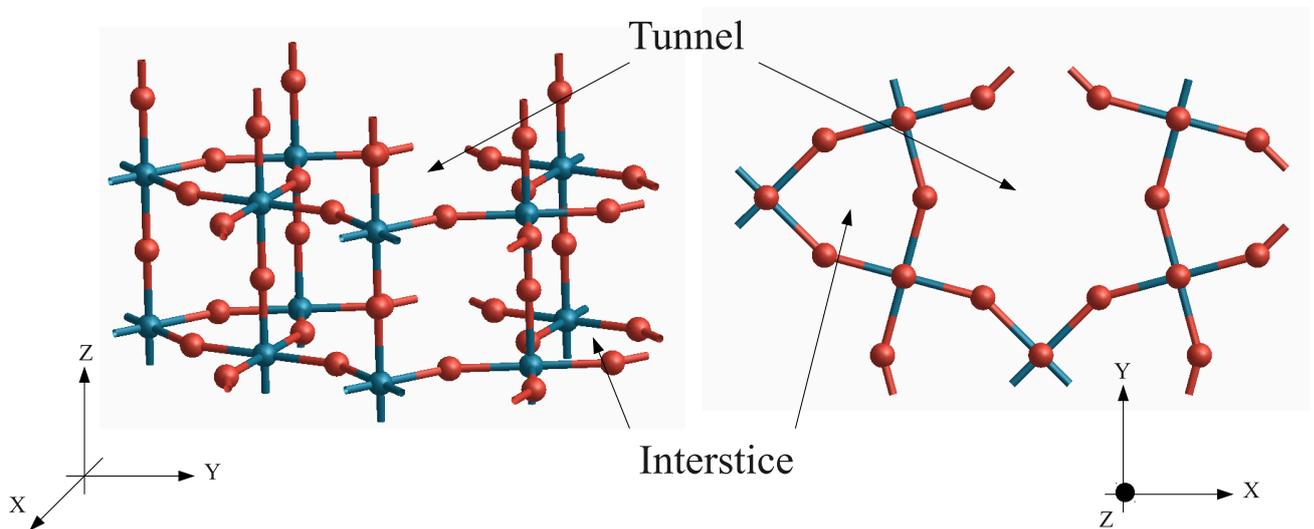


FIGURE 2.4 – La structure hexagonale I avec octaèdres réguliers [28]

La structure hexagonale I La première synthèse de la phase hexagonale WO_3 (figure 2.4) a été obtenue par B. Gérard and Co. en 1979 [28]. Elle a été réalisée par déshydratation d'un hydrate de tungstène $WO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ obtenu au préalable par traitement hydrothermal à partir d'une suspension aqueuse d'un gel d'acide tungstique [33]. Des difficultés d'observation ont conduit ces auteurs à proposer une structure moyenne de la structure hexagonale WO_3 réelle avec le groupe de symétrie $P6/mmm$.

Tableau 2.4 – Positions atomiques expérimentales [28] de la structure hexagonale WO_3 avec octaèdres réguliers

atome	x	y	z
W	$\frac{1}{2}$	0	0
O_1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
O_2	0.212	0.424	0

L'analyse par diffraction des rayons X donne les paramètres de mailles et les positions atomiques présentés respectivement dans les tableaux 2.2 et 2.4. Chaque tungstène possède six oxygènes voisins disposés dans un octaèdre avec des distances inter-atomiques W-O :

- $d(WO_1) = 1.95 \text{ \AA}$
- $d(WO_2) = 1.89 \text{ \AA}$

La structure hexagonale II La structure hexagonale (II) WO_3 est réalisée par une synthèse par frittage à partir d'un précurseur ammoniac peroxy-polytungstate [29] en 1979. L'analyse conclut au groupe de symétrie $P6_3/mcm$. Cette symétrie est plus basse que la symétrie qui est proposée par l'étude [28]. Cette étude se rapproche beaucoup plus de la description de la structure hexagonale réelle WO_3 , malgré les difficultés que nous allons vous présenter.

Tableau 2.5 – Positions atomiques expérimentales [29] de la structure hexagonale II avec distorsions des octaèdres

atome	site	modèle II-1			modèle II-2			occupation
		x	y	z	x	y	z	
W	6_g	0.4721	0	$\frac{1}{4}$	0.4723	0	$\frac{1}{4}$	1
O_1	12_k	0.445	0	0.016	0.431	0	0.018	0.5
O_2	12_j	0.3745	0.183	$\frac{1}{4}$	0.423	0.211	$\frac{1}{4}$	1

Cette description introduit entre autre les distorsions. À partir des résultats de diffraction de rayons X, les auteurs proposent deux modèles structuraux, appelés modèle II-1 et II-2 (tableau 2.5). On remarque que les paramètres de maille sont identiques à 10^{-3}Å près (tableau 2.2). La différence essentielle se trouve dans la position des oxygènes (tableau 2.5) ; pour le tungstène, on a des coordonnées identiques avec x identique à 10^{-4} près. Les oxygènes plans O_2 ont une différence très significative de : $|\delta x|= 0.355 \text{Å}$ et $|\delta y|= 0.205 \text{Å}$. De plus, l'analyse ne donne pas précisément la position des oxygènes apicaux O_1 . En effet, les auteurs proposent de placer six oxygènes O_1 parmi les douze coordonnées données par le site 12_k susceptibles d'être occupés.

À ce jour, aucune étude par calcul ab initio n'a été réalisée pour étudier la structure hexagonale afin de déterminer la structure la plus stable entre les différents modèles existants dans la littérature.

2.1.3 Récapitulatif des structures à optimiser

Dans le tableau 2.6, nous récapitulons l'essentiel des données expérimentales concernant des structures WO_3 que nous allons optimiser selon la symétrie, le motif (le nombre d'atomes dans la structure), le groupe d'espace et la présence de distorsions.

Tableau 2.6 – Récapitulatif des caractéristiques des structures expérimentales WO_3 dans cette étude

référence	[28]	[29]		[31]
symétrie	hexagonale		cubique	monoclinique
motif	W_3O_9	W_6O_{18}	WO_3	W_8O_{24}
groupe d'espace	$P6/mmm$	$P6_3/mcm$	$Pm\bar{3}m$	$P2/n$
distorsion des octaèdres	absence	présence	absence	présence

2.2 Les phases calculées WO_3

Dans cette section, nous présentons les résultats de nos calculs des structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3 optimisées.

2.2.1 La phase cubique WO_3

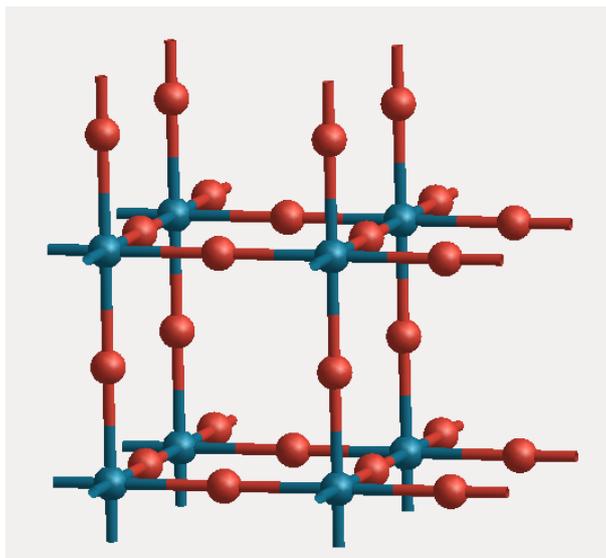


FIGURE 2.5 – La structure cubique WO_3

La structure cubique WO_3 (figure 2.5) est la structure la plus simple parmi la famille WO_3 . Elle n'a pas été observée expérimentalement. Nous l'avons tout de même étudié théoriquement pour avoir une référence à laquelle nous pouvons comparer la structure monoclinique (dite pseudocubique).

Ces structures sont proches avec comme différence principale la présence de distorsions pour la structure monoclinique. Nous avons obtenu comme paramètre de maille a et comme distance inter-atomique $d(WO)$ avec une énergie par formule unit égale à -36.274 eV :

$$\begin{cases} a = 3.82\text{\AA} \\ d(WO) = 1.91\text{\AA} \end{cases}$$

Dans une étude ab initio dans l'approximation LDA [34] un paramètre de maille légèrement inférieur, $a = 3.74\text{\AA}$, a été trouvée. On peut expliquer cette différence par le choix du potentiel d'échange-corrélation. En effet, le potentiel GGA que nous avons utilisé peut,

dans le cas du trioxide du tungtène, donner des valeurs plus grandes par rapport au potentiel LDA. Une étude Hartree-Fock [35] donne un paramètre de maille égal à 3.70 Å, valeur proche de l'étude [34].

2.2.2 La phase monoclinique WO_3

Nous allons comparer la structure monoclinique optimisée (figure 2.6) avec la structure monoclinique expérimentale (figure 2.7) et la structure cubique (figure 2.5).

Tableau 2.7 – Paramètres de maille de la structure monoclinique optimisée et expérimentale comparés aux paramètres de maille de la structure cubique optimisée (paragraphe 2.2.1)

	expérimentale [31]	optimisée	différence relative	cubique (paragraphe 2.2.1)
a (Å)	7.309	7.63	+4.4%	7.64
b (Å)	7.522	7.73	+2.7%	7.64
c (Å)	7.678	7.75	+0.9%	7.64
γ	90.92 °	90.45 °	-0.5%	90 °

Pour cette structure, l'énergie calculée est de -36.395 eV par formula unit. Les paramètres de maille optimisés (tableau 2.7) sont plus grands que les paramètres de maille expérimentaux. On obtient un écart allant de 4.4% (soit une différence de 0.3 Å pour a), pour l'écart le plus grand à 0.9% (soit une différence de 0.07 Å pour c) en passant par un écart de 2.7% (soit une différence de 0.2 Å pour b). On observe néanmoins, malgré une surestimation des valeurs obtenues, la même tendance dans les paramètres de maille optimisés tels que $c > b > a$. Cette surestimation est due comme on l'a dit plus haut (paragraphe 2.2.1) au choix du potentiel d'échange corrélation.

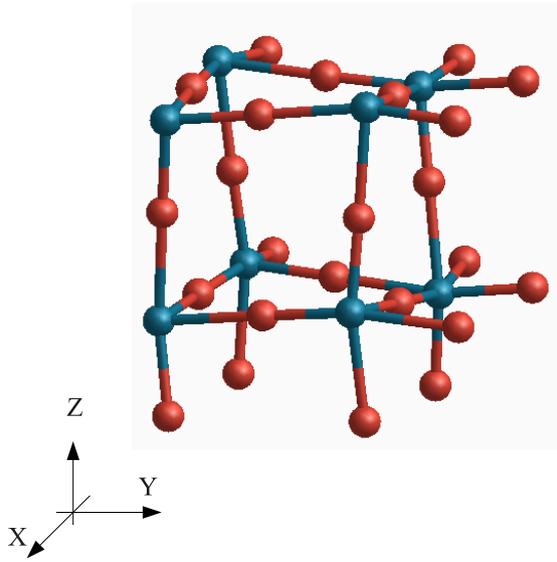


FIGURE 2.6 – La structure monoclinique calculée WO_3

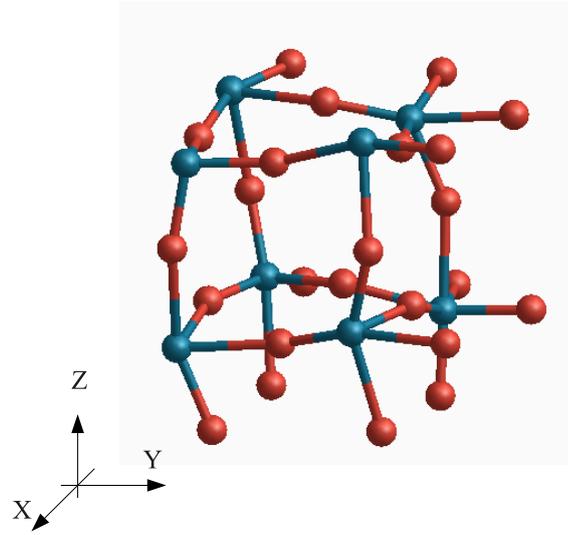


FIGURE 2.7 – La structure monoclinique expérimentale WO_3

Tableau 2.8 – Positions atomiques de la structure monoclinique optimisée et expérimentale WO_3 comparées à la structure cubique WO_3

atome	expérimentale [31]			optimisée			cubique		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
O	0.282	0.038	0.005	0.249	0.003	0.003	0.25	0.00	0.00
O	0.714	0.516	0.006	0.750	0.503	0.003	0.75	0.50	0.00
O	0.002	0.035	0.210	0.997	0.009	0.252	0.00	0.00	0.25
O	0.497	0.535	0.289	0.502	0.509	0.247	0.50	0.50	0.25
O	0.997	0.463	0.216	0.002	0.498	0.252	0.00	0.50	0.25
O	0.502	0.963	0.283	0.497	0.998	0.247	0.50	0.00	0.25
O	0.284	0.260	0.284	0.253	0.257	0.253	0.25	0.25	0.25
O	0.216	0.760	0.215	0.246	0.757	0.246	0.25	0.75	0.25
O	0.790	0.743	0.268	0.753	0.749	0.246	0.75	0.75	0.25
O	0.710	0.243	0.231	0.746	0.249	0.253	0.75	0.25	0.25
O	0.217	0.538	0.495	0.250	0.503	0.496	0.25	0.50	0.50
O	0.214	0.984	0.506	0.250	0.003	0.503	0.25	0.00	0.50
W	0.246	0.026	0.285	0.236	0.025	0.273	0.25	0.00	0.25
W	0.253	0.526	0.214	0.264	0.525	0.226	0.25	0.50	0.25
W	0.746	0.964	0.219	0.736	0.981	0.226	0.75	0.00	0.25
W	0.753	0.464	0.280	0.764	0.481	0.273	0.75	0.50	0.25

L'analyse va être réalisée en deux étapes : nous allons comparer les structures monocliniques optimisées et expérimentales ; puis comparer la structure cubique avec la structure monoclinique optimisée. À première vue, il existe une différence qualitative évidente dans les figures 2.6 et 2.7. En effet, pour la structure optimisée, il y a moins de distorsions que dans la structure expérimentale. Ce constat est vérifié quantitativement quand on compare les valeurs des positions atomiques (tableau 2.8). Pour les atomes de tungstène, on a une différence de l'ordre de 0.01 entre positions expérimentales et optimisées ; pour les atomes d'oxygènes, la différence va jusqu'à 0.03.

Les positions du tungstène calculées sont en meilleur accord avec les positions expérimentales que les positions de l'oxygène : la structure tungstène est donc très bien décrite alors que les distorsions du sous réseau oxygènes le sont moins bien. Nous comparons maintenant la structure monoclinique optimisée (dite pseudocubique) avec la structure cubique. Pour réaliser cette comparaison, nous avons multiplié par deux, dans les trois directions, la structure cubique pour former une supercellule 2x2x2, qui est directement comparable avec la cellule élémentaire monoclinique, de paramètre de maille égale à 7.64 Å (paragraphe 2.2.1). Nous constatons que cette valeur est proche du paramètre de maille a de la structure monoclinique contrairement aux paramètres de maille b et c (tableau 2.7). Et les positions des oxygènes optimisées (tableau 2.8) dans la structure monoclinique sont proches des positions de la structure cubique ce qui n'est pas le cas pour les positions du tungstène optimisées. Nous pouvons ainsi dire que les distorsions dans la structure monoclinique optimisée WO_3 sont dues aux déplacements du tungstène. Nous concluons pour cette étude que la comparaison entre les structures cubique et monoclinique nous a permis de déterminer l'origine des distorsions et que pour cette raison, la structure monoclinique est plus stable que la structure cubique avec une différence d'énergie de 0.121 eV. Nous allons nous intéresser maintenant à la structure hexagonale.

2.2.3 La phase hexagonale WO_3

Dans cette étude, nous comparons les deux modèles structuraux présentés au paragraphe 2.1.2.

La phase hexagonale selon le modèle I Nous récapitulons dans le tableau 2.9 les valeurs des paramètres de maille obtenus par le calcul pour la structure hexagonale en comparaison des valeurs expérimentales [28].

Tableau 2.9 – Paramètres de maille de la structure hexagonale selon le modèle I optimisée et expérimentale

	expérimental [28]	optimisé	différence relative
a (Å)	7.298	7.462	+2.2%
c (Å)	7.798	7.673	+1.6 %

On observe une surestimation des paramètre de maille d'environ 2% (tableau 2.9) dans la structure optimisée par rapport à la structure trouvée expérimentalement, comme ce qui a été observé pour la structure monoclinique.

Tableau 2.10 – Positions atomiques optimisées de la structure hexagonale WO_3 selon le modèle I

atome	x	y	z
W	$\frac{1}{2}$	0	0
O_1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
O_2	0.2145	0.430	0

Tableau 2.11 – Positions atomiques expérimentales [28] de la structure hexagonale WO_3 selon le modèle I

atome	x	y	z
W	$\frac{1}{2}$	0	0
O_1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
O_2	0.212	0.424	0

Les mêmes coordonnées sont retrouvées pour le tungstène et les oxygènes plans O_1 de par la symétrie imposée (tableaux 2.10 et 2.11 respectivement pour les résultats optimisés et les résultats expérimentaux) alors que les valeurs obtenues pour les positions des oxygènes apicaux O_2 sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales .

Ceci conduit aux distances interatomiques $d(WO_1) = d(WO_2) = 1.92\text{\AA}$ à comparer aux valeurs expérimentales :

- $d(WO_1) = 1.95\text{\AA}$
- $d(WO_2) = 1.89\text{\AA}$

On peut conclure que l'octaèdre optimisé WO_6 est un octaèdre régulier dans la structure hexagonale I puisque les distances inter-atomiques sont égales, contrairement aux résultats expérimentaux où les distances $d(WO_1)$ et $d(WO_2)$ trouvées sont sensiblement différentes l'une de l'autre.

La phase hexagonale selon le modèle II Nous avons exposé plus haut (paragraphe 2.1.2), pour ce modèle, l'existence de deux données cristallographiques [29] avec la même contrainte sur les oxygènes apicaux (site 12_k).

Nous débutons notre étude avec les données expérimentales du premier de ces modèles que nous appellerons modèle II-1 (tableau 2.5). Nous commençons par placer les tungstènes et les oxygènes O_2 (soient les oxygènes qui forment le plan des octaèdres). La question est surtout de savoir où placer les six oxygènes apicaux O_1 pour lesquelles le choix doit se faire parmi les douze sites du groupe de symétrie. Il est clair qu'il faut les placer de telle façon à former des octaèdres, placer deux oxygènes apicaux l'un à côté de l'autre est impossible puisque les distances interatomiques entre oxygènes seraient beaucoup trop proches ($<1\text{\AA}$). Ecarter ce type de conformations permet entre autres de réduire le nombre de configurations et surtout d'avoir à chaque sommet un oxygène formant un octaèdre construisant ainsi la structure hexagonale. On réduit le nombre de configurations inéquivalentes à deux à cause de la symétrie de la structure hexagonale. Ces deux configurations ne diffèrent donc que par le choix de la position des oxygènes apicaux. Après optimisation structurale, les énergies par formule unit sont obtenues pour chaque configuration (tableau 2.12). Une différence d'énergie de l'ordre de 0.02 eV soit 232 K est observée entre les deux configurations. Nous constatons que la configuration 2 est la structure la plus stable. Malgré cette différence énergétique, on obtient, pour les deux configurations, des positions d'oxygènes apicaux assez proches des positions des oxygènes apicaux de la structure hexagonale I (tableau 2.11). Pour les oxygènes plans, on constate que les positions optimisées sont proches du modèle II-2 (tableau 2.13) alors que nous avons pris, comme conditions initiales de l'optimisation, le modèle II-1. Parmi les deux

modèles proposés expérimentalement (II-1 et II-2), seul le modèle II-2 correspond à une structure stable. Nos résultats théoriques permettent donc de clairement écarter le modèle II-1 en faveur du modèle II-2.

Nous avons décrit la position des oxygènes apicaux et des oxygènes plans, nous allons nous intéresser maintenant à la position du tungstène. Le plus remarquable est le changement dans la coordonnée z du tungstène (tableau 2.14) dans la configuration 2. En effet, la position initiale est égale à 0.25 soit 1.93 Å et tend vers une valeur optimisée égale à 0.234 soit 1.81 Å, soit une différence de l'ordre de 0.1 Å. En condition initiale le tungstène et les oxygènes O_2 sont dans le même plan (soit $z = \frac{1}{4}$). Après optimisation, le tungstène est hors du plan formé par les oxygènes.

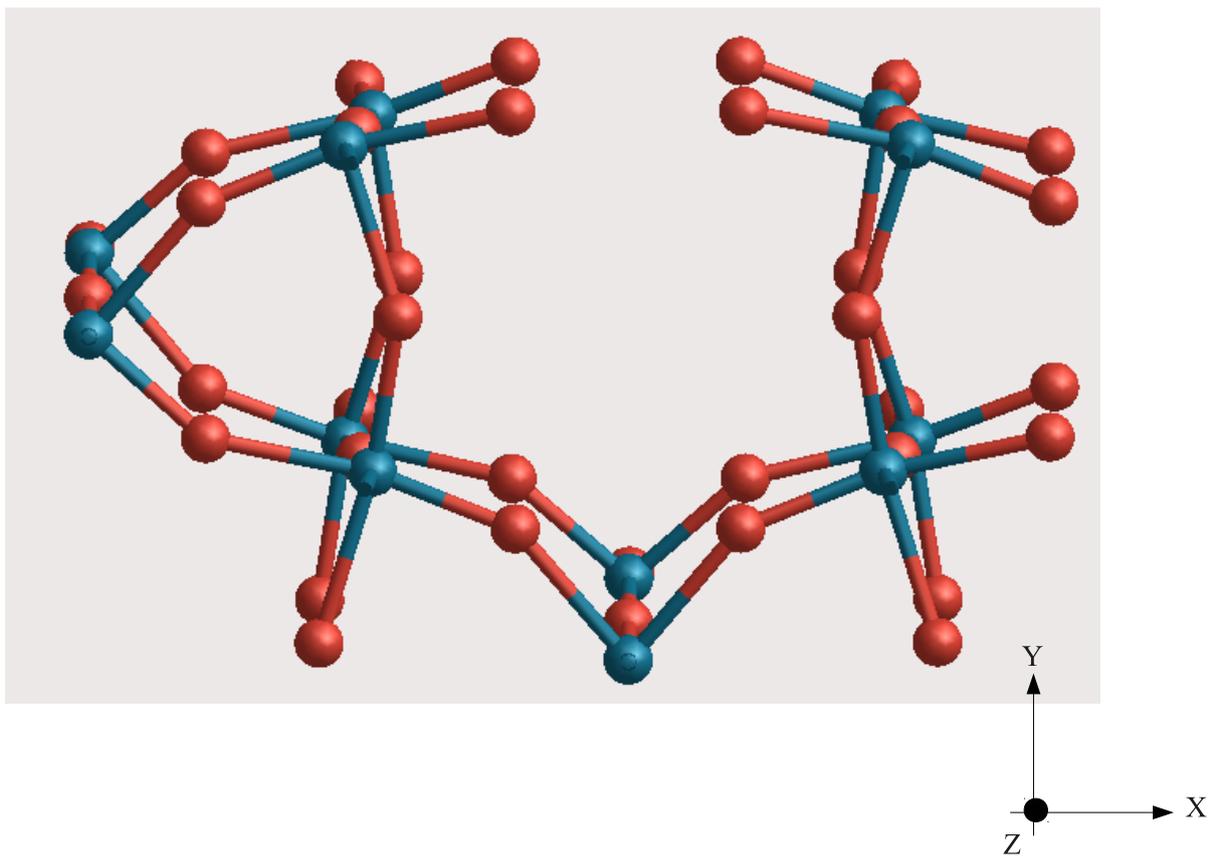


FIGURE 2.8 – Structure hexagonale II optimisée la plus stable parmi les 2 configurations étudiées

Tableau 2.12 – Détermination de l'énergie (par formula unit) et des paramètres de maille pour les deux configurations choisies pour la structure hexagonale II WO_3

	énergie (eV)	a (Å)	c(Å)
configuration 1	-36.341	7.510	7.580
configuration 2	-36.362	7.454	7.768
expérimentale		7.3244	7.6628

Tableau 2.13 – Comparaison de la position des oxygènes plans entre la structure hexagonale II la plus stable et la position des oxygènes donnée par les modèles II-1 et II-2

atome d'oxygène O_2	x	y	z
modèle II-1	0.374	0.183	$\frac{1}{4}$
modèle II-2	0.423	0.211	$\frac{1}{4}$
optimisée (configuration 2)	0.426	0.217	0.256

Les paramètres de maille optimisés et expérimentaux sont présentés dans le tableau 2.12. Les paramètres de maille optimisés pour la configuration la plus stable sont légèrement plus grands que les valeurs expérimentales avec une différence de l'ordre de 0.1 Å. Nous sommes dans le même cas que dans la structure monoclinique (paragraphe 2.2.2) où les paramètres de maille sont plus grands dans la structure optimisée. Nous allons maintenant comparer les trois structures optimisées que nous venons de présenter.

Tableau 2.14 – Positions atomiques optimisées pour la structure hexagonale II de configuration 1 et 2.

configuration	1			2		
atome	x	y	z	x	y	z
oxygènes apicaux						
O	0.491	0.991	0.000	0.496	0.000	0.004
O	0.491	0.991	0.500	0.504	0.001	0.504
O	0.991	0.491	0.000	0.000	0.498	0.004
O	0.991	0.491	0.500	0.000	0.503	0.504
O	0.491	0.491	0.000	0.504	0.504	0.004
O	0.491	0.491	0.500	0.496	0.497	0.504
oxygènes plans						
O	0.415	0.207	0.250	0.426	0.217	0.256
O	0.207	0.415	0.250	0.217	0.427	0.256
O	0.775	0.199	0.250	0.783	0.210	0.256
O	0.199	0.775	0.250	0.210	0.784	0.257
O	0.783	0.567	0.250	0.790	0.574	0.257
O	0.567	0.783	0.250	0.574	0.791	0.256
O	0.567	0.775	0.750	0.574	0.784	0.756
O	0.775	0.567	0.750	0.783	0.574	0.756
O	0.207	0.783	0.750	0.217	0.791	0.756
O	0.783	0.207	0.750	0.790	0.217	0.757
O	0.199	0.415	0.750	0.210	0.427	0.757
O	0.415	0.199	0.750	0.426	0.210	0.756
W	0.458	0.991	0.250	0.474	0.000	0.234
W	0.991	0.458	0.250	0.000	0.475	0.234
W	0.524	0.524	0.250	0.526	0.526	0.234
W	0.524	0.991	0.750	0.526	0.000	0.734
W	0.991	0.524	0.750	0.000	0.526	0.734
W	0.458	0.458	0.750	0.474	0.475	0.734

2.3 Conclusion : Étude comparée des structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3

Tableau 2.15 – Paramètres de maille et énergies (par formula unit) des structures monoclinique, cubique et hexagonale WO_3 optimisées

symétrie	énergie (eV)	a (Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ
hexagonale I	-36.267	7.46		7.66	90°	90°	120°
hexagonale II	-36.362	7.44		7.75	90°	90°	120°
cubique	-36.274	3.82			90°	90°	90°
monoclinique	-36.395	7.63	7.73	7.75	90°	90.45°	90°

Les énergies calculées pour les structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3 étudiées sont regroupées dans le tableau 2.15. La structure hexagonale II est plus stable que la structure hexagonale I. L'écart des énergies est de l'ordre de 0.1 eV (soit 1160 K environ). De même, la structure monoclinique est plus stable que la structure cubique avec un écart énergétique du même ordre. Nous pouvons dire que la structure hexagonale I est à la structure hexagonale II ce que la structure cubique est à la structure monoclinique : les structures avec distorsions sont plus stables que les structures sans distorsions.

De plus, on constate que la structure hexagonale (II) est moins stable que la structure monoclinique avec une différence d'énergies de 0.033 eV (soit 383 K environ), en accord avec l'expérience [36,37]. Toutefois, dans le cas des nanobatonnets, la structure monoclinique est observée seulement au deuxième stade de croissance ; au début la structure hexagonale est formée [17,18]. Ce phénomène sera discuté au prochain chapitre concernant l'influence du potassium sur les structures étudiées WO_3 .

Chapitre 3

Étude structurale du bronze de trioxyde de tungstène K_xWO_3 monoclinique et hexagonal

Sommaire

3.1	Le bronze de trioxyde de tungstène K_xWO_3	54
3.2	La phase K_xWO_3 cubique/monoclinique	56
3.2.1	Dopage pour différentes concentrations x du potassium	57
	Dopage pour $x = \frac{1}{8}$	57
	Dopage pour $x = \frac{2}{8}$	58
	Dopage pour $x = \frac{3}{8}$	60
	Dopage pour $x = \frac{4}{8}$	60
	Conclusion pour les structures cubique et monoclinique K_xWO_3	61
3.2.2	Étude de l'influence du taux de dopage en potassium sur les structures monoclinique et cubique WO_3	61
	D'un point de vue énergétique	61
	D'un point de vue cristallographique	61
3.3	La phase K_xWO_3 hexagonale	63
3.3.1	Influence de la position du potassium	64
3.3.2	La structure hexagonale $K_{0.5}WO_3$	65
3.3.3	Étude comparée entre les deux modèles de la structure hexagonale	66
3.4	Dopage au potassium pour $x[K] = \frac{1}{12}$	66
3.5	Conclusion : Étude comparée des structures cubique, monoclinique et hexagonale K_xWO_3	67

Dans le chapitre II, nous avons étudié les structures WO_3 cubique, monoclinique et hexagonale. Nous avons montré que la structure monoclinique est la structure la plus stable. Il a été également démontré que les distorsions jouent un rôle important dans la stabilisation. En effet, il y a une différence d'énergie de l'ordre de 0.1 eV entre les structures monoclinique/cubique et les structure hexagonale II/hexagonale I : les structures présentant des distorsions sont plus stables que celles qui n'en présentent pas. Dans ce chapitre, nous voulons étudier les bronzes de trioxyde de tungstène K_xWO_3 pour chaque structure étudiée dans le deuxième chapitre. Notre étude se fera en deux parties. Nous étudierons (1) chaque structure séparément puis (2) nous les comparons les unes aux autres. Nous nous intéressons ainsi à l'influence de l'alcalin sur le trioxyde de tungstène c'est à dire que nous souhaitons déterminer quelle structure est la plus stable en fonction de la concentration du potassium.

3.1 Le bronze de trioxyde de tungstène K_xWO_3

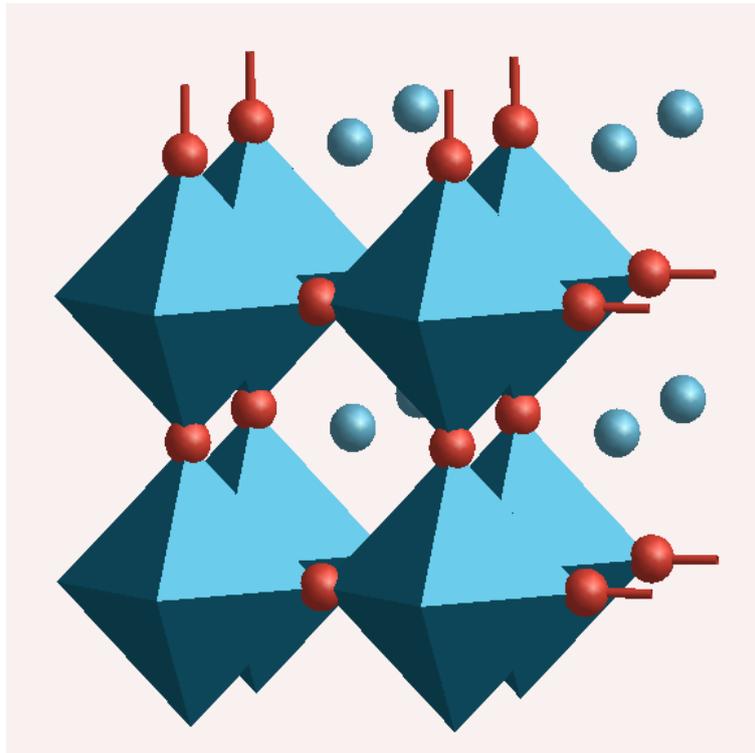


FIGURE 3.1 – Insertion d'un alcalin (en bleu) dans un réseau tridimensionnel WO_3

Tableau 3.1 – Les paramètres de maille expérimentaux et théoriques [34, 38, 39] pour la structure hexagonale K_xWO_3

composition	a(Å)	c(Å)	groupe d'espace	référence
expérimental				
$K_{0.27}WO_3$	7.40	7.56	$C6/mcm$	[38]
$K_{0.31}WO_3$	7.37	7.54	$C6/mcm$	[38]
$K_{0.26}WO_3$	7.38	7.53	$P6_322$	[39]
théorique				
$K_{0.333}WO_3$	7.40	7.82	$P6/mmm$	[34]

Tableau 3.2 – Nombre de sites interstitiels par structure WO_3

symétrie	taux d'occupation maximum
cubique	1
monoclinique	8
hexagonale I	1
hexagonale II	2

Nous avons décrit plus haut les structures WO_3 comme formant un réseau tridimensionnel d'octaédres WO_6 . Cette organisation est telle qu'il y a des lacunes qui permettent d'accueillir un élément (figure 3.1) tel que le potassium dans le cas qui nous occupe. On forme ainsi des bronzes K_xWO_3 . Localement, les bronzes ont une structure de pérovskites de type ABX_3 [40]. La synthèse de ces bronzes est réalisée par différentes méthodes comme la calcination de WO_3 monoclinique sous atmosphère de H_2 [41]. Il est aussi possible d'obtenir par calcination de $WO_3 - K_2WO_4 - WO_2$ des cristaux de K_xWO_3 [42]. D'autres techniques expérimentales [43] existent et permettent la synthèse de bronze. Le bronze de trioxyde de tungstène est étudié pour ses propriétés comme la superconductivité avec des éléments tels que le potassium, le rubidium et le césium [32]. Les bronzes de trioxyde de tungstène en phase hexagonale K_xWO_3 ont été étudiés structuralement pour les éléments d'intercalation Rb, Tl, In [44]. Des modèles de charpentes sont proposés mettant en évidence des enchaînements d'octaédres WO_6 . Les données de la littérature [34, 38, 39]

pour le bronze K_xWO_3 sont rassemblées dans le tableau 3.1 selon la concentration en potassium. On peut ajouter qu'une étude par dynamique moléculaire [45] montre que l'intercalation de cations a un grand impact sur la formation de nanobatonnets hexagonaux WO_3 . Il est de plus intéressant d'étudier la stabilité des structures WO_3 lors de l'insertion d'un alcalin. C'est ce que nous avons réalisé dans le cas du potassium. Il faut noter chaque structure possède un certain nombre de lacunes (tableau 3.2) déterminant le taux d'occupation maximal en potassium. Il sera donc nécessaire d'adapter les structures afin de les comparer les unes aux autres pour les mêmes conditions d'occupation des sites.

3.2 La phase K_xWO_3 cubique/monoclinique

Nous nous intéressons au dopage par le potassium dans les structures monoclinique et cubique WO_3 et notre but est de comparer ces deux structures. Or nous n'avons pas le même motif pour effectuer l'étude de façon directe. La structure monoclinique WO_3 comporte huit sites d'occupations interstitiels et la structure cubique WO_3 n'en comporte qu'un seul (tableau 3.2). En multipliant la maille primitive de la structure cubique WO_3 par 2 dans les trois directions, le même motif que la structure monoclinique et donc le même nombre de sites d'occupations interstitiels peuvent être obtenus. Soit $K_yW_8O_{24}$ le motif des deux structures de stœchiométrie K_xWO_3 avec $x = \frac{y}{8}$ avec y étant le nombre de potassium inséré dans les structures.

Tableau 3.3 – Le nombre de configurations en fonction du taux de potassium pour les structures monoclinique et cubique avec le motif $K_yW_8O_{24}$ tel que $x = \frac{y}{8}$

$y[K]$	nombre de configurations
1	8
2	28
3	56
4	70

Maintenant que nous avons le même motif, on s'intéresse aux différentes configurations (tableau 3.3) pour réaliser notre calcul. Le nombre de configurations est grand (tableau 3.3) et nous sommes dans l'impossibilité de toutes les calculer à cause d'une difficulté

supplémentaire, la présence des distorsions dans la structure monoclinique. Nous avons donc choisi d'utiliser la structure cubique. Cette structure a deux propriétés : elle possède une haute symétrie et elle ne possède pas de distorsions. Grace à sa symétrie, nous réduisons le nombre de configurations. Par exemple, dans le cas où on insère deux potassium ($y = 2$), le nombre de configurations inéquivalentes est réduit à 3 (tableau 3.5). Nous expliquerons le choix des configurations pour chaque cas. De plus, on fera remarquer que selon les configurations, les positions des potassium sont différentes et donc une interaction est susceptible de se produire pouvant influencer la valeur des énergies. Dans notre travail, nous considérons jusqu'à quatre potassium à insérer et présentons les résultats pour chaque dopage au potassium entre 1 et 4.

3.2.1 Dopage pour différentes concentrations x du potassium

Dopage pour $x = \frac{1}{8}$ Nous commençons notre dopage par un seul potassium inséré soit $y = 1$ (figure 3.2) et nous obtenons pour les énergies les valeurs présentées dans le tableau 3.4 pour chacune des structures, monoclinique et cubique WO_3 .

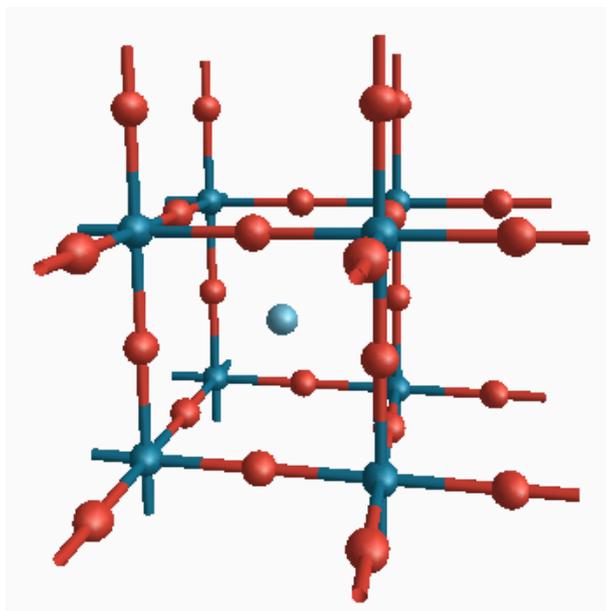


FIGURE 3.2 – Configuration pour les structures monoclinique et cubique $K_1W_8O_{24}$

Dans cette configuration, il y a huit positions pour le potassium (tableau 3.3). Nous n'avons calculé qu'une seule configuration en vertu de la symétrie de la structure cubique.

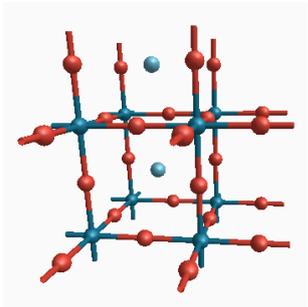
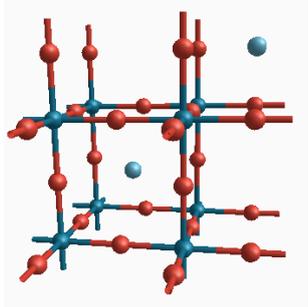
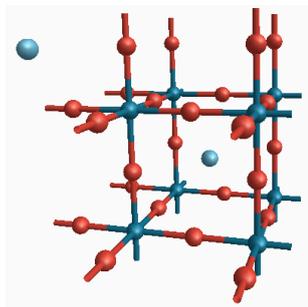
Tableau 3.4 – Énergie (par formula unit) de la structure monoclinique et cubique $K_1W_8O_{24}$.

symétrie	énergie (eV)
cubique	-36.741
monoclinique	-36.802

Nous obtenons une différence entre les deux structures de l'ordre de 0.06 eV soit 700 K environ (tableau 3.4). Bien que cette différence soit plus petite que la différence entre les deux structures sans potassium, elle ne reste pas moins significative.

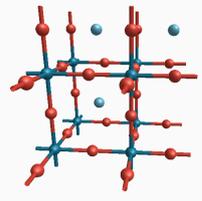
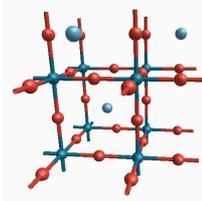
Dopage pour $x = \frac{2}{8}$ Pour placer deux potassium, nous avons le choix entre trois configurations inéquivalentes présentées dans le tableau 3.5. Les valeurs des énergies obtenues pour chaque configuration que ce soit pour la structure cubique ou monoclinique sont également données dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 – Énergie (par formula unit) des trois configurations inéquivalentes de la structure monoclinique et cubique $K_2W_8O_{24}$.

	1ère configuration	2de configuration	3ème configuration
			
description	alignés dans le même plan	en diagonale dans le même plan	en diagonale dans deux plans différents
cubique	-37.195 eV	-37.198 eV	-37.184 eV
monoclinique	-37.216 eV	-37.217 eV	-37.205 eV

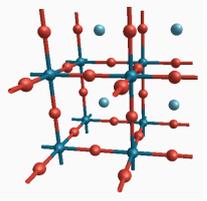
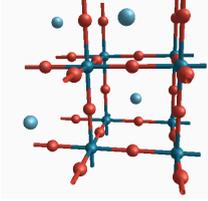
A première vue, la configuration la plus stable que ce soit dans la structure cubique ou dans la structure monoclinique est la configuration 2. Il faut remarquer que pour les deux premières configurations, les valeurs des énergies sont proches : pour la structure monoclinique, on a une différence de 0.001 eV (soit 11 K) et elle est de 0.003 eV (soit 35 K) pour la structure cubique. La configuration la moins stable pour les deux structures est la configuration 3. La différence entre les énergies est alors nettement plus grande de 0.014 eV (soit 162 K) pour la structure monoclinique et de 0.012 eV (soit 139 K) pour la structure cubique par rapport à la configuration la plus stable soit la deuxième configuration. La position relative des deux potassium semble jouer un rôle dans la stabilisation et la même tendance est observée dans les deux structures. Il faut noter néanmoins que les différences énergétiques sont faibles pour pouvoir établir de façon certaine qu'une configuration est plus stable qu'une autre, surtout que les distorsions sont susceptibles de jouer un rôle. En effet, si les distorsions ne jouaient aucun rôle, on devrait obtenir la même énergie pour les trois configurations dans la structure cubique, or on obtient des énergies différentes avec la même tendance que dans la structure monoclinique. Les résultats obtenus ne sont donc pas très influencés par les distorsions de la structure monoclinique ou par la position du potassium.

Tableau 3.6 – Énergie (par formula unit) des deux configurations inéquivalentes de la structure monoclinique/cubique $K_3W_8O_{24}$.

	1ère configuration	2de configuration
		
description	alignés dans le même plan	en diagonale sur deux plans différents
cubique	-37.609 eV	-37.613 eV
monoclinique	-37.609 eV	-37.614 eV

Dopage pour $x = \frac{3}{8}$ Ici, on s'intéresse à la position de trois potassium. Nous avons pris deux configurations comme représentées dans le tableau 3.6. Ces choix représentent deux cas extrêmes. Nous avons une configuration où les potassium sont très "proches" (configuration 1) et celle avec les potassium "éloignés" (configuration 2). Les valeurs obtenues pour les énergies dans chaque cas sont présentées dans le tableau 3.6. Les différences énergétiques entre configurations pour chaque structure sont faibles, d'environ 4 meV près (soit 46 K). De plus, on remarque qu'entre les structures pour une même configuration, nous obtenons la même énergie pour les structures monoclinique et cubique. Ni les distorsions ni la position du potassium n'ont une influence importante sur les énergies et donc sur la structure stable et la configuration. De nouveau, il n'y pas de configurations privilégiées.

Tableau 3.7 – Énergie (par formula unit) des deux configurations inéquivalentes de la structure monoclinique/cubique $K_4W_8O_{24}$.

	1ère configuration	2de configuration
		
description	alignés dans le même plan	en diagonale sur deux plans différents
cubique	-38.021 eV	-38.031 eV
monoclinique	-38.021 eV	-38.031 eV

Dopage pour $x = \frac{4}{8}$ Dans ce cas (pour $y = 4$), les valeurs obtenues pour les énergies pour chaque configuration sont présentées dans le tableau 3.7. On peut constater que la configuration la plus stable est la configuration 2 pour les deux structures. La différence énergétique est de l'ordre 0.01 eV (soit 116 K) entre les deux configurations pour chaque structure. Il faut noter que cette différence est très faible, permettant de reprendre les mêmes remarques que pour trois potassium sur l'influence de la position du potassium (paragraphe ci -dessus).

Conclusion pour les structures cubique et monoclinique K_xWO_3 Nous avons montré que la position du potassium ne joue pas de rôle significatif sur les énergies calculées et donc sur la stabilité du système. De plus, la présence des distorsions présentes dans la structure monoclinique n'influence pas les énergies puisqu'on observe la même tendance énergétique que dans la structure cubique. Nous pouvons ajouter que ces distorsions disparaissent au fur et à mesure qu'on dope la structure monoclinique. Nous discuterons ce point important plus loin. Maintenant, nous allons regrouper les résultats obtenus sur le dopage du potassium dans les deux structures pour analyser et mettre en évidence la dépendance énergétique.

3.2.2 Étude de l'influence du taux de dopage en potassium sur les structures monoclinique et cubique WO_3

D'un point de vue énergétique Nous proposons d'étudier l'évolution de la structure monoclinique et de la structure cubique WO_3 sous l'influence du potassium. Pour étudier ce comportement, nous avons regroupé les énergies minima (par formula unit) en fonction du taux de potassium x dans la figure 3.3. En l'absence de potassium, la structure monoclinique est plus stable que la structure cubique comme cela a été vu au chapitre II. Nous avons évoqué plus haut que la différence essentielle entre la structure cubique WO_3 et la structure monoclinique WO_3 est la présence de distorsions dans la seconde structure. Ainsi, la différence énergétique entre ces deux structures de l'ordre de 0.125 eV (soit 1450 K) peut être attribuée à la présence de ces distorsions. Les distorsions permettent de diminuer l'énergie. De plus, nous constatons que plus le taux de potassium augmente, plus les deux courbes se rapprochent jusqu'à se confondre à partir de $x = 0.375$ soit $y = 3$ potassium dans les deux structures (tableau 3.6). Nous le constatons quand on observe les différentes énergies calculées dans les analyses précédentes concernant les structures dopées. Il reste à savoir quel changement structural s'est produit.

D'un point de vue cristallographique Pour mettre en évidence ce changement, nous avons observé l'évolution des paramètres de maille des deux structures (figure 3.4 et tableau 3.8) en fonction du nombre de potassium inséré y (tel que $x = \frac{y}{8}$). Nous voyons clairement que les courbes correspondant aux paramètres de maille de la structure monoclinique se confondent à partir de 3 potassium en rejoignant le paramètre de maille

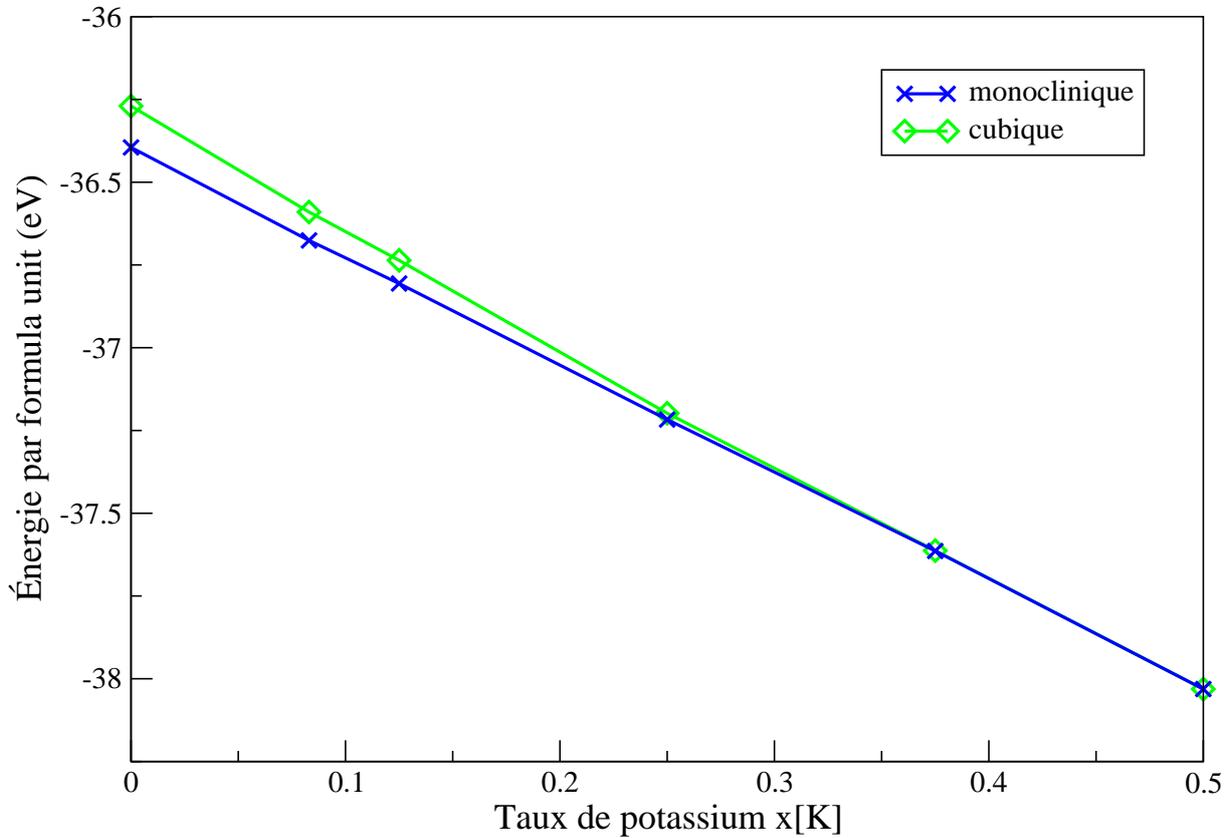


FIGURE 3.3 – Évolution de l'énergie en fonction de la concentration du potassium $x[K]$ pour les structures cubique et monoclinique K_xWO_3

de la structure cubique. De plus, les coordonnées des atomes de la structure monoclinique (tableau 3.9) dopée avec trois potassium correspondent à une structure cubique tant pour le sous-réseau oxygène que pour le sous-réseau tungstène. Nous pouvons ainsi dire que la présence du potassium fait "disparaître" les distorsions présentes initialement dans la structure monoclinique.

Nous pouvons déduire le changement de phase suivant : la structure monoclinique K_xWO_3 évolue vers une structure cubique K_xWO_3 dans un domaine de concentration $x[K]$ allant de 0 à 0.5. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 3.8 où sont indiqués les différents changements structuraux de la structure monoclinique à la structure cubique

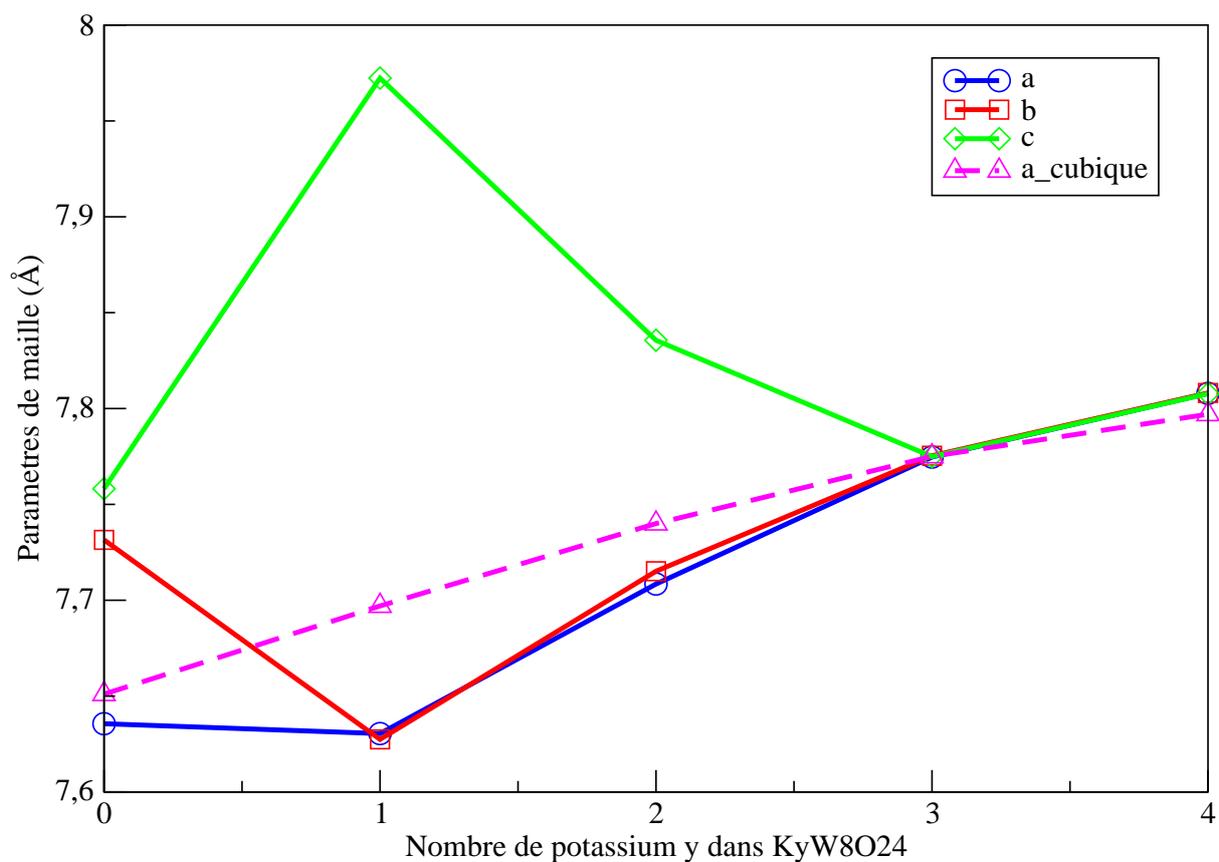


FIGURE 3.4 – Évolution du paramètre de maille (Å) de la structure monoclinique et de la structure cubique $K_yW_8O_{24}$ (avec $x = \frac{y}{8}$) sous l'influence du potassium.

K_xWO_3 quand le taux de concentration en potassium augmente.

3.3 La phase K_xWO_3 hexagonale

Nous allons maintenant étudier l'influence du potassium sur la structure hexagonale WO_3 selon les modèles étudiés au Chapitre II (paragraphe 2.2.3). La structure hexagonale I possède un seul site d'occupation (tableau 3.2) permettant l'insertion du potassium alors que la structure hexagonale II en possède deux. Néanmoins, il suffit de multiplier par 4 dans la direction z pour la structure hexagonale I et par 2 pour la structure hexagonale II afin d'obtenir le même nombre d'atomes et le même nombre de sites d'occupation, ceci afin de comparer les énergies.

Tableau 3.8 – Détermination des symétries de $K_yW_8O_{24}$ et des paramètres de maille en fonction du nombre $y[K]$ de potassium inséré

$y[K]$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	γ	symétrie approchée	cubique (a(Å))
0	7.63	7.73	7.75	90.45°	monoclinique	7.65
1	7.63	7.62	7.97	90.46°	tétraogonale	7.65
2	7.70	7.71	7.83	90.46°	tétraogonale	7.74
3	7.77	7.77	7.77	90.46°	cubique	7.77
4	7.80	7.80	7.80	90.46°	cubique	7.79

3.3.1 Influence de la position du potassium

Comme pour la structure monoclinique (paragraphe 3.2.1), nous étudierons l'influence de la position du potassium dans la structure hexagonale. Pour cela, nous utilisons des structures hexagonales avec le même motif $W_{12}O_{36}$. Pour un nombre de potassium de $y = 2$ il y a deux configurations inéquivalentes :

- Les deux potassium en sites en plus proches voisins (la première configuration dans le tableau 3.10).
- Les deux potassium séparés par un site vide (la deuxième configuration dans le tableau 3.10).

Nous comparons les deux modèles de la structure hexagonale pour réaliser cette étude. La structure hexagonale I a comme motif W_3O_9 . Nous multiplions cette structure par 4 le long de l'axe c pour obtenir le motif souhaité. La structure hexagonale II a comme motif W_6O_{18} . Nous multiplions par 2 le long de l'axe c . Avec le motif obtenu, nous avons quatre sites vides possibles pour insérer deux potassium et choisir les positions décrites ci-dessus. Nous avons réuni les valeurs des énergies dans le tableau 3.10.

Dans la structure hexagonale I, la même énergie est obtenue pour les deux configurations. Ceci signifie que la position du potassium n'a pas d'effet sur la stabilité de la structure. En ce qui concerne la structure hexagonale II une différence de l'ordre de 0.009 eV (soit 104 K) est obtenue. Nous pouvons noter que cette différence est très faible et conclure que dans le cas de la structure hexagonale, la position du potassium n'influence pas l'énergie minimum de façon importante.

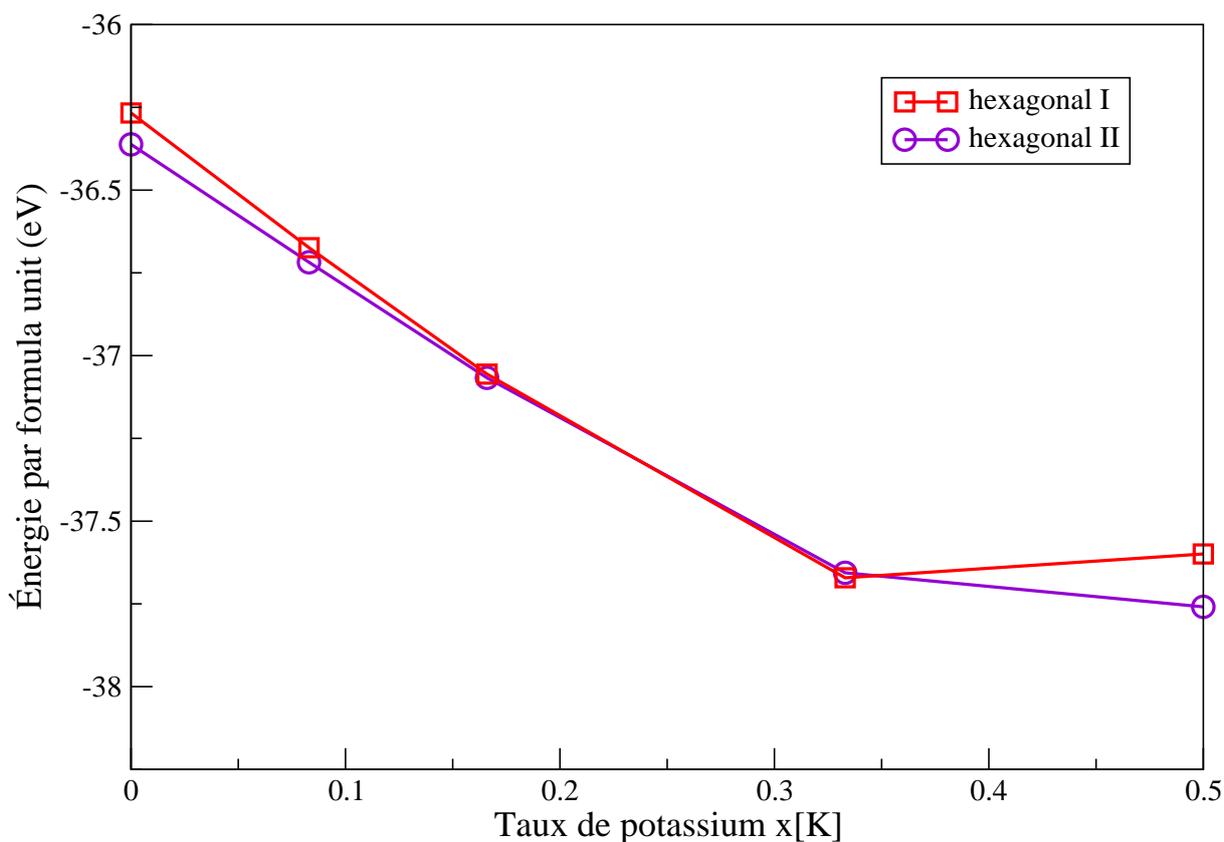


FIGURE 3.5 – Évolution de l'énergie en fonction de la concentration $x[K]$ du potassium pour les structures hexagonales I et II K_xWO_3 pour x allant de 0 à 0.5

3.3.2 La structure hexagonale $K_{0.5}WO_3$

Nous avons pris la valeur $x[K] = 0.5$ pour compléter notre étude. $x[K] = 0.5$ correspond à trois atomes de potassium pour deux sites interstitiels. Le trioxyde de tungstène hexagonale est donc sur-dopé en potassium. Comme nous avons étudié les structures monoclinique et cubique jusqu'à un taux de dopage de $x[K] = 0.5$, nous avons voulu établir une comparaison dans le même domaine d'étude. Entre les deux structures hexagonales, on trouve une différence d'énergie de 0.16 eV (soit 1856 K) : la structure hexagonale II est plus stable que la structure hexagonale I (tableau 3.11).

3.3.3 Étude comparée entre les deux modèles de la structure hexagonale

Rappelons qu'en absence de potassium, une différence d'énergie de l'ordre de 0.095 eV (soit 1102 K environ) est observée, la structure hexagonale II étant plus stable que la structure hexagonale I (tableau 3.11). Les résultats concernant l'évolution de l'énergie avec le dopage en potassium sont regroupés dans la figure 3.5 et le tableau 3.11.

On constate que jusqu'à ce que le potassium occupe la moitié des sites (soit le taux $x[K] = 0.166$), la structure hexagonale II est plus stable que la structure hexagonale I.

Quand le potassium remplit totalement les sites ($x[K] = 0.333$), on constate que la structure hexagonale I est plus stable que la structure hexagonale II avec une différence d'énergie de 0.015 eV soit 174 K environ. Nous savons que la structure hexagonale I a une symétrie plus grande que la structure hexagonale II et on peut ainsi dire que le $K_{0.166}WO_3$ privilégie une structure avec une symétrie $C6_3/mcm$ et $K_{0.333}WO_3$ privilégie une structure avec une symétrie $C6/mmm$. Dans le tableau 3.12, nous avons réuni les paramètres de maille calculés à comparer au tableau 3.1. On constate que les paramètres de maille obtenus dans notre étude sont proches des valeurs expérimentales de l'ordre de 7.4 Å pour a à 7.6 Å pour c.

3.4 Dopage au potassium pour $x[K] = \frac{1}{12}$

Nous avons optimisé les structures pour $K_{\frac{1}{12}}WO_3$. L'intérêt de cette concentration de potassium assez faible est d'obtenir une énergie minimum pour une concentration proche de 0 pour identifier s'il y a lieu d'être un changement de structure WO_3 quand on insère le potassium. Pour la structure monoclinique et la structure cubique optimisées, nous multiplions chaque cellule par trois quelque soit l'axe pour obtenir cette concentration en potassium. On optimise une super-cellule de stœchiométrie $K_2W_{24}O_{62}$. Nous faisons de même avec la structure hexagonale I optimisée qu'on multiplie par quatre selon l'axe z et par deux pour la structure hexagonale II pour obtenir une super-cellule de stœchiométrie $KW_{12}O_{36}$. Le résultat des calculs pour la concentration $x[K] = \frac{1}{12}$ permet de mettre en évidence un changement de phase entre les structures hexagonale II et monoclinique WO_3 en fonction du taux de potassium (figure 3.6) . On évalue par interpolation entre $x[K] = 0.0$ et $x[K] = \frac{1}{12}$ ce changement de phase de la structure monoclinique à la struc-

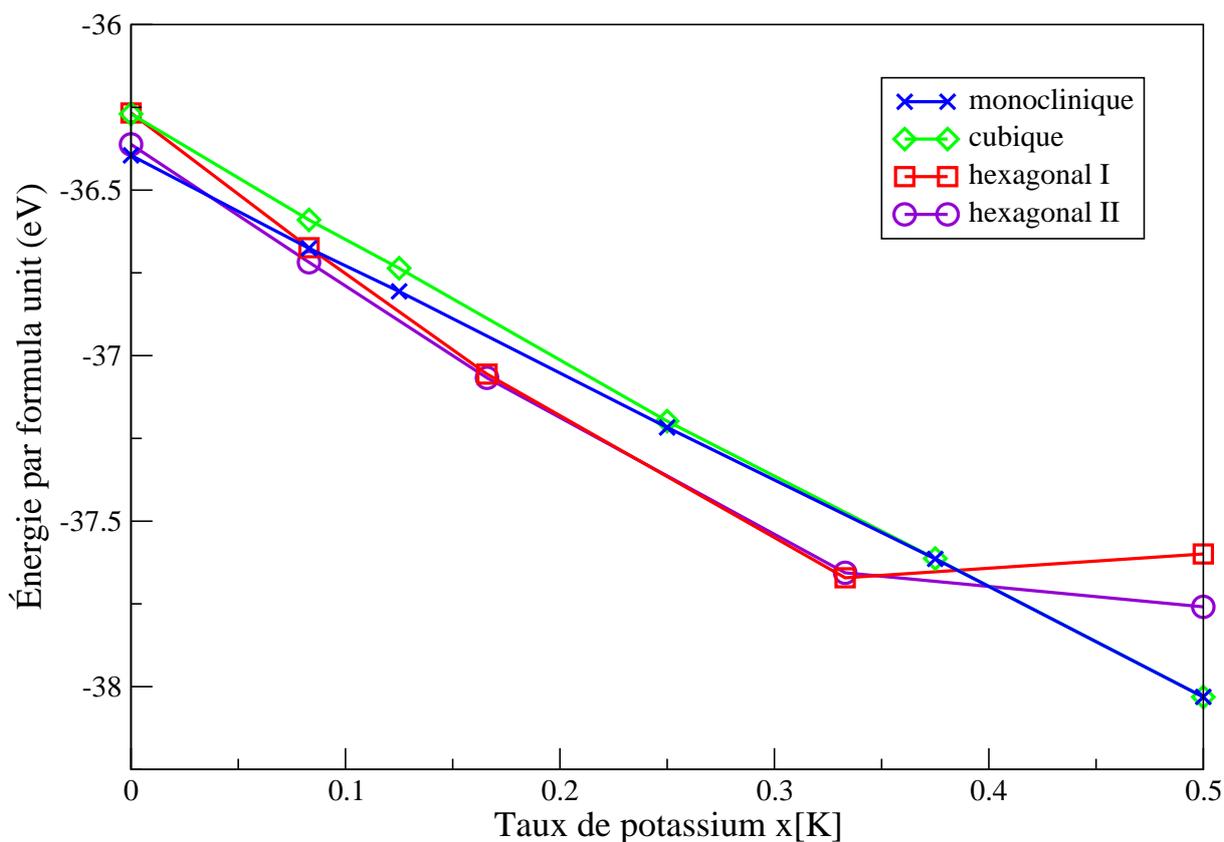


FIGURE 3.6 – Évolution de l'énergie en fonction de la concentration du potassium $x[K]$ pour les structures cubique, monoclinique et hexagonales I et II K_xWO_3

ture hexagonale II à la concentration $x[K] = 0.03$: on a une coexistence des phases à ce point critique. Cette concentration est assez faible. On peut en déduire que ce changement de phase se fait rapidement. Dans le prochain paragraphe, nous allons construire un diagramme de phase pour l'oxyde de tungstène en fonction de la concentration x du potassium.

3.5 Conclusion : Étude comparée des structures cubique, monoclinique et hexagonale K_xWO_3

Nous avons réuni les deux figures 3.3 et 3.5 dans un seul et même graphique dans la figure 3.6 pour mettre en évidence la "compétition" entre structures WO_3 étudiées sous l'influence du potassium.

En absence de potassium, la structure monoclinique est la structure la plus stable ; on a un écart de $\Delta E = 0.03$ eV (soit 348 K) avec la structure hexagonale II. Ce résultat est en accord avec la littérature expérimentale [36,37]. Or quand on dope avec du potassium, rapidement, la structure hexagonale II devient plus stable que la structure monoclinique. En effet, le changement de phase structural se produit à une concentration en potassium assez basse d'une valeur de $x = 0.03$. Puis, la structure hexagonale (I et II selon la concentration au potassium est plus stable que la structure monoclinique) dopée est plus stable que la structure monoclinique dopée à partir de $x = 0.03$ jusqu'à $x = 0.4$.

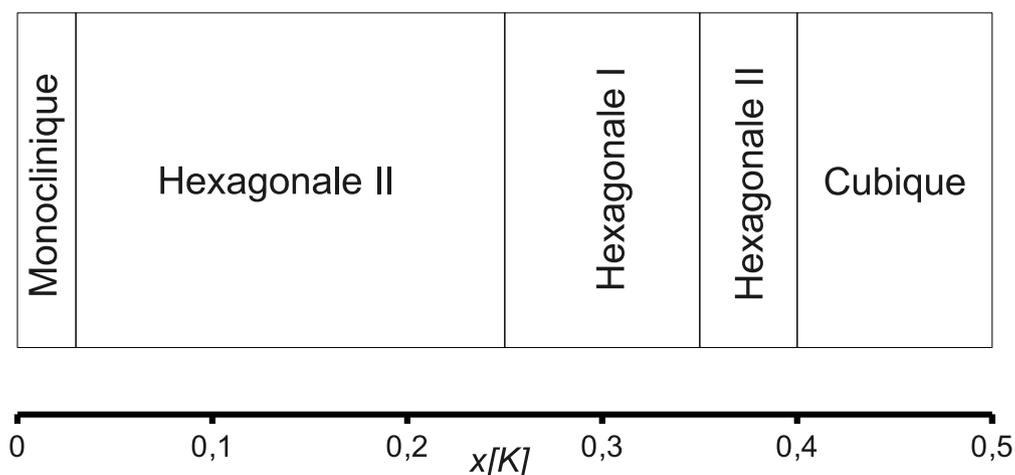


FIGURE 3.7 – Diagramme de phase structural de K_xWO_3 en fonction de la concentration $x[K]$ du potassium

Puis à partir de $x = 0.4$ où on a de nouveau une coexistence des phases, la structure monoclinique dopée devenue la structure cubique K_xWO_3 devient plus stable que les structures hexagonale (I et II) dopée. Dans la structure hexagonale, cette concentration correspond à "2.4" potassium, c'est à dire que le nombre de potassium à accueillir est supérieur au nombre de sites d'occupations qui est de 2 potassium d'où l'instabilité de cette structure. Et pour la structure cubique, cette concentration correspond à "3.2" potassium, c'est à dire que le nombre de potassium à accueillir est inférieur au nombre de sites d'occupations qui est de 8 potassium d'où la stabilité de cette structure. À partir des différentes observations, on peut réaliser notre diagramme de phase structural comme représenté dans la figure 3.7 : L'une des raisons qui explique la stabilité de la structure hexagonale dopée est le fait que les sites interstitiels de la structure hexagonale sont

beaucoup plus grands que les sites interstitiels des phases cubique et monoclinique. Les grands sites interstitiels de la phase hexagonale permettent d'accueillir plus facilement des grands alcalin tel que le potassium.

En résumé, pour $x \in [0, 0.03]$, la structure monoclinique est plus stable que la structure hexagonale, puis pour $x \in [0.03, 0.4]$, la structure hexagonale l'emporte sur la structure monoclinique, et enfin pour $x \in [0.4, 0.5]$, c'est la structure monoclinique dopée devenue la structure cubique qui l'emporte de nouveau sur la structure hexagonale.

Nous avons inséré du potassium dans les structures optimisées au chapitre II pour déterminer la structure la plus stable. Nous avons comparé toutes les structures étudiées pour différentes concentrations $x \in [0, 0.5]$ et nous en avons conclu que K_xWO_3 privilégie la structure hexagonale à la structure monoclinique dans un domaine de concentration $x \in [0.03, 0.4]$. Discutons maintenant ce résultat en relation avec les nano-batonnets mis en évidence sur les substrats de mica d'oxyde de tungstène. Nous savons que nous avons deux stades de croissance : le premier est sous forme hexagonale WO_3 et le deuxième est sous forme monoclinique WO_3 . On a ainsi un crystal composé de deux structures. A partir des résultats obtenus, nous pouvons proposer l'interprétation suivante. Le WO_3 s'adsorbe à la surface du mica en s'organisant sous forme hexagonale puisque le potassium présent dans le mica permet de stabiliser la structure WO_3 sous cette forme. Le WO_3 continue de s'organiser sous forme hexagonale tant que le rapport x est égal ou supérieur à 0.03. Quand la concentration du potassium est inférieure à 0.03, du fait de l'épuisement du potassium à la surface du mica, le WO_3 s'organise sous forme monoclinique puisque l'expérience est réalisée dans le domaine de température de stabilité de cette structure ($T \in [17^\circ C, 320^\circ C]$). Notre diagramme de phase illustre d'une certaine façon le passage d'une structure à une autre dans les nano-batonnets en fonction de la concentration de potassium. Le WO_3 s'organise d'une phase stable (la phase hexagonale) à une autre (la phase monoclinique) selon le taux de potassium présent. Plus la concentration du potassium diminue en respectant le premier point critique et plus le WO_3 tend vers la structure monoclinique.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des surfaces des structures hexagonale et monoclinique WO_3 et de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$.

Tableau 3.9 – Coordonnées atomiques dans la structure monoclinique dopée au potassium optimisée $K_3W_8O_{24}$

atome	x	y	z
O	0.249	0.002	0.000
O	0.751	0.002	0.999
O	0.751	0.504	0.000
O	0.248	0.504	0.999
O	0.999	0.002	0.250
O	0.000	0.002	0.749
O	0.500	0.504	0.251
O	0.499	0.504	0.748
O	0.000	0.503	0.250
O	0.999	0.504	0.749
O	0.499	0.002	0.251
O	0.500	0.002	0.748
O	0.248	0.253	0.251
O	0.751	0.253	0.749
O	0.249	0.753	0.250
O	0.750	0.753	0.749
O	0.750	0.753	0.250
O	0.249	0.753	0.749
O	0.751	0.253	0.251
O	0.249	0.253	0.748
O	0.249	0.504	0.499
O	0.750	0.504	0.500
O	0.249	0.002	0.500
O	0.750	0.002	0.499
W	0.246	0.999	0.253
W	0.753	0.999	0.746
W	0.249	0.503	0.250
W	0.750	0.503	0.749
W	0.750	0.003	0.250
W	0.249	0.003	0.749
W	0.753	0.507	0.253
W	0.246	0.507	0.746
K	0.000	0.254	0.000
K	0.500	0.254	0.500
K	0.500	0.753	0.000

Tableau 3.10 – Énergie (par formula unit) des deux configurations inéquivalentes de la structure hexagonale $K_2W_{12}O_{36}$.

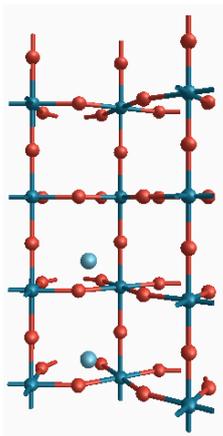
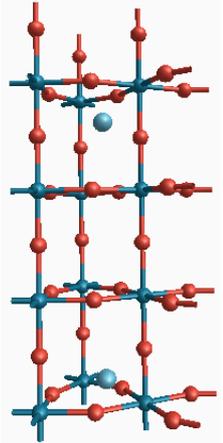
	1ère configuration	2de configuration
		
description	deux sites occupés successifs	deux sites occupés non successifs
hexagonale I	-37.083 eV	-37.083 eV
hexagonale II	-37.086 eV	-37.095 eV

Tableau 3.11 – Énergie par formula unit (eV) de la structure hexagonale K_xWO_3 pour x allant de 0 à 0.5

$x[K]$	hexagonale I (eV)	hexagonale II (eV)
0.000	-36.267	-36.362
0.083	-36.674	-36.718
0.166	-37.083	-37.095
0.333	-37.671	-37.656
0.500	-37.599	-37.759

Tableau 3.12 – paramètres de mailles de la structure hexagonale K_xWO_3 I et II optimisées en fonction du taux de potassium $x[K]$

$x[K]$	a (Å)	c (Å)
Hexagonal I		
0	7.455	7.686
0.083	7.454	7.686
0.166	7.455	7.686
0.333	7.462	7.712
0.500	7.474	7.81
Hexagonal II		
0	7.444	7.750
0.083	7.524	7.617
0.166	7.501	7.634
0.333	7.460	7.675
0.500	7.476	7.809

Chapitre 4

Étude des surfaces du trioxyde de tungstène

Sommaire

4.1 Généralités sur les surfaces	75
Classification des surfaces	75
La Polarité	76
Distorsions structurales	77
4.2 Méthode de calcul et description des surfaces	78
Calcul des surfaces	78
Le rôle de la reconstruction	81
Description des plans atomiques	82
La structure monoclinique WO_3	82
La structure hexagonale WO_3	85
4.3 Surfaces calculées des structures monoclinique et hexagonale	
WO_3	87
4.3.1 Surface de l'oxyde de tungstène : résultats bibliographiques . .	87
4.3.2 Calcul de l'énergie de clivage	88
Pour la structure monoclinique WO_3	88
Pour la structure hexagonale WO_3	92
Conclusions	95
4.3.3 Surfaces reconstruites	95
Structure monoclinique	96
La structure hexagonale	101
Conclusion	111
4.4 Surfaces calculées de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$	112
4.4.1 Calcul de l'énergie de clivage	112
4.4.2 Calcul de l'énergie de surface	113
4.5 Conclusion : Étude comparée des plans des structures mon-	
oclinique et hexagonale WO_3 et de la structure hexagonale	
$K_{\frac{1}{3}}WO_3$	118

L'étude des surfaces d'oxydes [46–48] ne cesse de progresser. Ce développement est permis sur le plan théorique par la mise en œuvre de techniques de modélisation incluant l'analyse des différents aspects d'une surface. Pour comprendre ce fait, il faut se représenter la surface comme un environnement différent du volume puisque les atomes à la surface ont une coordinence et une structure électronique différentes. Ainsi, l'organisation des atomes et leur dynamique seront discutées tout au long de notre étude sur les surfaces de trioxyde de tungstène.

Dans les chapitres II et III, nous avons étudié et analysé les structures monoclinique et hexagonale WO_3 et K_xWO_3 . Nous avons montré que la structure monoclinique est plus stable que la structure hexagonale sans la présence du potassium ; avec le potassium, c'est la structure hexagonale qui est plus stable que la structure monoclinique pour une concentration x comprise entre 0.03 et 0.4.

Nous allons étudier dans ce chapitre les surfaces de la structure monoclinique WO_3 , de la structure hexagonale WO_3 et de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$. Nous allons calculer les énergies de clivage et de surface des plans de surface puis les décrire structuralement.

Pour réaliser cette étude, nous devons prendre en compte les caractéristiques structurales et électroniques qui jouent un rôle important. Comme nous allons le voir, il y a dans des plans crystallographiques de surface d'oxydes, un effet électrostatique qui entraîne une divergence de l'énergie de surface [47] : on parle des surfaces polaires.

Pour commencer, nous allons discuter quelques généralités sur les surfaces et plus spécifiquement les surfaces polaires, puis décrire la méthodologie adoptée et enfin, présenter les résultats obtenus pour les surfaces d'oxyde de tungstène WO_3 monoclinique et hexagonale et le bronze hexagonal $K_{\frac{1}{3}}WO_3$.

4.1 Généralités sur les surfaces

Nous commençons par une très brève introduction au problème des surfaces polaires et des mécanismes de stabilisation [46–48].

Classification des surfaces La classification de Tasker [49] distingue trois types de surfaces d'isolants (figure 4.1) :

1. pour la surface de type 1, les plans crystallographiques parallèles à la surface sont

toutes neutres. Dans chaque plan, il y a autant de cations que d'anions compensateurs pour rendre le plan neutre.

2. pour la surface de type 2, les plans cristallographiques sont chargés mais l'organisation des atomes est telle que les moments dipolaires s'annulent dans le motif.
3. pour la surface de type 3, les plans cristallographiques sont chargés et il y a dans la structure un moment dipolaire : on parle des surfaces polaires.

Si on prend l'exemple de la structure $NaCl$, les familles de plans $\{100\}$ et $\{110\}$ sont de type 1 et les familles de plans $\{111\}$ sont de type 3. Un cas de type 2 est la famille de plans $\{110\}$ du TiO_2 rutile.

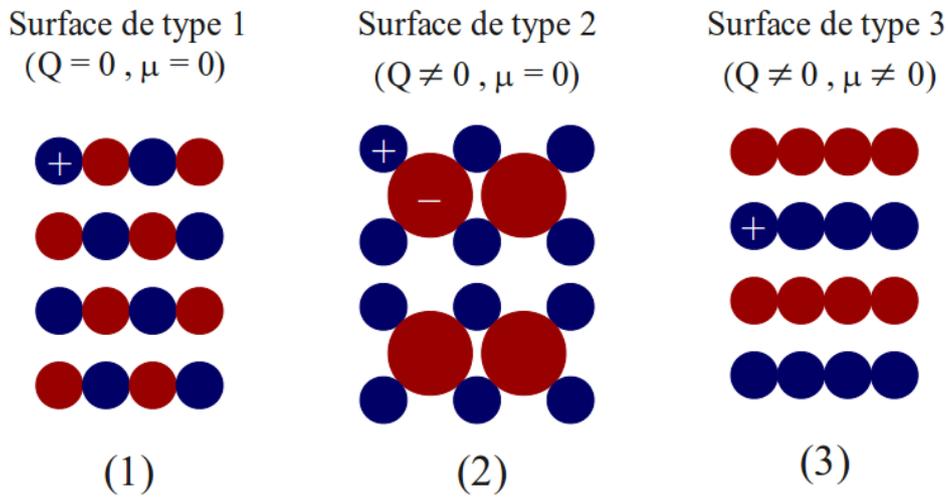


FIGURE 4.1 – Classification des surfaces d'isolants selon Tasker [49]

La Polarité Les surfaces de type 3 dans la classification de Tasker se distinguent des autres surfaces par leurs plans chargés et par la présence d'un moment dipolaire dans la structure produisant une énergie électrostatique infinie (figure 4.2). Une compensation de la polarité est donc nécessaire. Dans les structures WO_3 étudiées ici, certaines surfaces appartiennent à cette catégorie.

Il existe différents phénomènes qui compensent la polarité et permettent au système d'éviter la divergence énergétique. On parle de mécanismes de stabilisation d'une surface polaire et on peut citer l'ajout de H^{+1} , la reconstruction, le changement de stoechiométrie

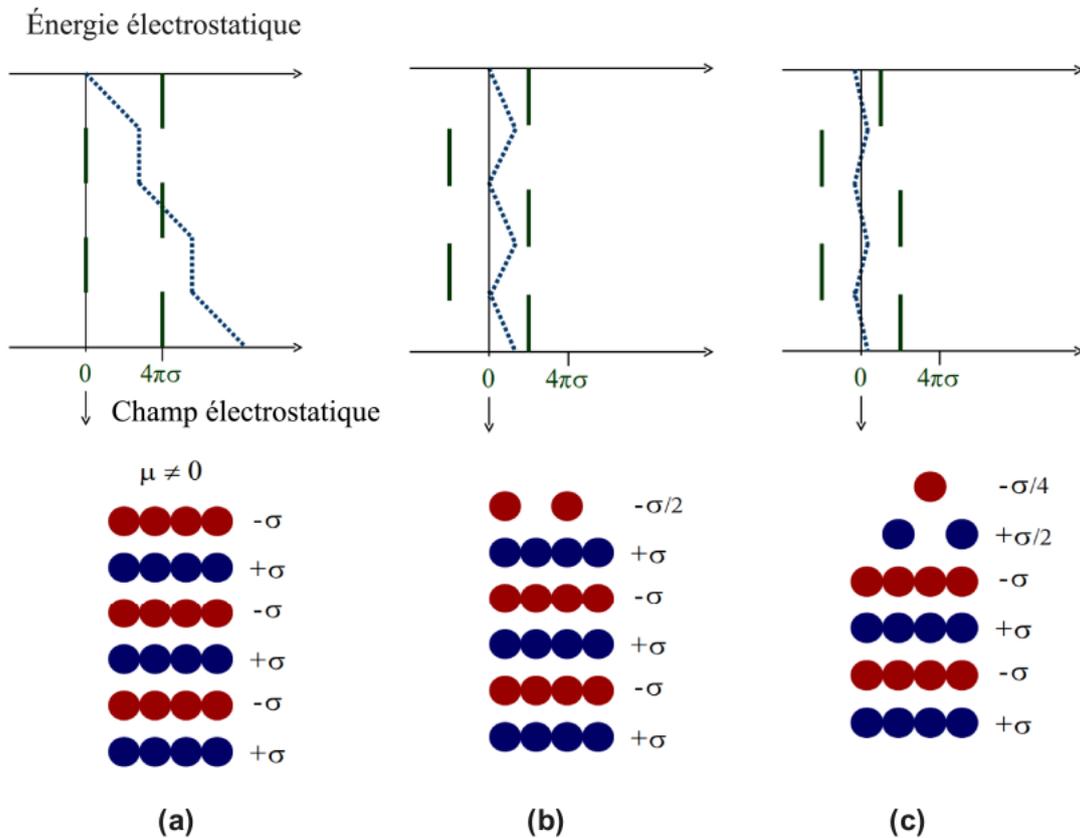


FIGURE 4.2 – Schéma d’une surface de type 3 [46] représentée par des plans successifs de charge $\pm\sigma$. (a) L’instabilité est représentée par l’évolution du champ (lignes pleines) et du potentiel électrostatique (lignes pointillées) qui croit le long de la structure. (b) Une correction d’une charge $\sigma' = \frac{\sigma}{2}$ fait décroître le potentiel électrostatique et compense la polarité. (c) Une deuxième correction d’une charge $\sigma'' = \frac{\sigma}{4}$ permet de presque annuler le potentiel électrostatique.

à la surface. Tous ces mécanismes suivent un même principe : ils agissent sur les charges à la surface pour compenser la polarité dans les motifs.

Distorsions structurales Les atomes se réorganisent d’une certaine façon pour stabiliser les plans atomiques. En raison de la dynamique des atomes à la surface, se produisent plusieurs phénomènes de distorsions (figure 4.3) : la relaxation, l’ondulation et la reconstruction.

La relaxation se définit par le changement des distances entre le plan de surface et le

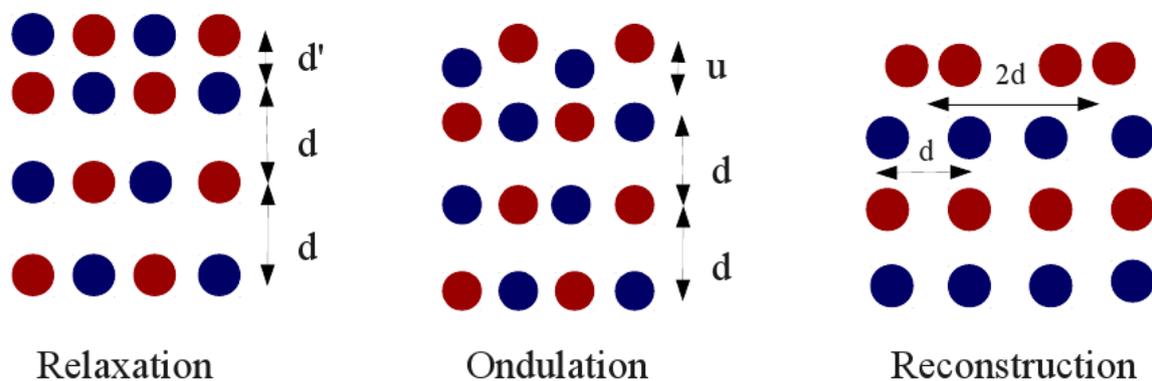


FIGURE 4.3 – Vues schématiques des phénomènes de distorsions d’une surface : la relaxation, l’ondulation et la reconstruction. Dans la relaxation, la distance entre le plan externe et le plan adjacent d' est différente des plans adjacents d du volume tel que $d' < d$. Dans l’ondulation, il y a des déplacements de distance u des atomes qui forment le plan atomique externe différents des atomes des plans adjacents. Dans la reconstruction, les atomes du plan externe n’ont plus la périodicité des atomes des plans adjacents. [48]

plan adjacent par rapport aux distances inter-plans dans le volume. L’ondulation¹ se produit par le déplacement des anions vers le haut et des cations vers le bas en général. Quant à la reconstruction, elle concerne la périodicité de la surface (différente de la périodicité des plans du volume). Pour identifier chaque plan cristallographique, nous utilisons la notation de Wood. Nous allons reparler plus loin de la reconstruction dans la méthodologie et de son utilité dans les calculs entre autres pour corriger la polarité. Bien évidemment, ces différents types de distorsions peuvent se réaliser en même temps.

Nous allons utiliser la classification de Tasker pour identifier les types de surfaces des structures étudiées (monoclinique et hexagonale) puis identifier les différentes distorsions après optimisation des plans cristallographiques.

4.2 Méthode de calcul et description des surfaces

Calcul des surfaces Nous présentons la méthode usuelle utilisée pour calculer les énergies de surface. En effet, même si on obtient une surface infinie à cause de la périodicité

1. rumpling en anglais

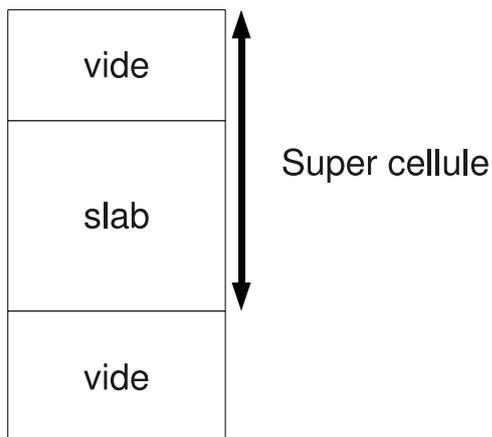


FIGURE 4.4 – Schéma d'une super-cellule composé d'un slab et d'un vide dans la direction crystallographique

introduite dans le code VASP, il est néanmoins impossible de reproduire le "semi-infini" sans avoir recours à une stratégie permettant de calculer ces énergies. Pour cela, selon la direction crystallographique, on coupe le volume de telle façon à créer deux surfaces séparées par du vide pour former des tranches : on parle des slabs (figure 4.4). Pour construire ces derniers, on part de la cellule primitive qu'on multiplie par un certain facteur, la limite² de cette taille étant d'ordre numérique.

Ainsi, dans la direction crystallographique pour laquelle nous voulons optimiser nos surfaces, le code va répéter un slab, du vide, un slab, ... etc, d'où l'importance de la "taille du vide", c'est à dire d'avoir une distance entre slabs assez grande pour obtenir une bonne précision dans les calculs. La plupart des tailles du vide prises ici sont de l'ordre de 30 Å. Nous avons étudié pour nous rendre compte de l'effet de la taille du vide le plan crystallographique (0001) de la structure hexagonale (figure 4.5). Nous avons pris différentes tailles de vide en fonction du paramètre de maille c pour différentes tailles de slabs. On constate que plus la taille de vide est grande, plus la valeur de l'énergie de clivage baisse. Ceci est en accord avec l'idée que plus la taille de vide est grande, c'est à dire la taille entre deux slabs, plus on évite des interactions entre slabs. Notre étude nous conduit à une taille du vide de l'ordre de $4 \times c$, soit 31.04 Å. Pour notre étude sur les surfaces, nous prendrons une taille de vide du même ordre.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'énergie de surface E_{surf} définie comme suit :

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - N \star E_{f.u.}}{2A} \quad (4.1)$$

2. La limite est de l'ordre de 200 atomes environ selon le centre de calcul utilisé

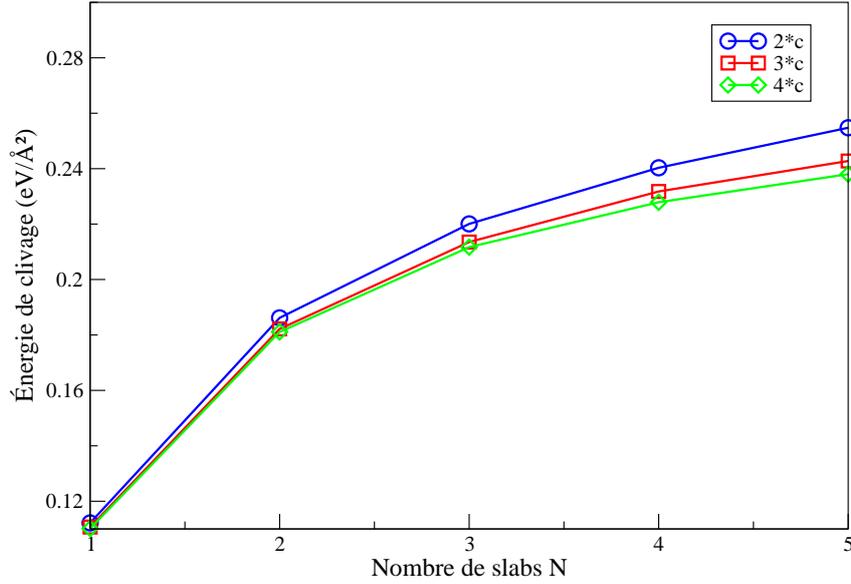


FIGURE 4.5 – Calcul de l'énergie de clivage par taille de vide en fonction de la taille des slabs $N*c$ (avec $c = 7.76 \text{ \AA}$) selon l'orientation (0001) de la structure hexagonale WO_3

Avec $E_{surf}(eV/\text{\AA}^2)$, l'énergie de surface ; $E_{slab}(eV)$, l'énergie du slab ; $E_{f.u.}(eV/\text{\AA}^2)$, l'énergie par formula unit ; N , le nombre de fois que se répète la formula unit (f.u.) contenue dans le slab ; $A(\text{\AA}^2)$, l'aire du plan considéré.

L' équation 4.1 impose deux contraintes pour être appliquée :

- Le respect de la stœchiométrie car nous calculons les énergies de surface à partir de l'énergie par formula unit WO_3 .
- Les plans de surface soient équivalents pour que la division par deux soit possible.

De façon plus générale, on peut toujours calculer l'énergie de clivage $E_{cliv}(eV/\text{\AA}^2)$ définie par :

$$E_{cliv} = \frac{E_{slab} - N * E_{f.u.}}{A} = 2 * E_{surf} \quad (4.2)$$

L'énergie de clivage est l'énergie nécessaire pour couper un crystal en deux. Nous voulons mettre en évidence la polarité qui peut exister dans un slab. Un calcul direct de l'énergie de surface n'est pas envisageable. Aucune des structures pour lesquelles nous voulons calculer les énergies de surfaces n'ont de symétries de plans atomiques "naturelles". On utilise ainsi la reconstruction pour créer des plans atomiques symétriques.

Le rôle de la reconstruction Nous ne pouvons réaliser de calcul direct sans intervenir sur les slabs pour appliquer l'équation 4.1. La reconstruction est donc utilisée. De quoi s'agit-il quand on veut l'appliquer aux calculs pour les structures WO_3 étudiées ici ? Nous avons vu que la reconstruction est un phénomène naturel qui se produit pour stabiliser une surface. Par conséquent, la stœchiométrie et la symétrie de la surface changent par rapport à celles des plans sous-jacents. En ce qui nous concerne, nous modifions à "la main" la symétrie de la surface tout en maintenant la stœchiométrie du slab étudié (figure 4.6).

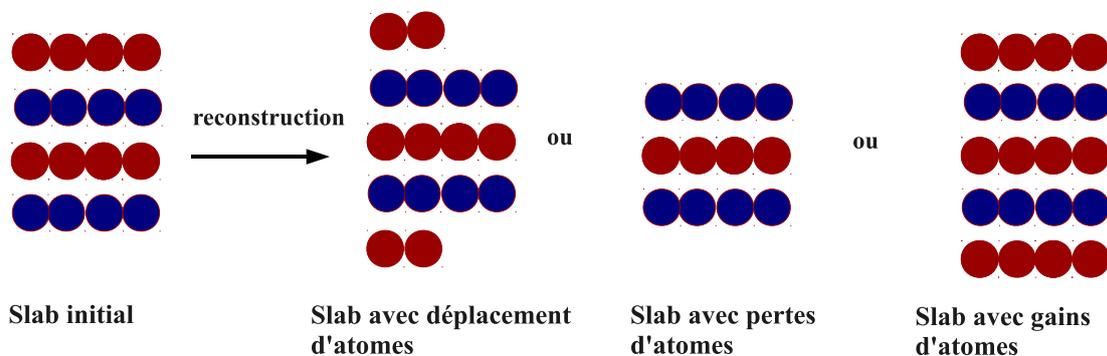


FIGURE 4.6 – Schéma des types de reconstructions pour symétriser un slab afin de calculer l'énergie de surface

La reconstruction permet ainsi de :

- Construire des plans atomiques symétriques en préservant la stœchiométrie du slab soit en retirant, soit en ajoutant ou en déplaçant des atomes.
- Compenser la polarité puisqu'en agissant sur les atomes, on agit sur les charges à la surface.
- Déterminer les terminaisons possibles par plans dans une direction crystallographique donnée.

Les structures monoclinique et hexagonale d'oxyde de tungstène WO_3 nécessitent des reconstructions puisqu'aucune de ces structures ne possède de plans atomiques de symétries naturelles. Nous allons commencer par définir les plans crystallographiques, identifier le type de surface selon la classification de Tasker et les terminaisons possibles par plans crystallographiques.

Description des plans atomiques

La structure monoclinique WO_3 Nous avons choisi comme famille de plans cristallographiques $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{111\}$ (figure 4.7), c'est à dire ceux de plus faible indice. Le WO_3 dérive de la structure cubique ReO_3 connue pour avoir des surfaces de type 3 [47] ; de fait, la structure monoclinique WO_3 a aussi des surfaces de type 3. En effet, chaque plan successif est chargé [50]. Nous allons prendre la famille de plan $\{111\}$ pour illustrer notre propos. Dans ce cas, il faut considérer une succession de plans de tungstènes et d'oxygènes, soit des plans successifs $W/O_3/W/O_3$ de charge formelle $6+/6-/6+/6-$. Cette description concorde avec la description proposée dans la classification de Tasker pour les surfaces de type 3. Nous verrons plus loin les reconstructions envisagées pour calculer les énergies de surface.

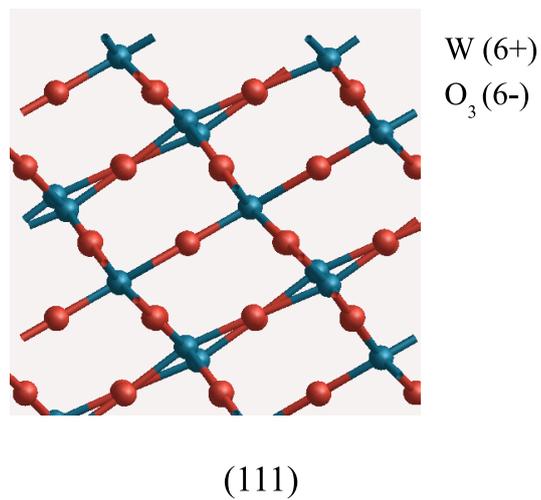
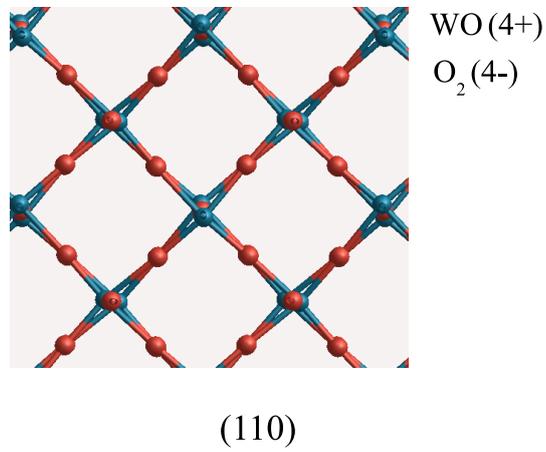
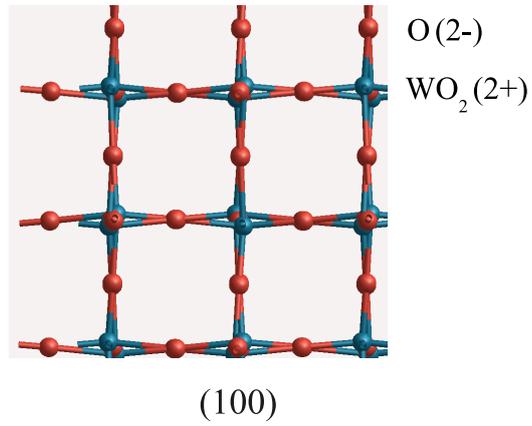
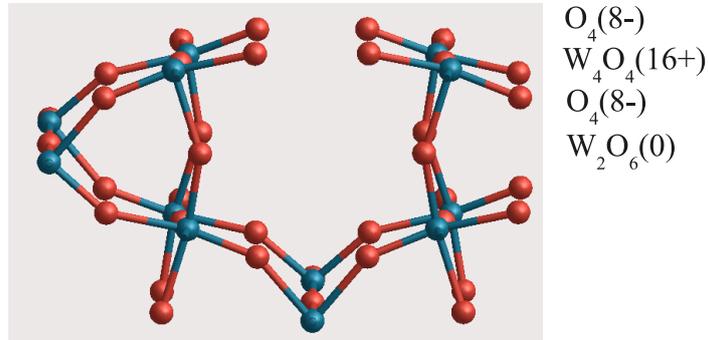
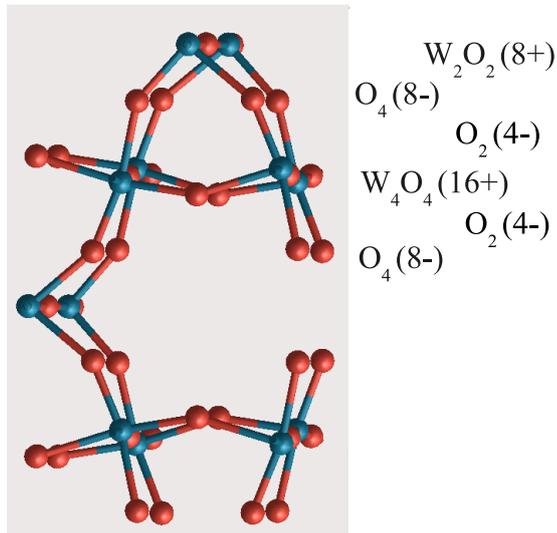


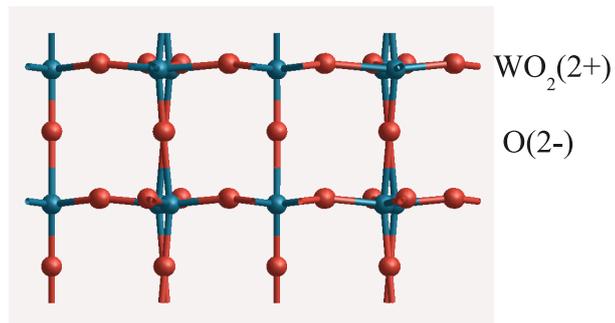
FIGURE 4.7 – Les familles de plans cristallographiques choisis dans la structure monoclinique WO_3 : $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{111\}$ avec les plans successifs respectifs $WO_2(2+)/O(2-)$, $WO(4+)/O_2(4-)$ et $W(6+)/O_3(6-)$ et leur charge formelle.



(10-10)



(11-20)



(0001)

FIGURE 4.8 – Les plans cristallographiques choisis dans la structure hexagonale WO_3 : $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$ avec les plans successifs respectifs $W_2O_6(0)/O_4(8-)/W_4O_4(16+)/O_4(8-)$, $W_2O_2(8+)/O_4(8-)/O_2(4-)/W_4O_4(16+)/O_2(4-)/O_4(8-)$ et les $WO_2(2+)/O(2-)$ et leur charge formelle.

La structure hexagonale WO_3 Nous allons utiliser la dénomination à quatre indices (i j -(i+j) k) comme il est d'usage pour la structure hexagonale. Nous avons choisi comme famille de plans cristallographiques $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$ (figure 4.8). Dans le tableau 4.1, nous avons regroupé par plans cristallographiques les terminaisons inéquivalentes.

Tableau 4.1 – Les terminaisons inéquivalentes reconstruites pour chaque plan de la structure hexagonale WO_3

plan	terminaison
$(10\bar{1}0)$	O_4, WO_3, W_2O_6
$(11\bar{2}0)$	WO, O_2
(0001)	O_3

La surface dans la direction cristallographique $\{10\bar{1}0\}$ est un assemblage de types 1 et 2. En effet, on a, comme on peut le voir sur la figure 4.8, une succession de plans neutres W_2O_6 et de plans chargés O_4 et W_8O_8 . On obtient une séquence de plans du type $O_4 / W_4O_4 / O_4 / W_2O_6$ soit des plans de charges formelles $0/8-/16+/8-$. Or pour les plans chargés, on remarque que les moments dipolaires s'annulent dans la direction cristallographique polaire. Si on regarde localement la rangée des atomes W/O/W/O dans la direction $[0001]$, on a une charge formelle égale à $16+$ et une rangée d'oxygènes avec une charge formelle égale à $8-$. Ces deux rangées sont alignées par plan dans la même direction selon la séquence de charge formelle $8-/16+/8-$. Cet alignement forme des dipôles qui s'annulent selon la direction cristallographique polaire. Le plan neutre ainsi que le plan chargé oxygène forment deux terminaisons possibles de stœchiométrie W_2O_6 et O_4 . À partir du plan neutre, nous pouvons déterminer par reconstruction une autre terminaison de stœchiométrie WO_3 . Il y a donc, pour la direction $\{10\bar{1}0\}$, trois terminaisons inéquivalentes à optimiser de stœchiométrie O_4, WO_3 et W_2O_6 (figures 4.24a, 4.25a et 4.26a). Ces terminaisons respectent la contrainte de la stœchiométrie WO_3 du slab ainsi que celle de la symétrie pour calculer les énergies de surfaces comme il a été souligné dans le paragraphe 4.2.

La surface dans la direction cristallographique $\{11\bar{2}0\}$ est de type 3. En effet, on a, comme on peut le voir sur la figure 4.8, une succession de plans $W_2O_2 / O_4 / O_2 / W_4O_4 / O_2 / O_4$ soit des plans de charges formelles $8+/8-/4-/16+/4-/8-$. Il n'y a pas de maille

élémentaire de moment dipolaire nul. La surface non reconstruite est donc nécessairement polaire. Quand aux terminaisons possibles quand on applique la reconstruction, il y en a deux qui préservent la stœchiométrie de la structure et qui fournissent des surfaces symétriques adaptées au calcul : WO et O_2 .

Le troisième plan crystallographique présent dans la structure hexagonale est le plan $\{0001\}$. On observe une succession de plans chargés $12+/12-/12+/12-$ due à la succession de plans atomiques de stœchiométrie $W_6O_{12} / O_6 / W_6O_{12} / O_6$. Cette description conduit à une surface de type 3 dans la classification de Tasker. Nous avons résumé dans le

Tableau 4.2 – Les types de surfaces pour les structures monoclinique et hexagonale WO_3

structure	orientation	terminaison	type	classification de Tasker
monoclinique	(100)	WO_2 / O	polaire	3
	(110)	WO / O_2	polaire	3
	(111)	W / O_3	polaire	3
hexagonale	(10 $\bar{1}$ 0)	W_2O_6 / O_4	non polaire	1 et 2
	(11 $\bar{2}$ 0)	W_2O_2 / O_4	polaire	3
	(0001)	WO_2 / O	polaire	3

tableau 4.2 les plans des structures monoclinique et hexagonale WO_3 avec les différents types de surfaces d'après la classification de Tasker. Les différents plans étant identifiés selon leur type ainsi que leur terminaison, nous allons exposer maintenant les résultats obtenus. Avant tout, au cas par cas, nous allons montrer les reconstructions nécessaires pour obtenir des plans symétriques autant pour réaliser nos calculs que, dans certains cas, pour compenser la polarité. Nous avons réalisé cette étude en deux étapes : Calculer les énergies de clivage pour mettre en évidence l'existence d'une polarité quand elle a lieu puis appliquer la reconstruction pour calculer les énergies de surface.

4.3 Surfaces calculées des structures monoclinique et hexagonale WO_3

4.3.1 Surface de l'oxyde de tungstène : résultats bibliographiques

Nombreux sont les exemples [47, 51] concernant l'étude des surfaces d'oxyde comme le corindon (l'oxyde d'aluminium) Al_2O_3 , l'oxyde de cuivre Cu_2O , l'oxyde de titane TiO_2 . . . Dans le travail de thèse présenté ici, on s'intéresse aux plans de surface des structures monoclinique et hexagonale WO_3 . Aucune étude expérimentale ou numérique n'a été réalisée à ce jour pour décrire l'organisation des atomes des différents plans de la structure hexagonale WO_3 . Les études de la littérature concernent surtout la structure monoclinique et plus particulièrement les familles de plans de plus faible indice : $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{111\}$.

Il y a deux types de reconstructions de surface pour la famille de plans $\{001\}$: $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ et $p(2 \times 1)$ de terminaisons oxygènes. Elles seront décrites plus loin. Une étude [50] par microscope à effet tunnel (STM) décrit ces plans et obtient pour les énergies de surface 1.39 Jm^{-2} soit $0.0867 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ pour la première reconstruction et 1.67 Jm^{-2} soit $0.1042 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ pour la deuxième reconstruction. Une étude ab initio [52] à partir du code SIESTA avec les potentiels GGA et LDA a été réalisée pour la structure monoclinique WO_3 . Le plan (001) avec la reconstruction $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ est trouvé comme plan le plus stable avec des valeurs d'énergie de surface de l'ordre de $0.02 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ pour le potentiel GGA et de l'ordre de $0.04 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$ pour le potentiel LDA.

Une étude ab initio [53] réalisée avec VASP étudie la structure monoclinique WO_3 et la compare à la structure cubique. Le plan le plus stable est le plan (001) de reconstruction $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. On peut ajouter que cette étude considère également des reconstructions telles que $c(2 \times 2)$ ou $c(4 \times 4)$.

L'étude [50] réalisée par STM sur le plan (001) de la structure monoclinique WO_3 propose, en plus des reconstructions déjà mentionnées : les plans $c(2 \times 2)$ et la $p(2 \times 1)$.

La thèse expérimentale motivant la présente étude [16] fournit différents résultats au sujet des plans cristallographiques à partir d'une étude par microscopie électronique en transmission des nanobatonnets de WO_3 sur mica. L'exploitation des clichés de diffraction montre l'existence des plans $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ pour la structure hexagonale et celle de plan $[010]$ pour la structure monoclinique. Or la question que nous nous sommes posée est de

savoir si ces surfaces sont stables pour être observées dans les nanobatonnets.

Nous allons réaliser notre étude en deux étapes. Nous allons calculer l'énergie de clivage de chaque structure puisque les structures que nous voulons optimiser n'ont pas de plans de symétries naturelles et nous voulons vérifier la part de la polarité dans chaque terminaison. En effet, s'il y a de la polarité dans les structures, nous devrions observer une énergie de clivage qui diverge. Ensuite, nous utiliserons la reconstruction pour calculer l'énergie de surface permettant de déterminer quels sont les plans les plus stables par terminaison.

4.3.2 Calcul de l'énergie de clivage

Pour la structure monoclinique WO_3 La famille de plans $\{100\}$ représentée sur la figure 4.7, de plus faible indice, est la première famille de plans dont nous voulons calculer l'énergie de clivage. La difficulté pour cette structure est d'envisager et de garder à l'esprit la présence de distorsions quoique faible si on compare la structure monoclinique à la structure cubique.

Nous avons optimisé comme plans cristallographiques (100), (010) et (001) (ces plans sont identiques si on applique la symétrie cubique à la symétrie monoclinique) pour éventuellement observer l'influence des distorsions car ces dernières peuvent influencer elles aussi, avec la polarité, la valeur de l'énergie. Notre intérêt n'est pas d'observer les distorsions à la surface mais simplement d'observer si polarité il y a. Nous savons que les trois orientations de surface sont de type 3. On s'attend à une divergence de l'énergie. Mais il est important tout de même d'identifier cette divergence car à partir de la divergence observée nous pouvons tenter d'apporter une solution pour corriger et contrecarrer la polarité. La figure 4.9 représente l'évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plans $\{100\}$ en fonction de la taille du slab. On observe une augmentation de cette énergie. La polarité est fonction de la taille des slabs. À partir d'une épaisseur de 15 Å, on constate une augmentation linéaire (et significative) de l'énergie qui indique une divergence comme le prédit le modèle ionique (Figure 4.2). Les surfaces (010) et (001) ont une énergie inférieure de 0.01 eV/Å² à celle de la surface (100). Mais toutes les trois surfaces montrent la même tendance divergente.

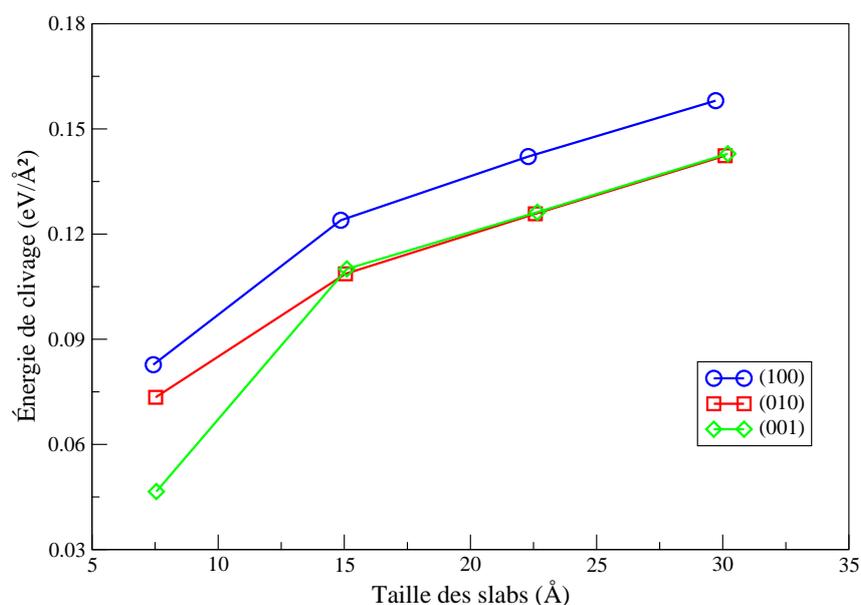


FIGURE 4.9 – Évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plans $\{100\}$ de la structure monoclinique WO_3

Dans la famille de plans $\{110\}$, il y a une succession de plans atomiques WO / O_2 . L'évolution des énergies de clivage est présentée sur la figure 4.10. On observe la même tendance divergente quasi linéaire avec une différence d'énergie entre plans successifs de $0.01\text{eV}/\text{Å}^2$. On observe que Le plan le plus stable est le plan (011) suivi, dans l'ordre, du plan (101) puis du plan (110) . Nous utiliserons le plan (011) pour calculer les énergies de surface.

Enfin, nous allons nous intéresser à la famille de plans $\{111\}$ (figure 4.7) dont nous avons calculé l'énergie de clivage (figure 4.11) . Les plans étudiés sont : (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ et $(11\bar{1})$. Nous obtenons des énergies de clivage entre $0.55\text{ eV}/\text{Å}^2$ et $0.59\text{ eV}/\text{Å}^2$ avec le plan le plus stable $(\bar{1}11)$ (Nous utiliserons ce plan pour calculer l'énergie de surface). Ces énergies présentent la plus rapide divergence avec une augmentation de l'ordre de $0.04\text{ eV}/\text{Å}^2$ quand on ajoute une couche. Nous remarquons également que c'est pour ce plan que l'énergie de clivage est la plus grande parmi les familles de plans étudiées.

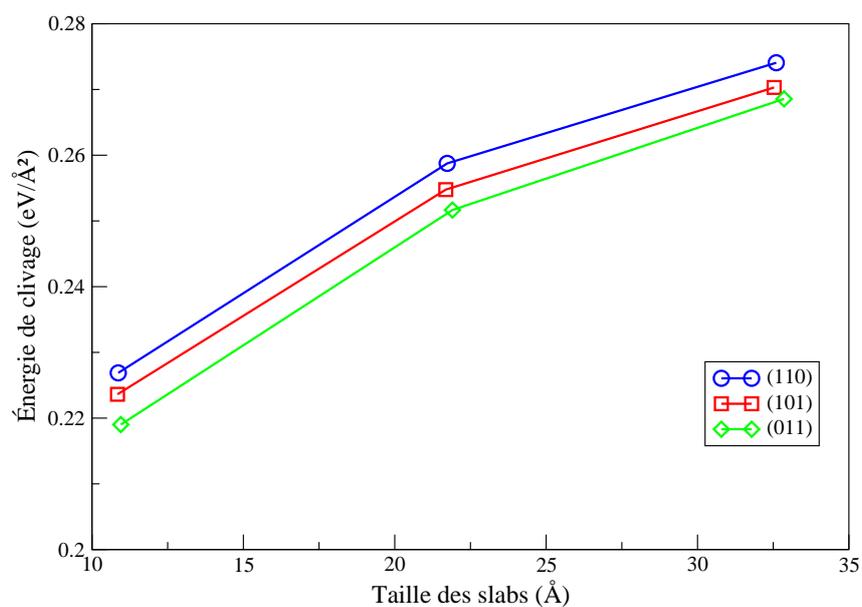


FIGURE 4.10 – Évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plans $\{110\}$ de la structure monoclinique WO_3

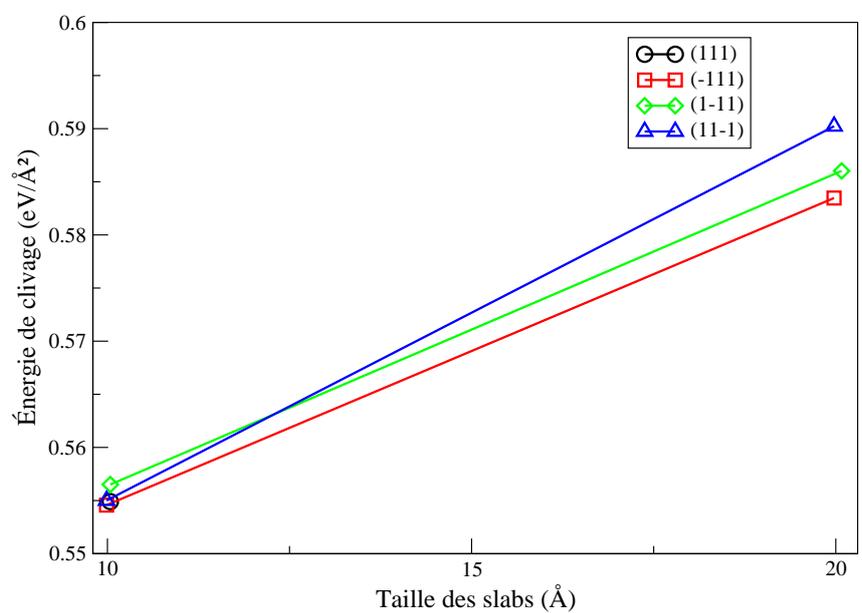


FIGURE 4.11 – Évolution de l'énergie de clivage pour la famille de plan $\{111\}$ de la structure monoclinique WO_3

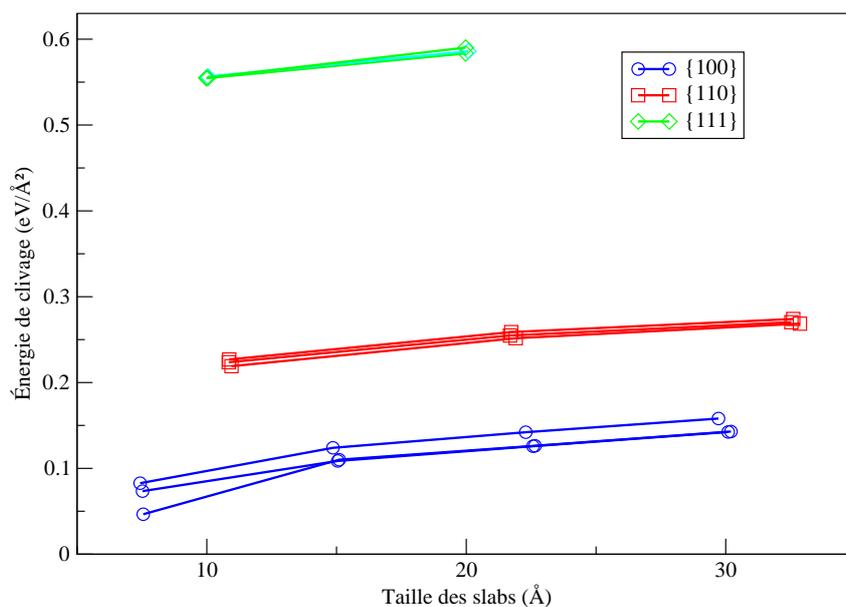


FIGURE 4.12 – Évolution de l'énergie de clivage pour les trois familles de plans de la structure monoclinique WO_3

Nous avons réuni dans la figure 4.12 par famille de plan la structure monoclinique WO_3 tous les résultats présentés plus haut. On remarque que pour les trois familles de plans, il y a une divergence similaire. On constate que la famille de plan le plus stable est la famille de plan $\{100\}$ avec une valeur de l'énergie de clivage de l'ordre de $0.1 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Suivi de la famille de plan $\{110\}$ avec une énergie de clivage de l'ordre de grandeur de $0.25 \text{ eV}/\text{Å}^2$, soit plus du double de l'énergie de la famille de plan $\{100\}$, quelque soit l'épaisseur du slab. Enfin, nous observons que la famille de plan la moins stable est la famille de plan $\{111\}$ avec une énergie de clivage de l'ordre de $0.6 \text{ eV}/\text{Å}^2$, soit six fois l'énergie de la famille de plan $\{100\}$ et trois fois de la famille de plan $\{110\}$. En conclusion, nous pouvons noter que les énergies de clivage des familles de plans du WO_3 monoclinique sont de plus en plus grandes dans l'ordre suivant : $\{001\} < \{011\} < \{111\}$.

Pour la structure hexagonale WO_3 La structure hexagonale possède trois familles de plans inéquivalents : $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$ respectivement de type 1 et 2, de type 3 et de type 3 selon la classification de Tasker. Nous considérons en vertu de la symétrie de la structure hexagonale les plans inéquivalents $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ et (0001) . Chacun de ces plans a été analysé en calculant l'énergie de clivage en fonction de l'épaisseur du slab comme représenté par exemple dans le graphique 4.13 pour le plan $(10\bar{1}0)$. On observe pour ce plan de type 1 et 2 une variation très faible de l'énergie de clivage qui indique une convergence même si une divergence très lente ne peut être exclue. En effet, si on prend les trois derniers slabs (à partir de 15 Å), on remarque que la différence entre épaisseur est de l'ordre de 10^{-3} eV/Å². La convergence est en accord avec le fait qu'il s'agit d'une surface non polaire. Dans le code VASP, on peut supprimer l'interaction dipolaire entre deux slabs (à l'aide du paramètre IDIPOL). Sur la figure 4.13 sont comparées les énergies de clivage avec et sans cette correction. On constate que la différence est négligeable ce qui implique que le moment dipolaire d'un slab est quasi-nul et que la surface est non polaire en accord avec la classification de Tasker. Pour une surface polaire, le moment dipolaire augmente de façon linéaire avec l'épaisseur du slab. Notons que nous avons toujours, excepté sur la figure 4.13, utilisé la correction IDIPOL.

Considérons maintenant les deux autres surfaces, $(11\bar{2}0)$ et (0001) . Comme elles sont de type 3, on s'attend à une divergence de l'énergie de clivage. Le graphique représenté sur la figure 4.14 pour le plan crystallographique $(11\bar{2}0)$ montre que l'énergie de clivage diverge. Ceci apporte la confirmation de la présence de la polarité car on constate que l'écart entre les énergies pour les slabs de taille de l'ordre 25 Å et 38 Å est de l'ordre de 0.01 eV/Å². On s'intéresse aux plus grands slabs car ils sont les plus représentatifs pour l'analyse.

En ce qui concerne au plan $(10\bar{1}0)$, on a un comportement de la divergence du même ordre que pour la famille de plan de la structure monoclinique $\{110\}$ avec des énergies de clivage plus proches de la famille de plans $\{100\}$.

Pour le plan crystallographique (0001) de type 3, on constate sur la figure 4.5 que l'énergie diverge avec une différence entre slab de l'ordre de 0.01 eV/Å² pour les trois derniers slabs. Ceci répond bien à l'attente du comportement d'une surface de type 3.

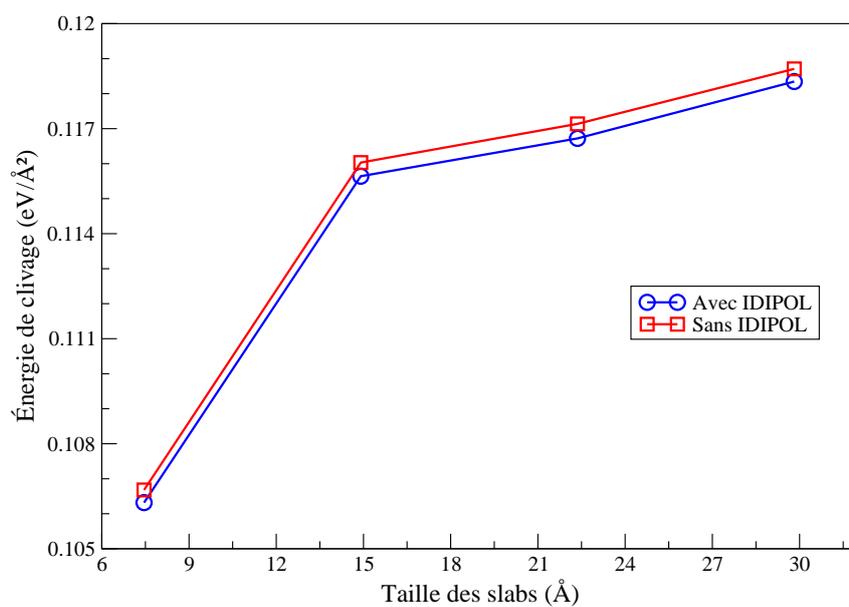


FIGURE 4.13 – Évolution de l'énergie de clivage pour le plan $(10\bar{1}0)$ de la structure hexagonale WO_3

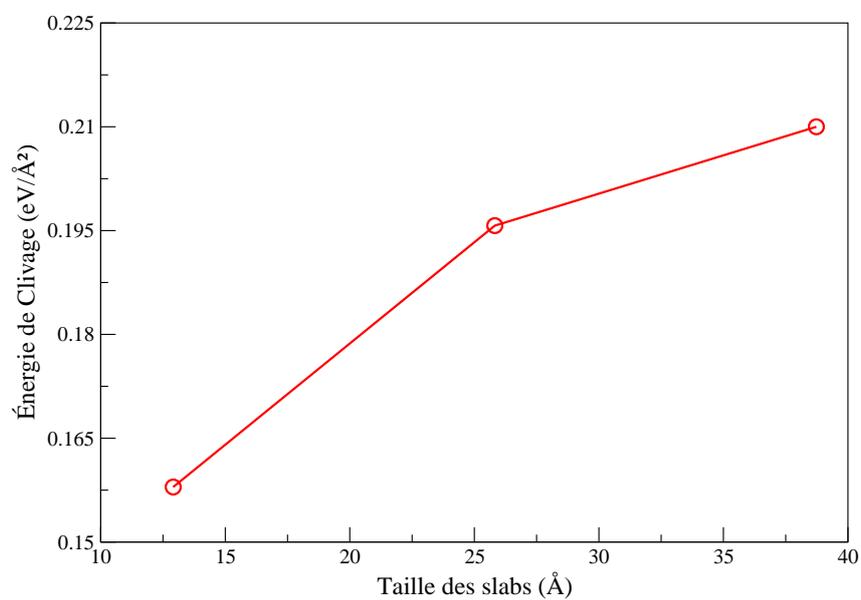


FIGURE 4.14 – Évolution de l'énergie de clivage pour le plan $(11\bar{2}0)$ de la structure hexagonale WO_3

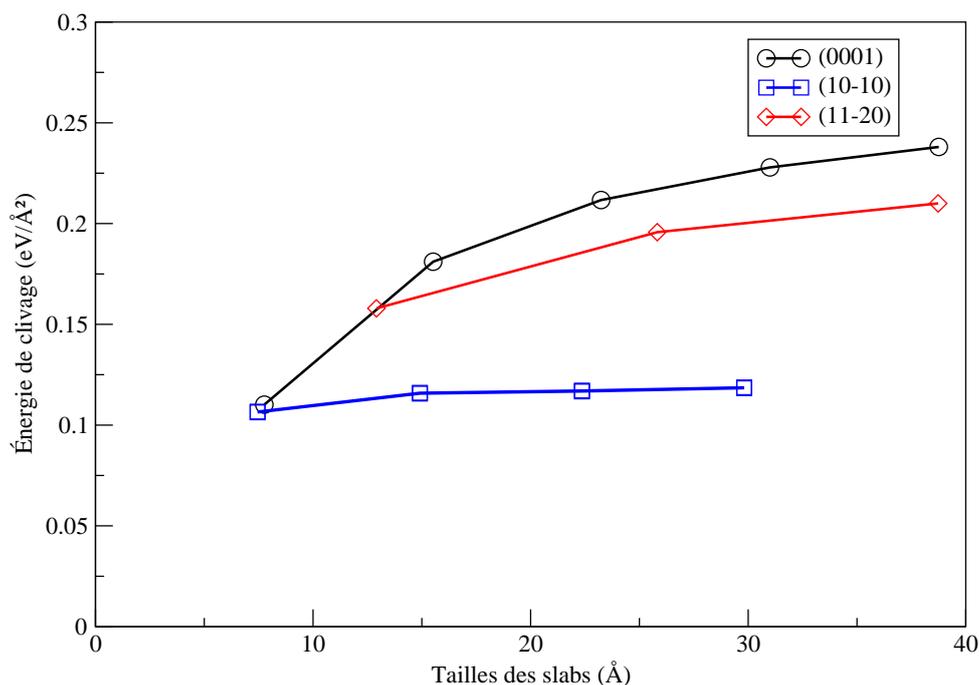


FIGURE 4.15 – Évolution de l'énergie de clivage pour les trois plans de la structure hexagonale WO_3

Nous avons réuni dans la même figure 4.15 les énergies de clivage obtenus pour la structure hexagonale WO_3 . Nous constatons que, contrairement à la structure monoclinique, il n'y a pas de divergence similaire. Comparé aux autres plans, le plan $(10\bar{1}0)$ ne diverge pas avec une énergie de clivage de l'ordre de $0.1 \text{ eV}/\text{Å}^2$; l'énergie est la plus faible quelque soit l'épaisseur du slab. Pour les plans $(10\bar{1}0)$ et (0001) , nous ne pouvons donner un ordre énergétique vue les divergences constatées. La divergence la plus forte est obtenue pour le plan (0001) (nous avons pris la courbe avec l'énergie de clivage la plus faible parmi les tailles de vide choisi (figure 4.5)). Si on prend une épaisseur de l'ordre de 30 Å , nous pouvons noter que les énergies de clivage des plans du WO_3 hexagonale sont de plus en plus grandes dans l'ordre suivant : $(10\bar{1}0) < (11\bar{2}0) < (0001)$.

Conclusions L'analyse à partir de la classification de Tasker répond à nos attentes. Nous savons que chaque type de surface possède une signature énergétique permettant de mettre en évidence la présence de la polarité. Nous savons qu'une surface de type 1 et de type 2 possède une énergie qui ne diverge pas comme dans le cas du plan $(10\bar{1}0)$ de la structure hexagonale. Une surface de type 3 possède une énergie qui diverge ce qui est le cas de tous les autres plans étudiés bien qu'il existe une difficulté de l'analyse due à la limitation numérique qui s'impose mais aussi au comportement de l'énergie elle-même. Dans certains cas, il n'est pas facile de savoir si une valeur limite existe pour l'énergie de clivage. Il faut souligner l'importance de prendre une taille de slab maximale dans la limite des moyens numériques. On peut néanmoins conclure que seule la surface $(10\bar{1}0)$ de la structure hexagonale est non polaire. Toutes les autres surfaces sont polaires et donc instables. Nous considérons maintenant des reconstructions qui compensent la polarité et qui rendent ces slabs symétriques, ce qui permettra de calculer non seulement l'énergie de clivage mais aussi l'énergie de surface.

4.3.3 Surfaces reconstruites

Dans ce travail, nous utilisons pour calculer les énergies de surface la reconstruction. Cela permet de créer des surfaces symétriques à partir desquelles un calcul est possible avec le respect de la stœchiométrie. Deux contraintes majeures s'imposent à nous : d'un côté, respecter la stœchiométrie et, de l'autre, obtenir un plan symétrique. Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2, différentes reconstructions sont possibles comme présenté sur la figure 4.6. Après cette opération de reconstruction puis optimisation, nous allons analyser les évolutions énergétiques et les différentes distorsions qui se produisent pour que chaque atome à la surface trouve sa position à l'équilibre. Nous allons commencer par la structure monoclinique pour ensuite nous intéresser à la structure hexagonale.

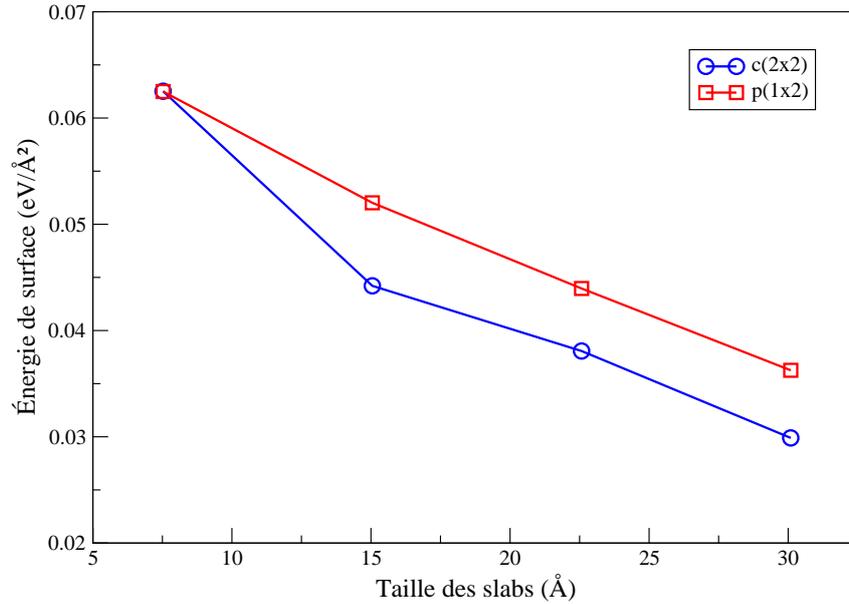
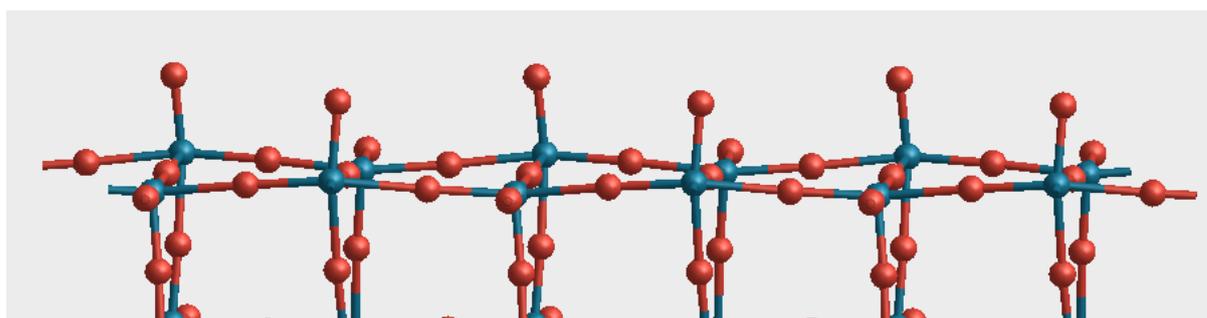


FIGURE 4.16 – Évolution de l'énergie de surface pour les deux reconstructions inéquivalentes du plan (010) de la structure monoclinique WO_3

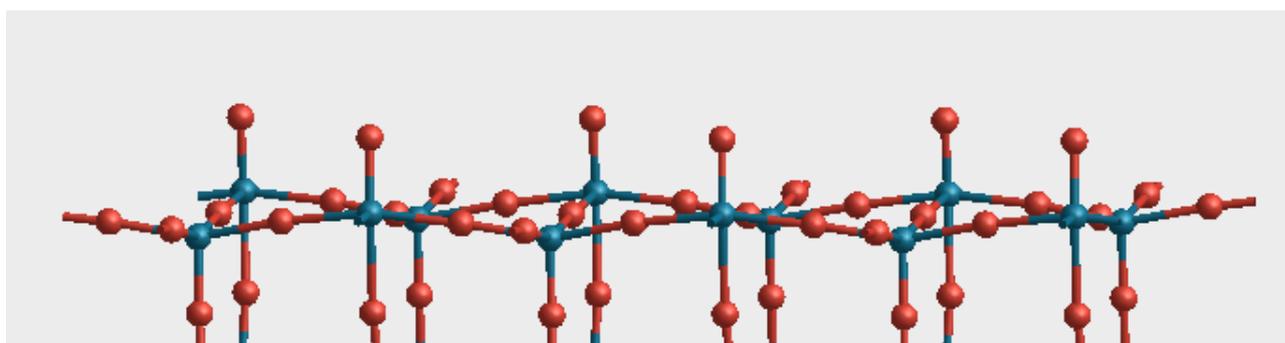
Structure monoclinique La structure monoclinique possède des surfaces de type 3 selon la classification de Tasker. Il est donc nécessaire d'introduire des reconstructions de surface avec déplacements d'atomes pour compenser la polarité. Pour la famille de plans $\{100\}$, nous avons choisi le plan (001).

Pour la terminaison O_2 , il faut enlever la moitié des atomes d'oxygène et les ajouter de l'autre côté du slab. En tenant compte de la symétrie carré de (001), il y a deux configurations inéquivalentes : $c(2 \times 2)$ et $p(1 \times 2)$ (figures 4.17a et 4.18a respectivement). La figure 4.16 montre l'énergie de surfaces en fonction de la taille des slabs pour ces deux reconstructions. Il est évident que l'énergie de surface ne diverge pas et que ces surfaces reconstruites sont donc stables. En considérant le slab le plus grand car le plus représentatif, les valeurs de l'énergie de surface de $0.036 \text{ eV}/\text{Å}^2$ et de $0.030 \text{ eV}/\text{Å}^2$ pour les reconstructions $p(1 \times 2)$ et $c(2 \times 2)$ respectivement. De plus, dans les deux cas, comme on peut le voir après optimisation sur les figures 4.17b et 4.18b, on remarque que les déplacements des oxygènes plans sont négligeables mais que les déplacements des oxygènes vers le haut dans le plan adjacent et des tungstènes vers le bas induisent des ondulations comme distorsions structurales. Nous avons un nouvel assemblage sous forme pyramidale

à base carré oxygènes avec un tungstène (au centre du carré) qui se déplace vers l'intérieur de la pyramide. Nous obtenons pour le tungstène une nouvelle coordination de cinq oxygènes. Il y a encore la présence des octaèdres à la surface. Il faut aussi remarquer que la reconstruction $c(2 \times 2)$ est plus stable, au vue de nos calculs de l'énergie de surface que la reconstruction $p(1 \times 2)$. Ceci est en accord avec des résultats expérimentaux où la reconstruction $c(2 \times 2)$ a été observée [50].

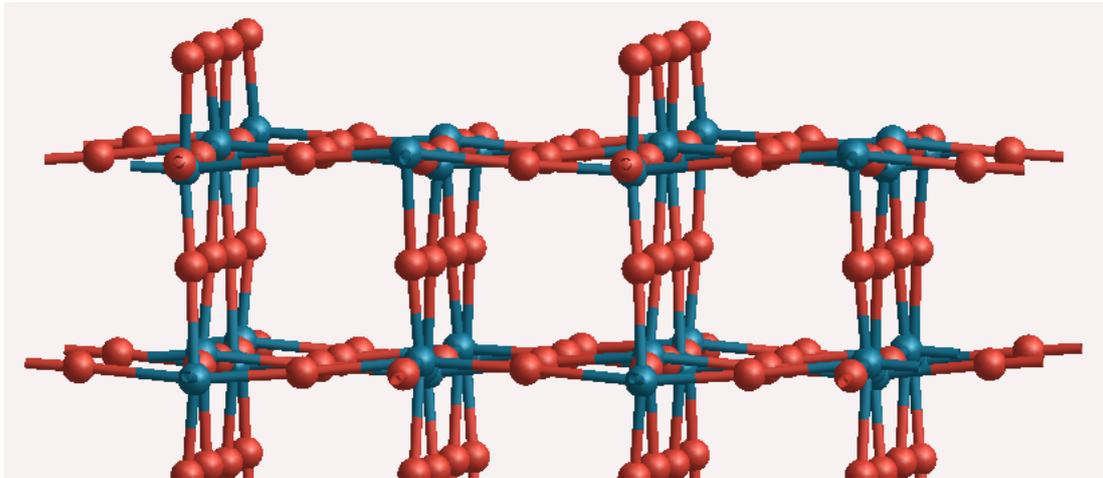


(a) non optimisé

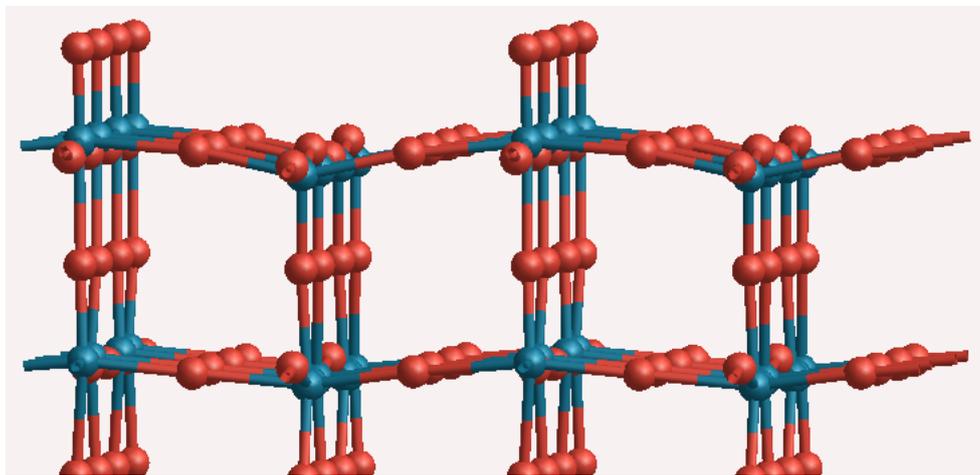


(b) optimisé

FIGURE 4.17 – $c(2 \times 2)$ -(010) monoclinique WO_3



(a) non optimisé



(b) non optimisé

FIGURE 4.18 – $p(1 \times 2)$ -(010) monoclinique WO_3

Nous nous intéressons également à l'évolution de l'énergie de surface et à l'optimisation du plan crystallographique (110) parmi la famille de plan $\{110\}$. L'évolution des énergies de clivage étant les mêmes, nous n'avons pas besoin d'utiliser les autres plans en vertu de la symétrie cubique. Malgré les configurations possibles, nous avons pris un seul exemple impliquant la symétrie pour réaliser notre étude. Il est montré sur la figure 4.19 que l'énergie de surface augmente avec la taille des slabs mais avec des différences énergétiques entre chaque slab consécutif assez faibles. Si on considère que le slab le plus grand est le plus représentatif, l'énergie de surface est de l'ordre de à $0.052 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Les positions des atomes sont présentées dans les figures 4.20a et 4.20b avant et après optimisation. Les

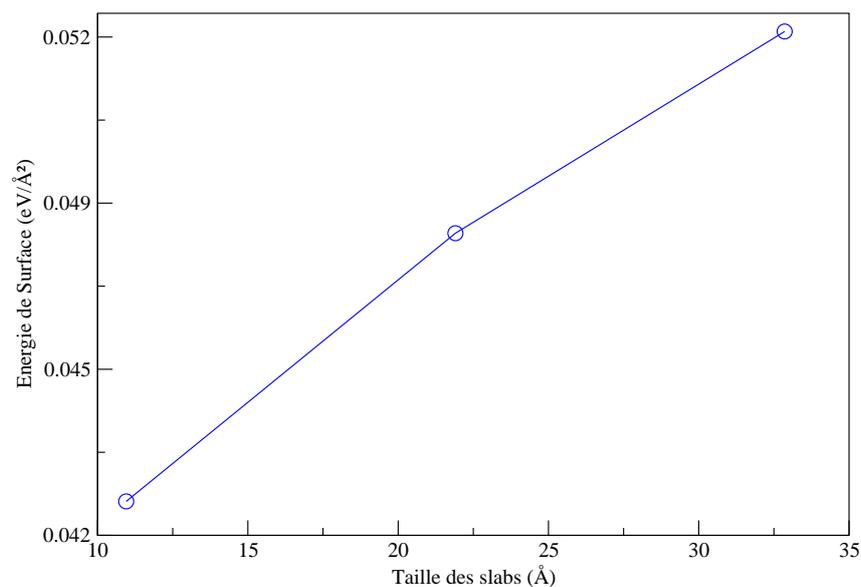
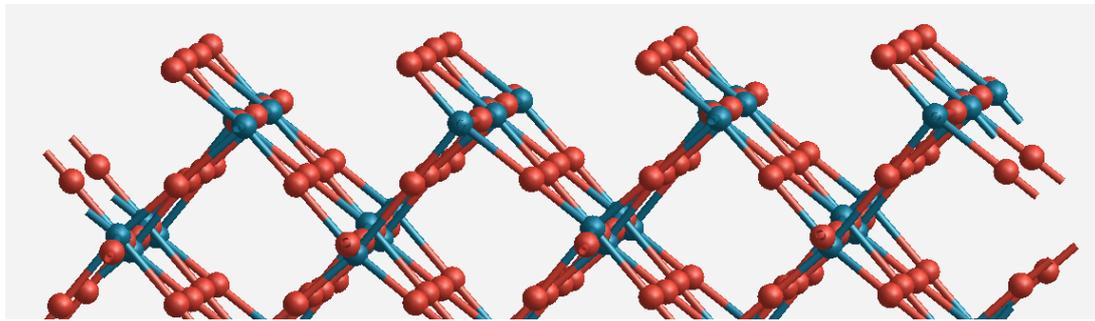
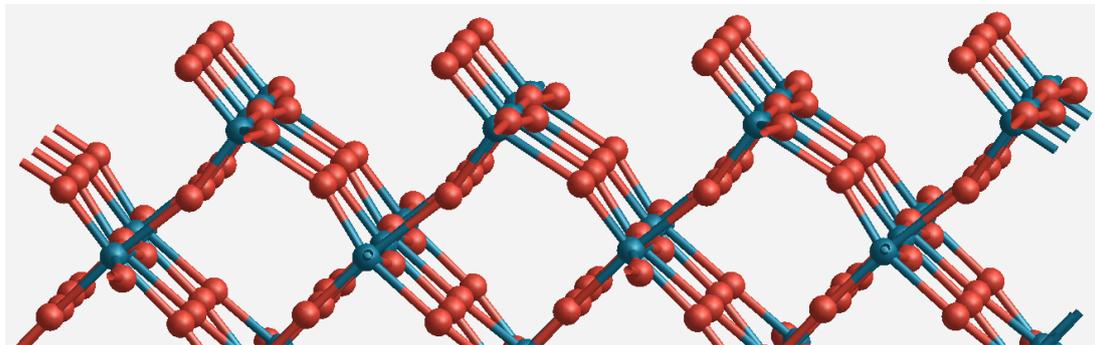


FIGURE 4.19 – Évolution de l'énergie de surface pour le plan (110) reconstruit de la structure monoclinique WO_3

oxygènes appartenant au plan adjacent se déplacent légèrement vers l'extérieur alors que le tungstène se déplace vers l'intérieur. Nous obtenons alors une géométrie pyramidale à base carré oxygène avec un tungstène au centre qui se déplace vers l'intérieur de la pyramide similaire au cas (001). On constate que les déplacements des atomes tendent à remettre le cation (ici le tungstène) dans une position plus symétrique centrale par rapport à ces cinq oxygènes, ce qui est attendu pour des forces électrostatiques.



(a) non optimisé



(b) optimisé

FIGURE 4.20 – $p(1 \times 1)$ -(110) monoclinique WO_3

Pour le plan $(\bar{1}11)$, l'énergie de surface (figure 4.21), obtenue pour le plus grand slab, est de $0.11 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ pour une épaisseur de slab de 20\AA . Cette énergie de surface est la plus grande parmi les plans de la structure monoclinique WO_3 . Les positions des atomes sont présentées dans les figures 4.22a et 4.22b avant et après optimisation. Nous constatons que les tungstènes à la surface sont entourés par quatre oxygènes voisins formant une pyramide à base triangulaire oxygène contrairement aux autres plans. Par rapport au volume, le tungstène a perdu deux oxygènes voisins. Comme précédemment, on constate le même comportement pour le déplacement des tungstènes et des oxygènes. On peut supposer que le nombre d'oxygène entourant le tungstène joue un rôle dans la valeur de l'énergie puisque d'un plan à un autre, le tungstène perd des oxygènes voisins. En effet, plus le tungstène perd des oxygènes voisins, plus l'énergie de surface augmente. Dans l'ordre croissant, en conclusion, les énergies de surfaces augmentent dans l'ordre des plans atomiques de WO_3 monoclinique suivant : $(010) < (110) < (\bar{1}11)$.

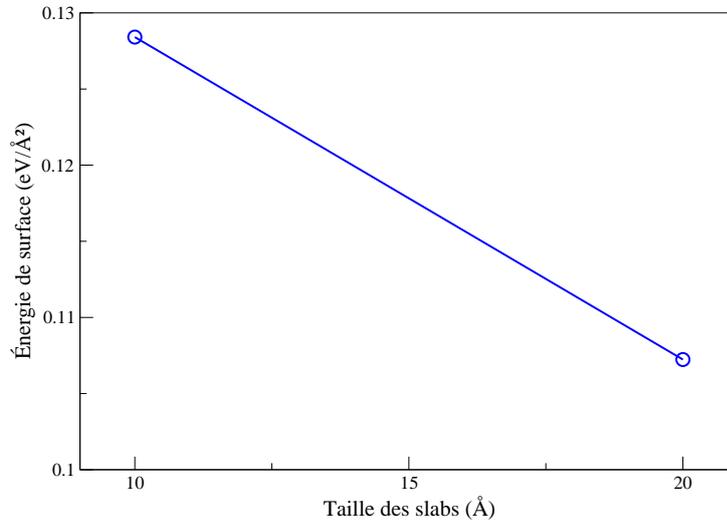
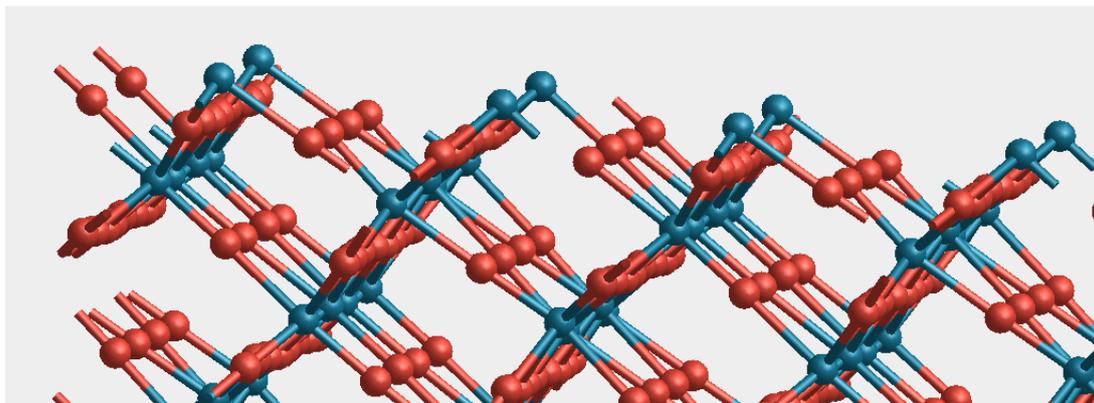
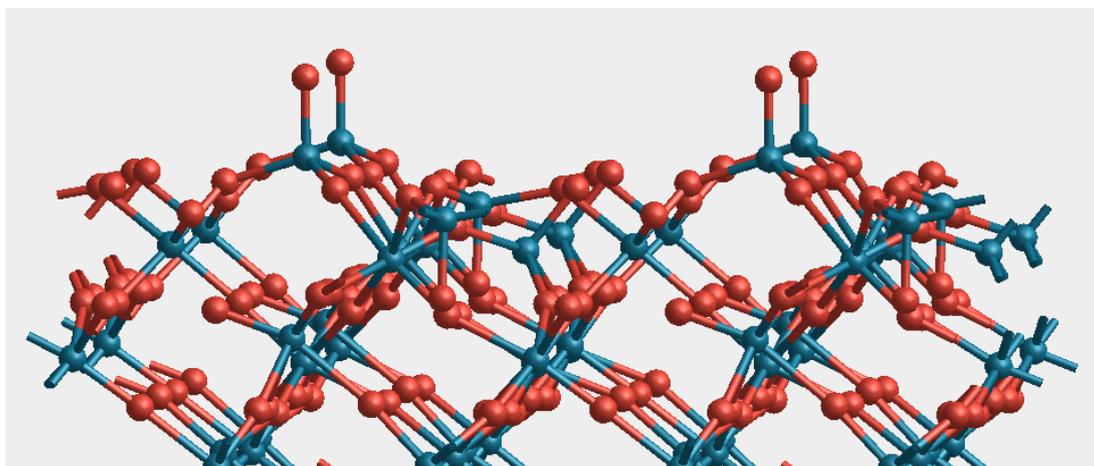


FIGURE 4.21 – Évolution de l'énergie de surface pour le plan $(\bar{1}11)$ de la structure monoclinique WO_3

La structure hexagonale Nous considérons les trois orientations inéquivalentes : $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ et (0001) de type 1 et 2 pour la première et de type 3 pour les dernières. Nous avons constaté des comportements différents des énergies de clivage (paragraphe 4.3.2), convergence pour la première et divergence pour les deux autres, en accord avec le caractère polaire de ces surfaces. Maintenant, nous voulons évaluer leurs énergies de surface après reconstruction. Nous commençons par la direction crystallographique $(10\bar{1}0)$. Après analyse des plans atomiques, nous sommes arrivés à la conclusion que cette surface est de type 1 et 2. De type 1, puisqu'on a des plans neutres ; et de type 2, puisqu'on a des plans chargés de stœchiométrie O_4 et W_4O_4 avec une organisation atomique qui permet aux dipôles de s'annuler entre eux. Nous allons utiliser les trois reconstructions présentées sur la figure 4.6 pour déterminer chaque terminaison possible en partant de la structure initiale. La terminaison O_4 représentée sur la figure 4.24a est obtenue ici en supprimant le plan atomique de stœchiométrie W_2O_6 . On utilise une reconstruction par pertes d'atomes. Nous avons construit des plans symétriques avec le respect de la stœchiométrie puisque nous avons supprimé un plan de stœchiométrie W_2O_6 . La terminaison WO_3 représentée sur la figure 4.25a est déterminée en déplaçant dans la terminaison W_2O_6 , un WO_3 sur



(a) non optimisé



(b) optimisé

FIGURE 4.22 – $p(1 \times 1)$ - $(\bar{1}11)$ optimisé monoclinique WO_3

le dernier plan. On utilise une reconstruction par déplacements d'atomes. Nous avons construit des plans symétriques avec le respect de la stœchiométrie puisque nous avons déplacé un plan de stœchiométrie WO_3 . La terminaison W_2O_6 représentée sur la figure 4.26a est obtenue en rajoutant un plan de W_2O_6 . On utilise une reconstruction par gains d'atomes. Nous avons construit des plans symétriques avec le respect de la stœchiométrie puisque nous avons ajouté des atomes au dernier plan de stœchiométrie $2 \times WO_3$.

Maintenant que nous avons construit nos plans crystallographiques, nous les optimisons pour obtenir la position de l'équilibre de chaque atome de la surface. Nous avons représenté sur la figure 4.23 l'évolution de l'énergie de chaque terminaison en fonction de la taille des slabs. Si on prend le slab le plus grand, c'est à dire le plus représentatif, les

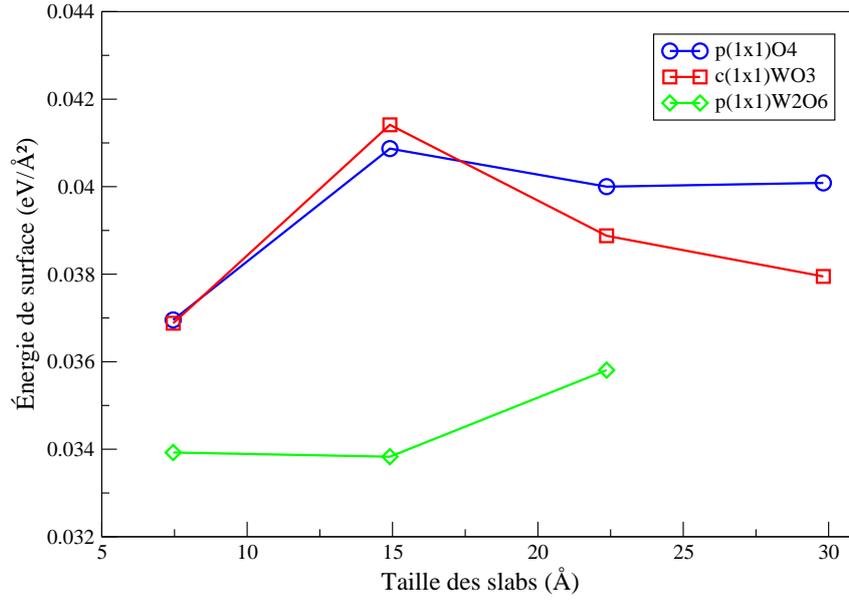


FIGURE 4.23 – Évolution de l'énergie de surface pour les trois reconstructions pour le plan $(10 \bar{1}0)$ de la structure hexagonale WO_3

énergies de surfaces sont de $0.036 \text{ eV}/\text{Å}^2$ pour la terminaison W_2O_6 , de $0.038 \text{ eV}/\text{Å}^2$ pour la terminaison WO_3 et de $0.04 \text{ eV}/\text{Å}^2$ pour la terminaison O_4 . On a ainsi une différence entre chaque terminaison de l'ordre de $0.002 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Si on prend l'énergie de surface de la terminaison W_2O_6 égale à $0.036 \text{ eV}/\text{Å}^2$ on obtient une énergie de clivage de $0.072 \text{ eV}/\text{Å}^2$. On constate que la reconstruction a fait nettement baisser cette énergie de la valeur d'environ $0.12 \text{ eV}/\text{Å}$ obtenue sans reconstruction. De plus, on sait que dans la structure non reconstruite, on a optimisé un plan O_4 et un plan W_2O_6 . Or la somme de leurs énergies de surface est égale à $0.076 \text{ eV}/\text{Å}^2$, inférieure à l'énergie de clivage obtenue avec une différence de l'ordre $0.042 \text{ eV}/\text{Å}^2$. On peut se demander ce qui est à l'origine de cette différence de l'énergie. La réponse se trouve dans la relaxation des atomes à la surface pour la terminaison W_2O_6 . Dans le cas de la structure reconstruite avec une terminaison W_2O_6 , la reconstruction a permis de baisser l'énergie de clivage et donc l'énergie de surface.

Nous allons observer de plus près les relaxations obtenues après optimisation comme représenté sur les figures 4.24b, 4.25b et 4.26b. Nous commençons avec la terminaison O_4 c'est à dire les figures 4.24a et 4.24b. Dans la direction cristallographique, chaque oxygène plan voit sa position changée de 0.5 à 1 Å environ. De plus, la reconstruction introduit une

nouvelle coordination atomique à la surface. En effet, les tungstènes dans le plan adjacent ont cinq oxygènes voisins contrairement aux six oxygènes formés dans l'octaèdre.

Pour la terminaison WO_3 , nous observons entre les figures 4.25a et 4.25b surtout un déplacement du tungstène et de l'oxygène alignés dans la direction (0001). On voit bien que le tungstène cherche à être entouré par un maximum d'oxygènes, soit cinq oxygènes pour former une structure pyramidale à base carrée.

Pour la terminaison W_2O_6 , la relaxation est visible quand on observe la différence entre les figures 4.26a et 4.26b. À la surface non relaxée (figure 4.26a), quand on regarde les tungstènes, on voit que les tungstènes d'un côté comme de l'autre, sont entourés par six oxygènes voisins, et le tungstène au milieu est entouré quatre oxygènes voisins. Nous voyons, suite à la relaxation, que chaque tungstène est entouré par cinq oxygènes. Nous pouvons dire que, de nouveau, nous constatons que le tungstène s'entoure par un maximum d'oxygène pour former une structure pyramidale et que le tungstène se déplace vers l'intérieur de chaque pyramide. Sur la surface relaxée, on compte trois pyramides. Deux pyramides sont dirigées vers l'intérieur de la structure et il y a une pyramide dirigée vers l'extérieur. Sur la surface relaxée, on compte trois pyramides. Deux pyramides sont dirigées vers l'intérieur de la structure et il y a une pyramide dirigées vers l'extérieur.

Nous remarquons que les deux dernières terminaisons relaxées forment une structure pyramidale à base carré avec le tungstène légèrement déplacé vers le haut par rapport au plan carré oxygène.

Nous allons maintenant nous intéresser aux plans cristallographiques $(11\bar{2}0)$. Il y a deux terminaisons possibles pour cette surface. En effet, nous avons indiqué plus haut que dans cette direction, la surface est de type 3 mais qu'elle a une disposition à être de type 2 puisqu'il y a dans la structure des dipôles qui s'annulent entre eux. Ceci s'avérera important car grâce à cela, nous pouvons utiliser les reconstructions qui vont permettre d'obtenir des plans symétriques permettant de contrecarrer la polarité. La première terminaison sera construite par déplacements d'atomes. Nous avons deux plans extérieurs de stœchiométries W_2O_2 et O_2 . Il suffit de déplacer un tungstène et un oxygène pour construire des plans symétriques de stœchiométrie WO et de faire s'annuler la polarité due à ces deux plans extérieurs. Ainsi, la reconstruction permet d'annuler la polarité et de plus de former deux plans symétriques de stœchiométrie WO comme montré sur la figure 4.30a. Pour la deuxième terminaison possible, O_2 , nous utilisons une reconstruction par pertes

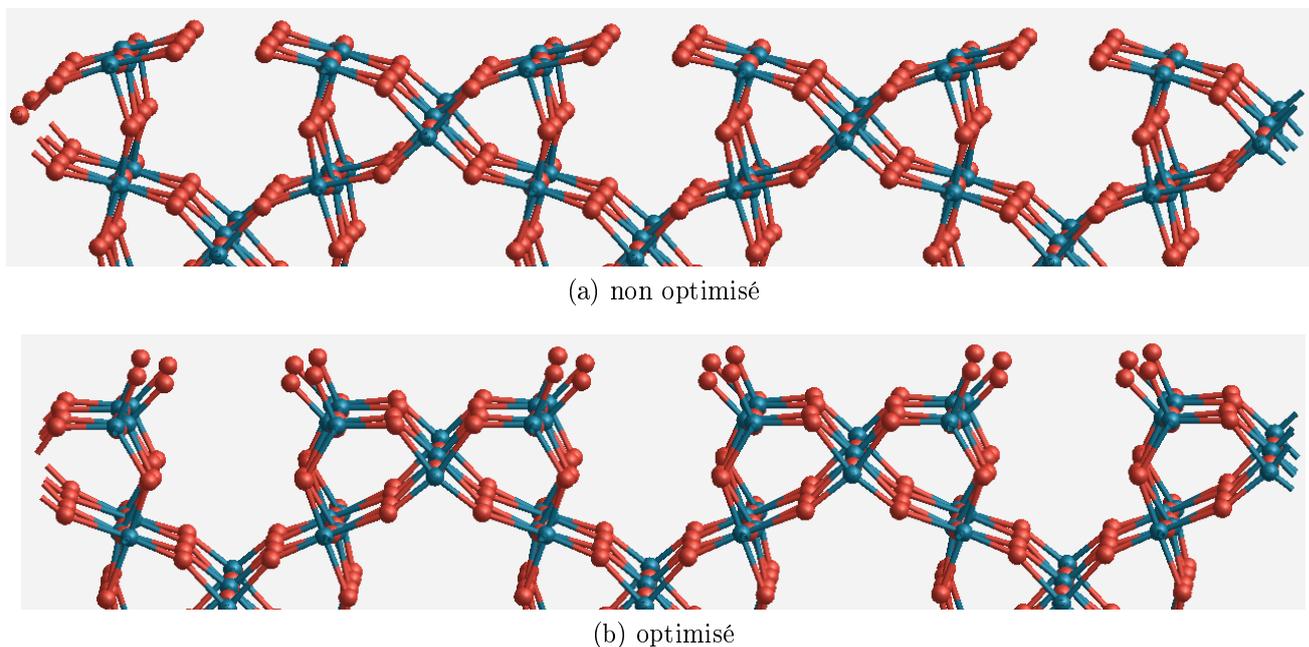


FIGURE 4.24 – $p(1 \times 1)O_4-(10\bar{1}0)$ hexagonale WO_3

d'atomes à partir de la structure initiale. En effet, il suffit de supprimer les atomes en respectant la bonne stoechiométrie WO_3 . Pour le plan W_2O_2 et son plan adjacent O_4 , nous supprimons W_2O_4 . Il suffit de supprimer deux oxygènes dans l'autre plan extérieur de la structure initiale de stoechiométrie O_4 . Ainsi, nous avons pu supprimer deux tungstènes et six oxygènes en appliquant la symétrie pour chaque plan à travers cette reconstruction.

Ici, nous avons utilisé deux reconstructions qui nous ont permis d'obtenir deux plans symétriques que nous avons optimisés. Les énergies de surface calculées sont présentées sur la figure 4.27. La terminaison O_2 a une énergie de surface de l'ordre de $0.02 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Quant à la terminaison WO , on remarque que l'énergie de surface par slab décroît et se stabilise entre les deux derniers slabs. La moyenne des énergies de ces derniers est de l'ordre de $0.05 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Les énergies de surface de ces deux terminaisons présentent une différence de l'ordre $0.03 \text{ eV}/\text{Å}^2$. De plus, dans le cas de la terminaison WO , on obtient pour la surface optimisée un tungstène et un oxygène qui se déplacent de façon à obtenir de nouveau une forme pyramidale à base carré oxygènes comme on peut le voir sur la figure 4.30b : le tungstène est alors entouré par cinq oxygènes comme on l'a observé pour les terminaisons WO_3 et W_2O_6 du plan $(10\bar{1}0)$. On peut voir aussi que les tungstènes du plan adjacent

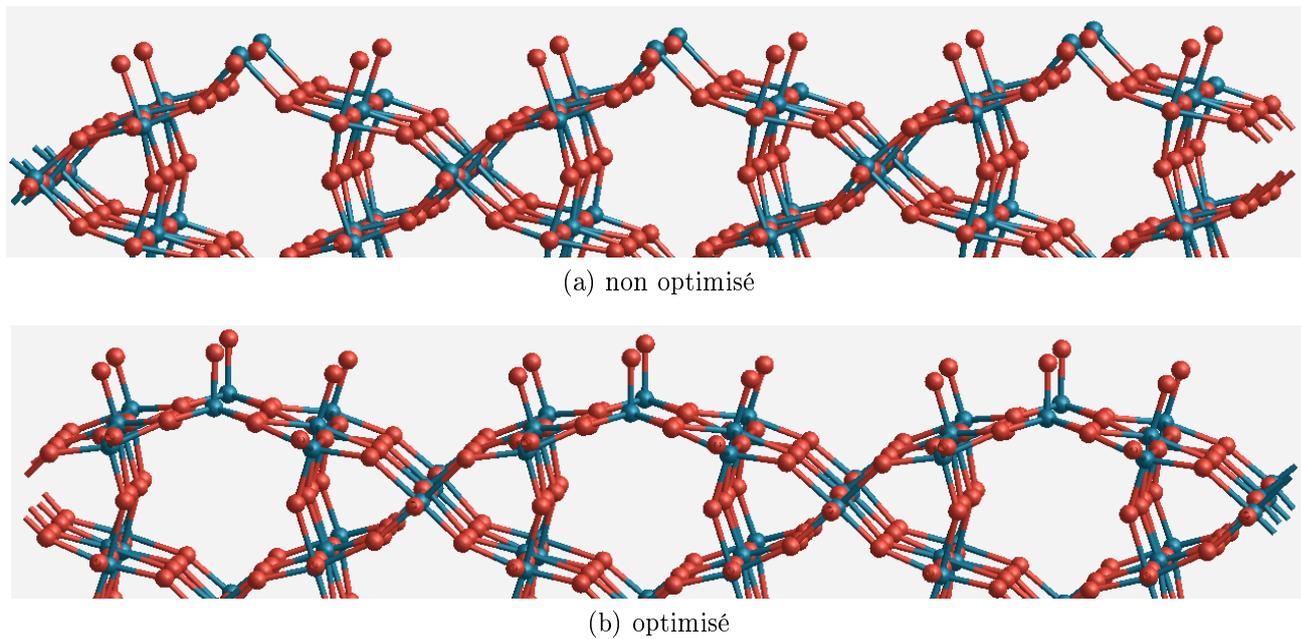
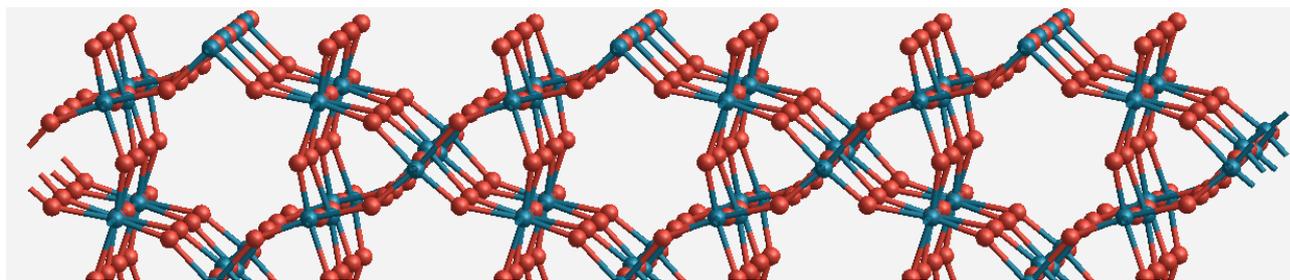
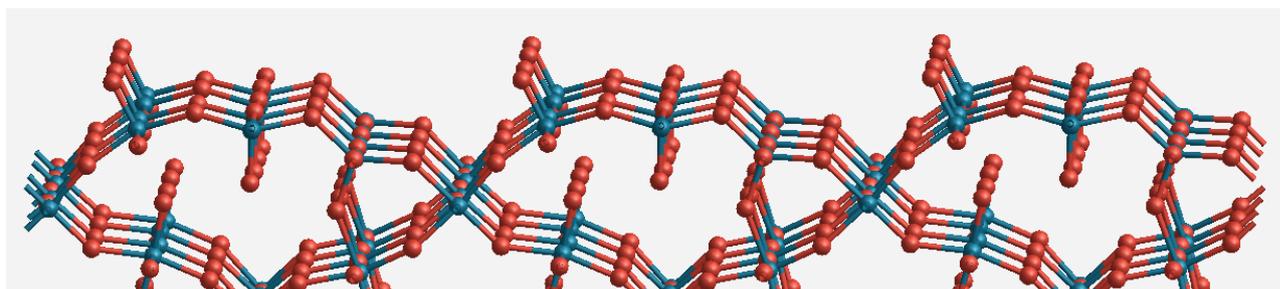


FIGURE 4.25 – $p(1 \times 1)WO_3-(10\bar{1}0)$ hexagonale WO_3

sont aussi entourés par cinq oxygènes formant une pyramide à base carrée oxygènes avec un tungstène se déplaçant vers l'intérieur de la pyramide. Pour la terminaison O_2 optimisée, il n'y a pas de déplacements significatifs ce qui peut être corrélé à la faible valeur de l'énergie de surface.



(a) non optimisé



(b) optimisé

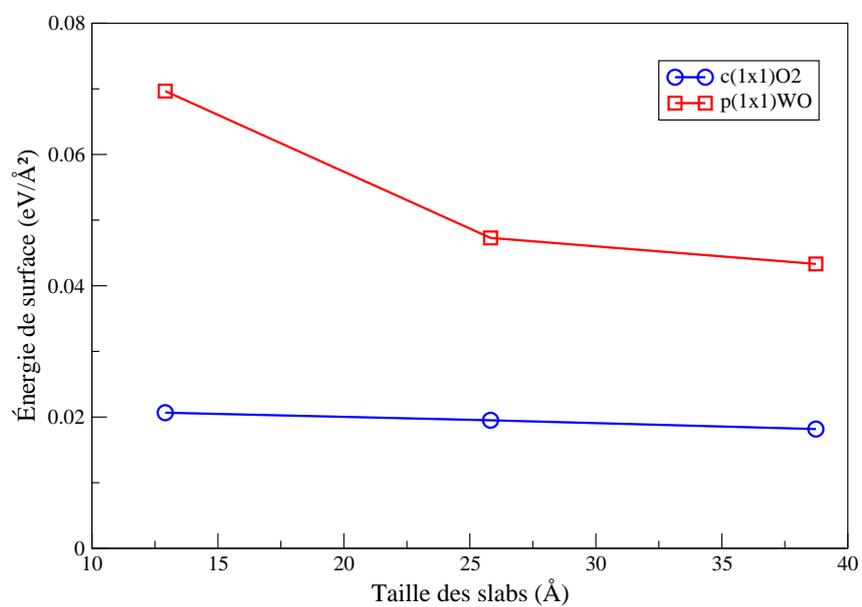


FIGURE 4.27 – Évolution de l'énergie de surface pour les deux reconstructions du plan $(11\bar{2}0)$ de la structure hexagonale WO_3

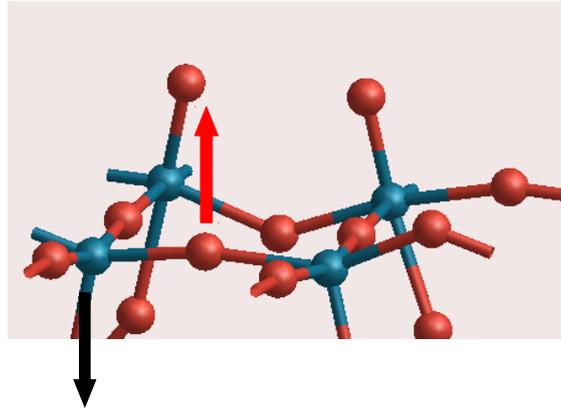
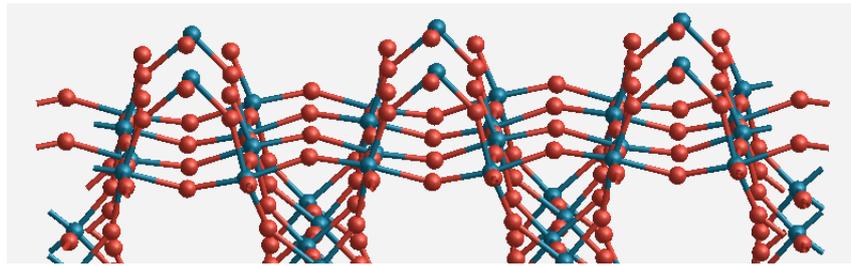
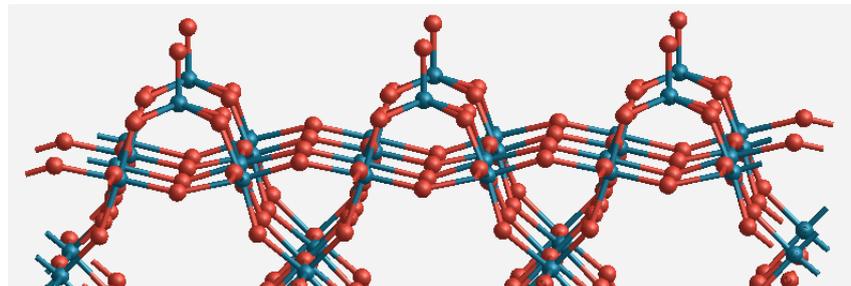


FIGURE 4.28 – Déplacement de l'oxygène (flèche rouge) et du tungtène (flèche noire) lors de l'optimisation dans le cas de la terminaison O_2 du plan $(10\bar{1}0)$ de WO_3 hexagonale

Néanmoins, il faut constater, en regardant de près le plan adjacent, que les oxygènes se déplacent légèrement vers le haut et le tungtène se déplacent vers le bas (figure 4.28). Ceci permet de former entre les tungstènes voisins et les oxygènes qui les entourent dans le plan adjacent encore une fois une forme pyramidale à base carrée ; ce déplacement de l'oxygène permet aux tungstènes de se déplacer vers l'intérieur de la pyramide. Ainsi, entre le plan externe et le plan adjacent, on a deux assemblages : pyramidale à base carré et octaèdre. Les deux plans $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ optimisées présentent ainsi à leur surface une forme pyramidale à base carrée oxygènes avec un tungstène qui se déplace vers l'intérieur de la pyramide.

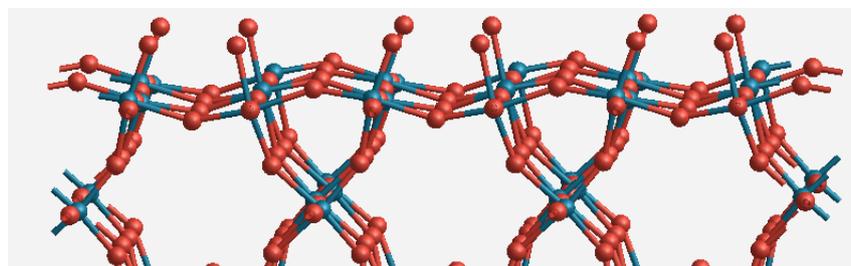


(a) non optimisé

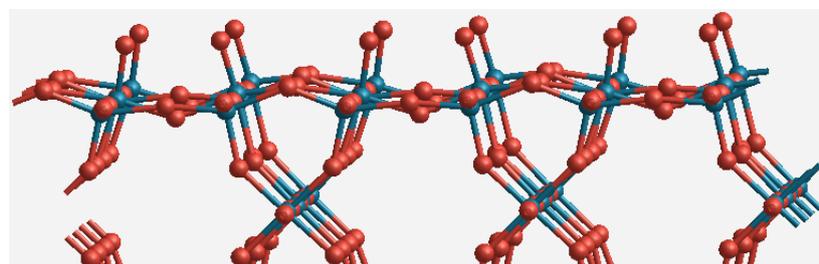


(b) optimisé

FIGURE 4.29 – $p(1 \times 1)WO-(11\bar{2}0)$ hexagonale WO_3



(a) non optimisé



(b) optimisé

FIGURE 4.30 – $p(1 \times 1)O_2-(11\bar{2}0)$ optimisé hexagonale WO_3

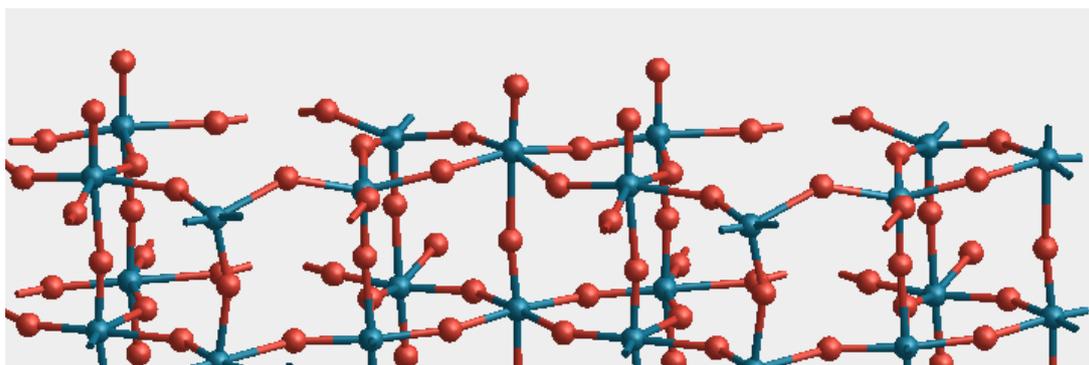


FIGURE 4.31 – $p(1 \times 1)O_3$ -(0001) optimisé hexagonale WO_3

Nous allons maintenant étudier le plan crystallographique (0001). Nous avons montré que l'énergie de clivage diverge et ce, en raison de la polarité : cette surface est de type 3 dans la classification de Tasker. Selon cette direction, on a comme plans atomiques $O_6 / W_6O_{12} / O_6 / W_6O_{12}$. Nous allons utiliser le déplacement d'atomes comme reconstruction pour ainsi contrecarrer la polarité et obtenir des plans symétriques oxygènes. Une remarque importante concerne le nombre de configurations des oxygènes. Pour obtenir une surface symétrique, trois oxygènes sont déplacés. Or, pour placer chaque oxygène, nous avons six positions possibles (soient 20 possibilités). Nous avons choisi une unique configuration pour illustrer la compensation de la polarité à travers la reconstruction. On observe sur la figure 4.31 que là où il manque un oxygène dans le plan adjacent, nous voyons un tungstène se déplacer à l'intérieur de la pyramide à base carrée formée par quatre oxygènes. Mais il n'y pas de déplacements significatifs pour les trois oxygènes plans. D'un point de vue énergétique, nous obtenons une valeur de $0.038 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ (figure 4.32).

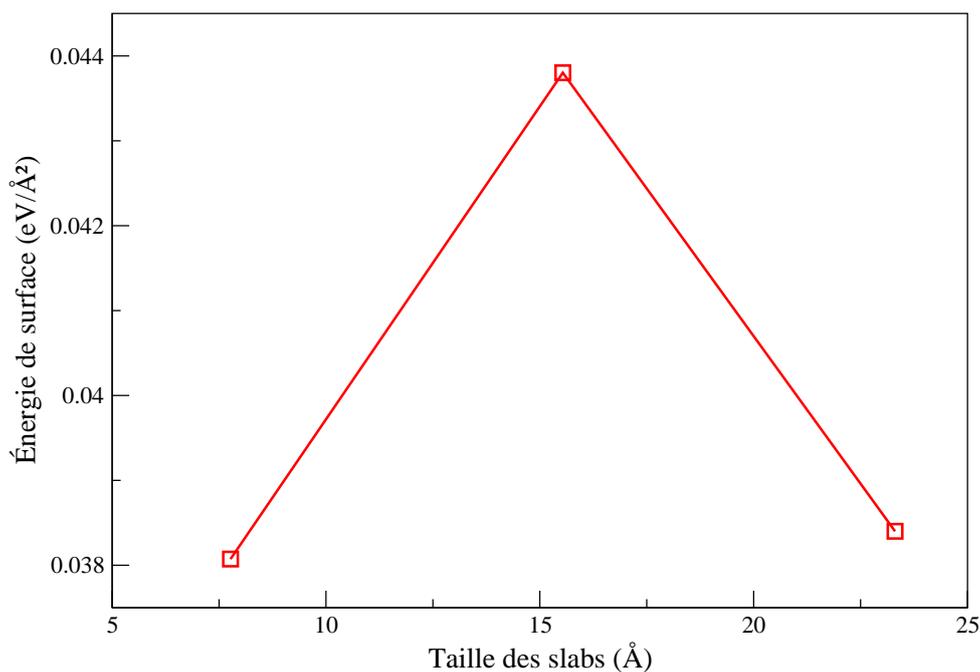


FIGURE 4.32 – Évolution de l'énergie de surface de la structure hexagonale WO_3 avec terminaison reconstruite $p(1 \times 1)O_3-(0001)$

Conclusion Dans la structure hexagonale WO_3 , le plan le plus stable est le plan $(11\bar{2}0)$ de terminaison $c(1 \times 1)-O_2$ avec une énergie de surface égale à $0.02 \text{ eV}/\text{Å}^2$ et pour les autres plans, nous avons des valeurs d'énergie de surface autour de $0.04 \text{ eV}/\text{Å}^2$. De plus, la plupart des reconstructions induisent des ondulations comme distorsions de surface selon les plans et selon les terminaisons et une observation commune peut être proposée. À chaque fois qu'un oxygène est perdu, le tungstène (qui perd une liaison avec l'oxygène du volume) se déplace vers l'intérieur d'une pyramide à base carrée ceci provoquant en parallèle un déplacement de l'oxygène (qui appartient à la base carrée de la pyramide) vers l'extérieur. On remarque que la reconstruction est un mécanisme très efficace de stabilisation de surfaces polaires. En effet, la surface $(10\bar{1}0)$ bien que non polaire est moins stable que la surface polaire $(11\bar{2}0)$ après reconstruction $c(1 \times 1)-O_2$.

4.4 Surfaces calculées de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

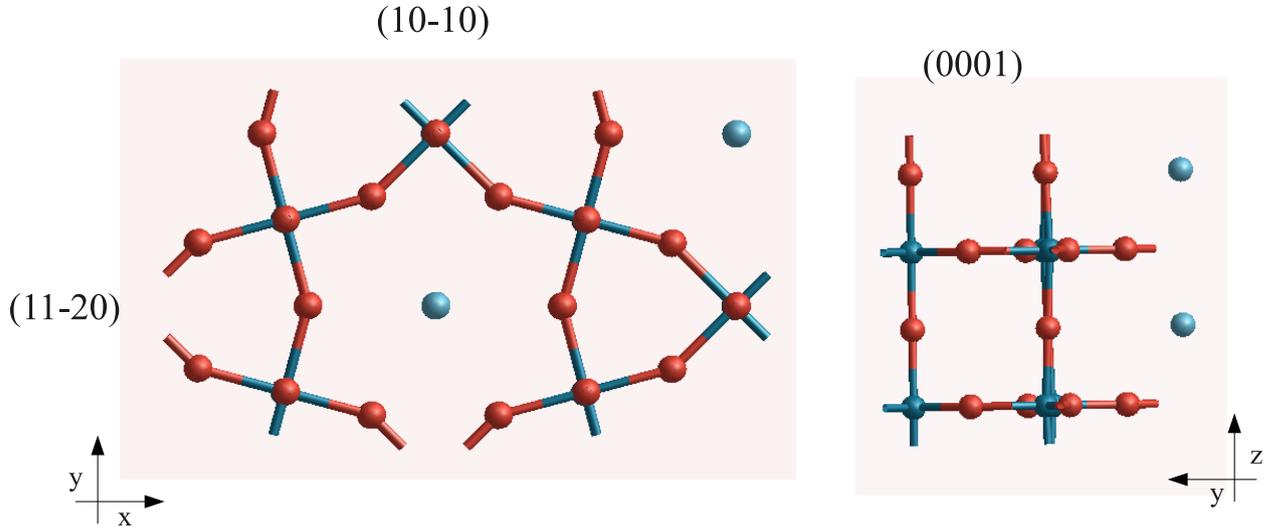


FIGURE 4.33 – Les plans crystallographiques choisis dans la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$: $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$

Dans cette section, nous allons étudier les surfaces de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$ déterminée au chapitre III, section 3.4. Cette structure est la structure hexagonale I dopée au potassium. Nous avons calculé l'énergie de clivage puis l'énergie de surface. Nous avons considéré les mêmes plans que pour la structure hexagonale WO_3 : $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ et (0001) (figure 4.33).

4.4.1 Calcul de l'énergie de clivage

Nous avons étudié l'énergie de clivage pour déterminer la stabilité des surfaces. Nous avons rassemblé les résultats dans la figure 4.34. Nous pouvons remarquer que les deux orientations crystallographiques $(10\bar{1}0)$ et (0001) ont des valeurs de l'énergie de clivage proches autour de $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ alors que le plan $(11\bar{2}0)$ a une énergie de clivage quatre fois plus grande. Nous constatons que pour les orientations crystallographiques $(10\bar{1}0)$ et (0001) , l'énergie de clivage converge en fonction de la taille des slabs vers une valeur proche de $0.1 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Pour l'orientation crystallographique $(11\bar{2}0)$, il y a aussi convergence avec une valeur proche de $0.4 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Nous constatons qu'à la différence des plans sans potassium, les énergies de clivage convergent. Comparons maintenant les énergies de clivage avec et sans potassium. Nous comparerons comme toujours les slabs les plus

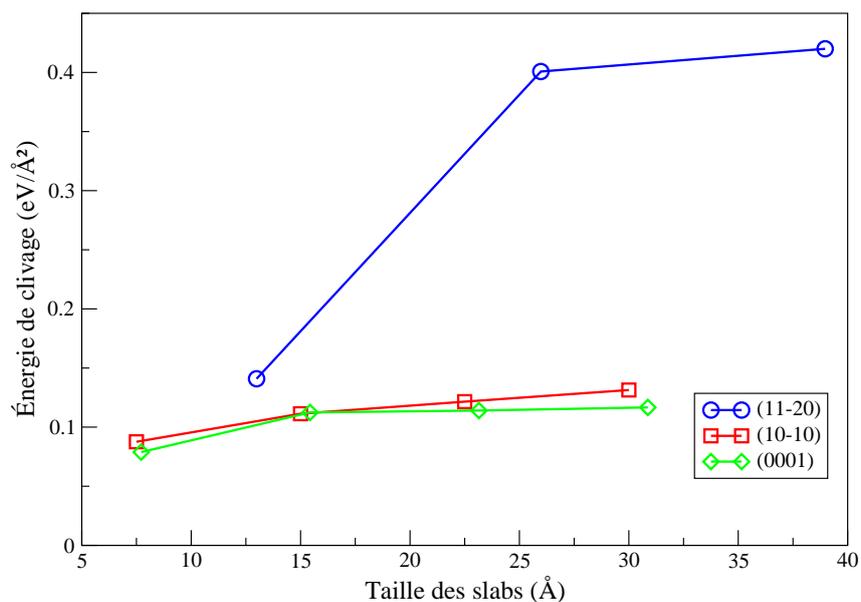


FIGURE 4.34 – Évolution de l'énergie de clivage pour les trois plans de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

grands.

Pour l'orientation crystallographique (0001), on constate que l'énergie de clivage sans le potassium (sachant qu'il y a une divergence énergétique) est le double de l'énergie de clivage avec le potassium. On passe de $0.2 \text{ eV}/\text{Å}^2$ sans potassium environ à $0.1 \text{ eV}/\text{Å}^2$ avec potassium. Pour l'orientation crystallographique $(10\bar{1}0)$, les énergies de clivage avec et sans potassium sont assez proches de l'ordre de $0.1 \text{ eV}/\text{Å}^2$. Pour l'orientation crystallographique $(11\bar{2}0)$, l'énergie de clivage avec le potassium est, comme pour l'orientation (0001), deux fois plus grande que l'énergie sans le potassium. Nous remarquons donc au vue de cette analyse, que la présence du potassium donne des énergies de clivage convergentes, permettant donc la stabilisation des surfaces.

4.4.2 Calcul de l'énergie de surface

La présence du potassium réduit considérablement le nombre de terminaisons par plan. La structure hexagonale WO_3 possède au total six terminaisons (tableau 4.1). La structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$ possède au total trois terminaisons, une par plan (tableau 4.3) respectant la symétrie de chaque plan pour calculer l'énergie de surface (équation

Tableau 4.3 – Les terminaisons inéquivalentes pour chaque plan de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

plan	terminaison
(10 $\bar{1}$ 0)	KWO_3
(11 $\bar{2}$ 0)	KWO
(0001)	KO_3

4.1). Le plan (10 $\bar{1}$ 0) a comme terminaison atomique KWO_3 (figure 4.36a). Le plan (11 $\bar{2}$ 0) a comme terminaison atomique KWO (figure 4.37a). Le plan (0001) a comme terminaison atomique KO_3 (figure 4.38a).

Nous avons réuni dans la figure 4.35 les résultats obtenus pour l'évolution des énergies de surface en fonction de la taille des slabs. Si on considère que les couches les plus grandes sont le plus représentative d'une structure réelle, alors nous avons les énergies de surface par orientation cristallographique dans l'ordre croissant : (0001) < (10 $\bar{1}$ 0) < (11 $\bar{2}$ 0) .

Pour le plan (0001) KO_3 , l'énergie de surface calculée est de l'ordre de 0.05 eV/Å², de 0.075 eV/Å² pour le plan (10 $\bar{1}$ 0) KWO_3 et 0.15 eV/Å² pour le plan (11 $\bar{2}$ 0) KWO . Dans les deux premiers cas, la convergence de l'énergie de surface est évidente alors que pour le troisième cas, la situation est moins claire. Nous allons comparer chacune de ces énergies aux valeurs trouvées sans le potassium. Pour le plan le plus stable, soit le plan (0001) de terminaison KO_3 (figure 4.38b), nous avons choisi la même configuration que pour le plan (0001) de terminaison O_3 d'énergie de surface 0.04 eV/Å² environ. Nous avons une différence d'énergie d'environ 0.01 eV/Å². Nous pouvons associer cette différence à la présence du potassium qui induit une augmentation de l'énergie de surface. Pour le plan intermédiaire (10 $\bar{1}$ 0) de terminaison KWO_3 , nous avons choisi le plan (10 $\bar{1}$ 0) WO_3 , qui a une énergie de surface égale à 0.038 eV/Å² pour le cas sans potassium. Nous avons une énergie de surface qui double avec la présence du potassium. Nous comparons le plan (11 $\bar{2}$ 0) de terminaison KWO aussi au plan (11 $\bar{2}$ 0) WO sans potassium d'énergie de surface égale à 0.02 eV/Å². La différence est alors très importante puisqu'on passe de 0.02 eV/Å² sans le potassium à 0.15 eV/Å² avec le potassium. Nous pouvons conclure que la présence de potassium augmente l'énergie de surface quand on compare les plans avec les mêmes terminaisons. Nous allons maintenant nous intéresser à l'organisation atomique des surfaces obtenus suite à l'optimisation.

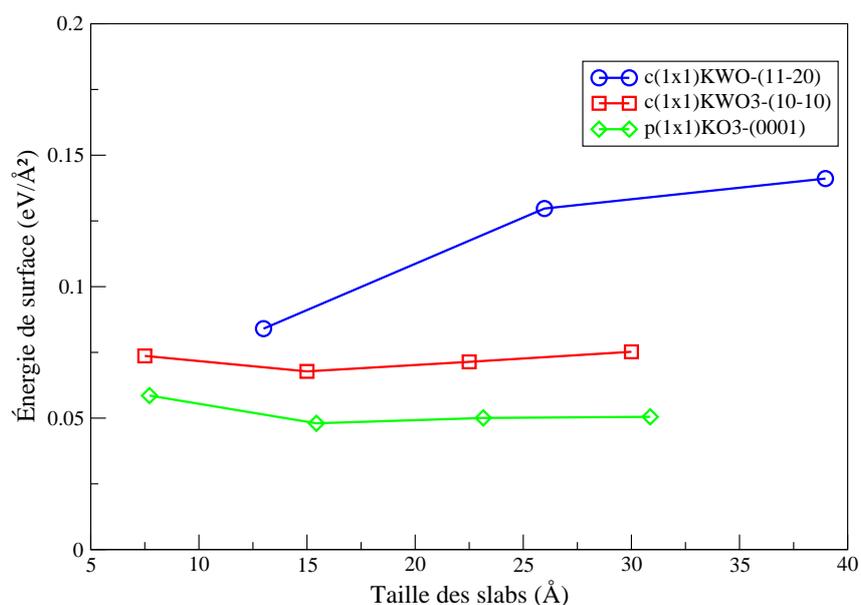
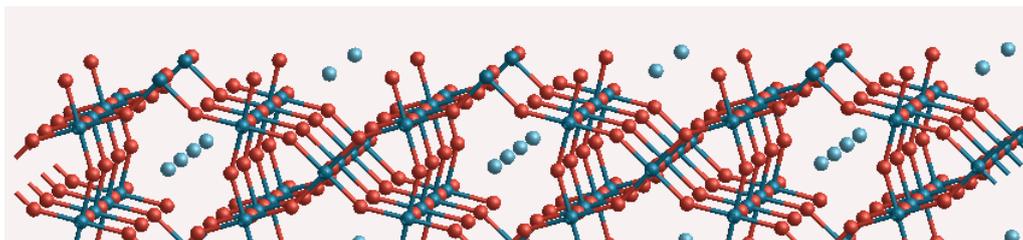
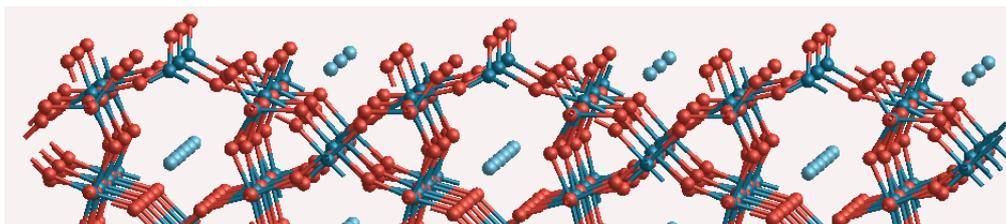


FIGURE 4.35 – Évolution de l'énergie de surface pour les trois plans reconstruits de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

Nous avons réuni dans les figures, 4.36b, 4.37b et 4.38b les différents plans atomiques obtenus après la relaxation. Nous constatons que nous obtenons la même organisation atomique avec un déplacement considérable des atomes de potassium qu'en l'absence de potassium. Nous pouvons conclure que le potassium influence l'énergie de surface mais n'influence pas l'organisation des atomes. Nous obtenons les mêmes reconstructions pour la structure hexagonale WO_3 avec les terminaisons adéquates en y ajoutant le potassium.

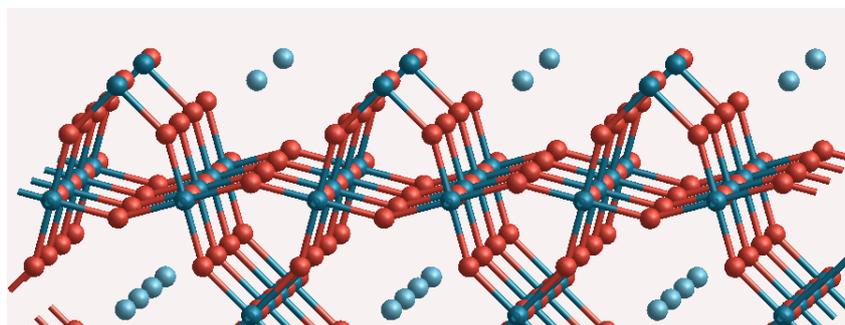


(a) non optimisé

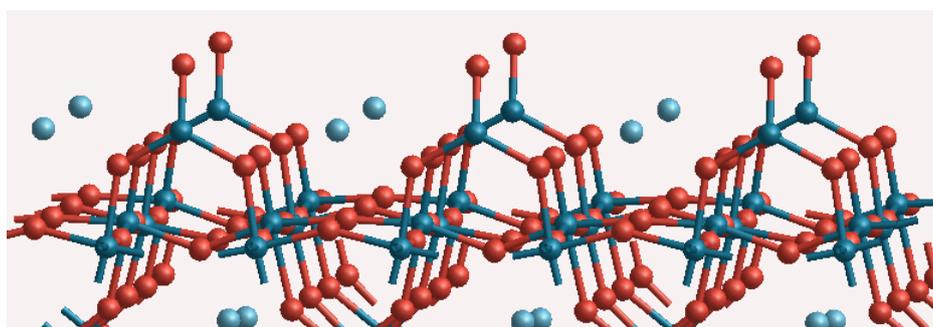


(b) optimisé

FIGURE 4.36 – $p(1 \times 2)KWO_3$ - $(10\bar{1}0)$ hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

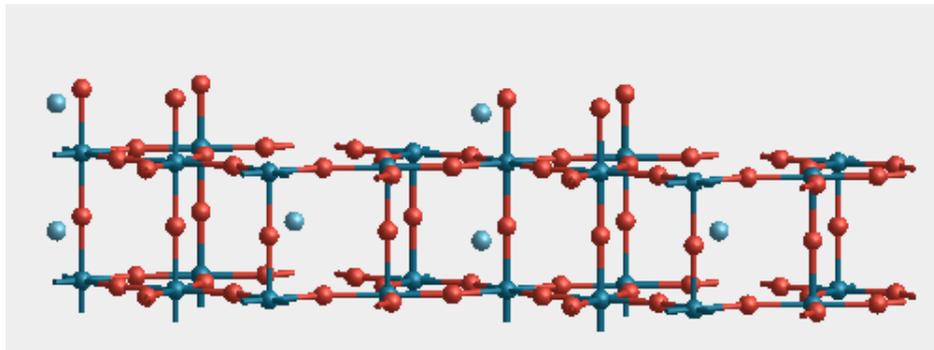


(a) non optimisé

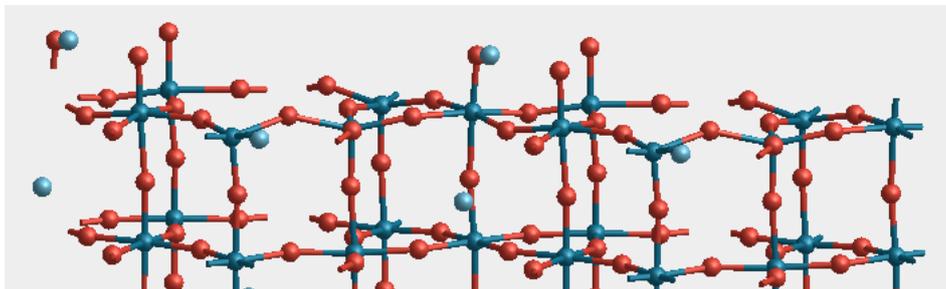


(b) optimisé

FIGURE 4.37 – $p(1 \times 2)KWO$ - $(11\bar{2}0)$ hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$



(a) non optimisé



(b) optimisé

FIGURE 4.38 – $p(1 \times 2)K_2O_3$ -(0001) hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

4.5 Conclusion : Étude comparée des plans des structures monoclinique et hexagonale WO_3 et de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$

Si nous comparons les plans étudiés par terminaison quelque soit les structures WO_3 et $K_{\frac{1}{3}}WO_3$, le plan le plus stable est le plan $c(1 \times 1)O_2-(11\bar{2}0)$ de la structure hexagonale avec une valeur d'énergie proche de $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Vient ensuite le plan $c(2 \times 2)-(010)$ de la structure monoclinique WO_3 avec une valeur d'énergie proche de $0.03 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Puis il y a une diversité de plans de structures WO_3 monoclinique et hexagonale avec des valeurs d'énergies proches de $0.04 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Le plan qui possède la plus grande énergie de surface est le plan $c(1 \times 1)KWO-(11\bar{2}0)$ de la structure hexagonale $K_{\frac{1}{3}}WO_3$ avec une valeur d'énergie proche de $0.15 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Nous constatons que la présence du potassium à la surface augmente l'énergie de surface. Et géométriquement, c'est la forme pyramidale à base carrée oxygène avec le tungstène au centre qui est observée avec et sans potassium. Si nous revenons aux nanobatonnets, nous avons ainsi décrit la structure atomique des différentes surfaces observées : le plan (010) de la structure monoclinique, les plans $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$ de la structure hexagonale WO_3 . La surface $c(2 \times 2)-O_2(010)$ de la structure monoclinique est effectivement le plus stable selon les calculs. Quant au WO_3 hexagonal, la présence de la surface $(11\bar{2}0)$ dans les nanobatonnets, peut se comprendre par le fait que ce plan est la seule surface non polaire. L'autre surface observée $(10\bar{1}0)$ est la plus stable selon le calcul après la reconstruction.

Conclusion

Ce travail a permis de déterminer par le calcul les structures cristallographiques du trioxyde de tungstène les plus stables tant en ce qui concerne le volume que la surface. Il a ainsi été montré que la structure monoclinique WO_3 est la structure de volume la plus stable. De plus, un point important est la mise en évidence du rôle des distorsions dans la stabilité des différentes structures cristallographiques : les structures WO_3 avec distorsions, c'est-à-dire les structures monoclinique et hexagonale II sont plus stables que les structures WO_3 sans distorsions, cubique et hexagonale I.

Le rôle important du potassium sur la stabilisation des structures WO_3 a également été mis en évidence : il a été montré que la structure hexagonale est la structure la plus stable dans un domaine de concentration en potassium allant de 0.03 à 0.4 et que la structure monoclinique se transforme en structure cubique pour des concentrations en potassium supérieures. Ce résultat sur la stabilité de la structure hexagonale en présence de potassium peut être mis en relation avec les résultats expérimentaux obtenus dans l'équipe. En effet les nanobâtonnets qui croissent en épitaxie sur le mica sont majoritairement constitués de trioxyde de tungstène mais du potassium est aussi détecté à la base des objets sur quelques couches atomiques. Pour ces premières couches la structure déterminée par microscopie électronique en transmission est la structure hexagonale, métastable : ce WO_3 particulier est stabilisé sur le mica du fait de la présence de potassium provenant du substrat, en parfait accord avec les résultats de nos calculs.

Dans le chapitre IV ont été étudiées les structures cristallographiques des plans de surface des structures monoclinique et hexagonale WO_3 ainsi que de la structure hexagonale K_xWO_3 . Un résultat intéressant de ce chapitre est que tous les plans cristallographiques étudiés, avec et sans potassium, les structures de surface les plus stables sont organisées de façon pyramidale à base carrée avec les oxygènes comme base, un oxygène au sommet et le tungstène au centre. Il a aussi été montré que les plans les plus stables étaient le

plan de la structure hexagonale $c(1 \times 1)O_2-(11\bar{2}0)$ et celui de la structure monoclinique $c(2 \times 2)O_2-(010)$. Il est cependant difficile de comparer directement les résultats de nos calculs aux résultats expérimentaux sur les nanobâtonnets. En effet, dans ce travail, seules les reconstructions ont été considérées pour la stabilisation des surfaces polaires du trioxyde de tungstène alors que, lors des études expérimentales, d'autres mécanismes doivent intervenir. En effet, dans le cas de la croissance des nanobâtonnets dans les conditions expérimentales choisies, la présence de vapeur d'eau doit jouer un rôle. Les calculs sur les surfaces demanderaient donc des travaux complémentaires pour pouvoir être directement comparés aux résultats expérimentaux et il serait donc important d'étendre ces calculs en considérant une stabilisation par adsorption c'est-à-dire en incluant la présence d'adsorbats hydroxyles sur la surface.

Comme autre perspective de ce travail, il serait intéressant maintenant de continuer l'étude numérique sur les directions privilégiées en étudiant la diffusion du potassium à la surface du mica.

Bibliographie

- [1] M.A. Gondal, M.A. Dastageer, and A. Khalil. Synthesis of nano- WO_3 and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photo-catalysis. *Catalysis Communications*, 11 :214 – 219, 2009.
- [2] J. R. Darwent and A. Mills. Photo-oxidation of water sensitized by WO_3 powder. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 78 :359–367, 1982.
- [3] C.G. Granqvist. Electrochromic tungsten oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60 :201 – 262, 2000.
- [4] C. S. Rout, M. Hegde, and C.N.R. Rao. H_2S sensors based on tungsten oxide nanostructures. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 128 :488 – 493, 2008.
- [5] S. Wang, T. Chou, and C. Liu. Nano-crystalline tungsten oxide NO_2 sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 94 :343 – 351, 2003.
- [6] C. Balázsi, L. Wang, E. O. Zayim, I. M. Szilágyi, K. Sedlacková, J. Pfeifer, A. L. Tóth, and P.-I. Gouma. Nanosize hexagonal tungsten oxide for gas sensing applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 :913 – 917, 2008.
- [7] D. Davazoglou and T. Dritsas. Fabrication and calibration of a gas sensor based on chemically vapor deposited WO_3 films on silicon substrates : Application to H_2 sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 77 :359 – 362, 2001.
- [8] Z. Pintér, Z. Sassi, S. Kornely, Ch. Pion, I.V. Perczel, K. Kovács, R. Bene, J.C. Bureau, and F. Réti. Thermal behaviour of WO_3 and WO_3/TiO_2 materials. *Thin Solid Films*, 391 :243 – 246, 2001.
- [9] H. Shinguu, M.M.H. Bhuiyan, T. Ikegami, and K. Ebihara. Preparation of TiO_2/WO_3 multilayer thin film by PLD method and its catalytic response to visible light. *Thin Solid Films*, 506–507 :111 – 114, 2006.

- [10] X. Xia, R. Jin, Y. He, J.-F. Deng, and H. Li. Surface properties and catalytic behaviors of WO_3/SiO_2 in selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde. *Applied Surface Science*, 165 :255 – 259, 2000.
- [11] L.E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, P. Nelli, L. Sangaletti, and G. Sberveglieri. Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO_2-WO_3 as a novel material with high sensitivity towards NO_2 . *Sensors and Actuators B : Chemical*, 36 :381 – 383, 1996.
- [12] S. Bröer and T. Hammer. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 28 :101 – 111, 2000.
- [13] C. van Schalkwyk, A. Spamer, D.J. Moodley, T. Dube, J. Reynhardt, and J.M. Botha. Application of a WO_3/SiO_2 catalyst in an industrial environment : part I. *Applied Catalysis A : General*, 255 :121 – 131, 2003.
- [14] A. Spamer, T.I. Dube, D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, and J.M. Botha. Application of a WO_3/SiO_2 catalyst in an industrial environment : part II. *Applied Catalysis A : General*, 255 :133 – 142, 2003.
- [15] Ph. Guaino, M. Gillet, R. Delamare, and E. Gillet. Modification of electrical properties of tungsten oxide nanorods using conductive atomic force microscopy. *Surface Science*, 601 :2684 – 2687, 2007.
- [16] S. Bruyere. *Structure et croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène*. These, Université de Bourgogne, 2010.
- [17] M. Gillet, R. Delamare, and E. Gillet. Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods. *Journal of Crystal Growth*, 279 :93 – 99, 2005.
- [18] S. Bruyère, V. Potin, M. Gillet, B. Domenichini, and S. Bourgeois. Evidence of hexagonal WO_3 structure stabilization on mica substrate. *Thin Solid Films*, 517 :6565 – 6568, 2009.
- [19] M. Gillet, K. Masek, V. Potin, S. Bruyère, B. Domenichini, S. Bourgeois, E. Gillet, and V. Matolin. An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for WO_3 nanorods on mica. *Journal of Crystal Growth*, 310 :3318 – 3324, 2008.
- [20] M. L. Schlegel. Cation sorption on the muscovite (001) surface in chloride solutions using high resolution x-ray reflectivity. *Geochimica*, 70 :3549–3565, 2006.

- [21] X. Blase. Les calculs *ab initio* en physique du solide. <http://perso.neel.cnrs.fr/xavier.blase/CalculsAbInitio.pdf>.
- [22] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389 :457–484, 1927.
- [23] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [24] K. Burke. The abc of dft. 2007. <http://dft.uci.edu/node/212>.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [26] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, 1996.
- [27] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, 1999.
- [28] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 29 :429 – 434, 1979.
- [29] J. Oi, A. Kishimoto, T. Kudo, and M. Hiratani. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 96 :13 – 19, 1992.
- [30] E. Salje. The orthorhombic phase of WO_3 . *Acta crystallographica B*, 33 :574–577, 1977.
- [31] P.M. Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 :1305 – 1315, 1995.
- [32] K. Lee, D. Seo, and M. Whangbo. Electronic band structure study of the anomalous electrical and superconducting properties of hexagonal alkali tungsten bronzes A_xWO_3 ($A = K, Rb, Cs$). *Journal of the American Chemical Society*, 119 :4043–4049, 1997.
- [33] M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, and S. Music. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Materials Science and Engineering : B*, 77 :193–201, 2000.

- [34] B. Ingham, S. C. Hendy, S. V. Chong, and J. L. Tallon. Density-functional studies of tungsten trioxide, tungsten bronzes, and related systems. *Phys. Rev. B*, 72 :075109, 2005.
- [35] F. Corà, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow, and C. O. Rodriguez. Transmission metal oxide chemistry : Electronic structure chemistry of WO_3 , ReO_3 and $NaWO_3$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 :3945–3952, 1997.
- [36] I. M. Szilagy, J. Pfeifer, C. Balázs, A. L. Tóth, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, and G. Pokol. Thermal stability of hexagonal tungsten trioxide in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94 :499–505, 2008.
- [37] M. Figlarz, B. Dumont, B. Gerand, and B. Beaudouin. Etude de la transformation de phase WO_3 hexagonal \rightarrow WO_3 monoclinique. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 7 :371–386, 1992.
- [38] A. Magneli. Studies on the hexagonal tungsten bronzes of potassium, rubidium and cesium. *Acta Chemica Scandinavica*, 7 :315–324, 1953.
- [39] M.F. Pye and P.G. Dickens. A structural study of the hexagonal potassium tungsten bronze, $K_{0.26}WO_3$. *Materials Research Bulletin*, 14 :1397 – 1402, 1979.
- [40] D. Schwarzenbach and G. Chapuis. *Cristallographie*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2006.
- [41] F. J. Castro, F. Tonus, J.-L. Bobet, and G. Urretavizcaya. Synthesis of hydrogen tungsten bronzes H_xWO_3 by reactive mechanical milling of hexagonal WO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 495 :537 – 540, 2010.
- [42] A. Hussian, R. Gruehn, and C. H. Ruescher. Crystal growth of alkali metal tungsten bronzes M_xWO_3 (M : K, Rb, Cs) and their optical properties. *ChemInform*, 28, 1997.
- [43] J. Guo, C. Dong, L. Yang, and G. Fu. A green route for microwave synthesis of sodium tungsten bronzes Na_xWO_3 ($0 < x < 1$). *Journal of Solid State Chemistry*, 178 :58 – 63, 2005.
- [44] P. Labbé, M. Goreaud, B. Raveau, and J. C. Monier. Etude comparative des structures M_xWO_3 de type bronze hexagonal. I. Analyse structurale des bronzes de composition $M_{0.30}WO_3$. Stéréochimie des éléments $M = Rb^I, Tl^I$ et In^I . *Acta Crystallographica Section B*, 34 :1433–1438, 1978.

- [45] L. Chen, S. Lam, Q. Zeng, R. Amal, and A. Yu. Effect of cation intercalation on the growth of hexagonal WO_3 nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :11722–11727, 2012.
- [46] C. Noguera. *Physique et chimie des surfaces d'oxydes*. Alèa-Saclay. Eyrolles, 1995.
- [47] J. Goniakowski, F. Finocchi, and C. Noguera. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 71 :016501, 2008.
- [48] C. Noguera. Polar oxide surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :R367, 2000.
- [49] P. W. Tasker. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 12(22) :4977, 1979.
- [50] F.H. Jones, K. Rawlings, J.S. Foord, R.G. Egdell, J.B. Pethica, B.M.R. Wanklyn, S.C. Parker, and P.M. Oliver. An STM study of surface structures on $WO_3(001)$. *Surface Science*, 359 :107 – 121, 1996.
- [51] V.E. Henrich and P.A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1996.
- [52] C. Lambert-Mauriat, V. Oison, L. Saadi, and K. Aguir. Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface. *Surface Science*, 606 :40 – 45, 2012.
- [53] H. Jin, J. Zhu, J. Hu, Y Li, Y. Zhang, X. Huang, K. Ding, and W. Chen. Structural and electronic properties of tungsten trioxides : from cluster to solid surface. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 130 :103–114, 2011.

